UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos

Filipe dos Santos Alves

UTILIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO OBTIDO A PARTIR DE LODO DA INDÚSTRIA DE POLPA CELULÓSICA PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE INDUSTRIAL

Belo Horizonte
2026

Filipe dos Santos Alves

UTILIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO OBTIDO A PARTIR DE LODO DA INDÚSTRIA DE POLPA CELULÓSICA PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE INDUSTRIAL

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de Pesquisa: Caracterização, prevenção e controle da poluição

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Cardoso.

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Coutinho de Paula.

Belo Horizonte
2026

Alves, Filipe dos Santos.
A474u Utilização de carvão ativado obtido a partir de lodo da indústria de polpa celulósica para tratamento de efluente industrial [recurso eletrônico] / Filipe dos Santos Alves. – 2026.
1 recurso online (439 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Marcelo Cardoso.
Coorientador: Eduardo Coutinho de Paula.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Inclui bibliografia.

1. Engenharia sanitária – Teses. 2. Meio ambiente – Teses. 3. Indústria de celulose – Teses. 4. Resíduos industriais – Reaproveitamento – Teses. 5. Lodo – Reaproveitamento – Teses. 6. Carvão ativado – Teses. I. Cardoso, Marcelo. II. Paula, Eduardo Coutinho de. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 628(043)

Ficha catalográfica elaborada pelo bibliotecário Marcio A. A. Gomes CRB/6 2812
Biblioteca Prof. Mário Werneck, Escola de Engenharia da UFMG

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos

FOLHA DE APROVAÇÃO

"Utilização de carvão ativado obtido a partir de lodo da indústria de polpa celulósica para tratamento de efluente industrial"

FILIPE DOS SANTOS ALVES

Tese defendida e aprovada pela banca examinadora constituída pelos Senhores:

Prof. Marcelo Cardoso - Orientador
Prof. Eduardo Coutinho de Paula - Coorientador
Prof. Daniel Bastos de Rezende
Prof. Emerson Adriano Guarda
Profa Daniella Regina Mulinari
Profa Elisandra Scapin

Aprovada pelo Colegiado do PPG SMARH

Versão Final aprovada por

Coordenação do PPG-SMARH

Prof. Marcelo Cardoso (Orientador)

Belo Horizonte, 27 de março de 2026.

Documento assinado eletronicamente por **Emerson Adriano Guarda**, **Usuário Externo**, em 31/03/2026, às 14:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.

Documento assinado eletronicamente por **Daniel Bastos de Rezende**, **Professor do Magistério Superior**, em 31/03/2026, às 16:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.

Documento assinado eletronicamente por **Marcelo Cardoso**, **Professor do Magistério Superior**, em 01/04/2026, às 07:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.

Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Coutinho de Paula**, **Professor do Magistério Superior**, em 01/04/2026, às 09:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.

Documento assinado eletronicamente por **Daniella Regina Mulinari**, **Usuária Externa**, em 06/04/2026, às 13:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.

Documento assinado eletronicamente por **Elisandra Scapin**, **Usuária Externa**, em 08/04/2026, às 14:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.

Documento assinado eletronicamente por **Veber Afonso Figueiredo Costa**, **Subcoordenador(a)**, em 28/04/2026, às 13:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.

A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **5069535** e o código CRC **66B4F762**.

Referência: Processo nº 23072.215509/2026-54 SEI nº 5069535

Dedico ao meu Pai, Antonio Ubiracy; a Minha Mãe, Waldelice; as Minhas Irmãs, Isabela e Ana Clara; e a minha amada Gabriella da Silva Reis. Por todo apoio durante este doutorado

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, por ter me abençoado com força, coragem e serenidade nos momentos mais difíceis, bem como pela saúde e perseverança que me permitiram chegar até aqui.

Aos meus orientadores, professor Marcelo Cardoso (orientador) e professor Eduardo Coutinho (coorientador), registro minha profunda gratidão pelo zelo, pela dedicação e pela paciência ao longo de todo o processo de orientação. Suas contribuições foram essenciais para o amadurecimento científico deste trabalho e para a condução responsável das etapas do projeto de tese.

Agradeço também aos integrantes do grupo de pesquisa, que, ao longo das reuniões e discussões, ofereceram apoio, sugestões e participação ativa, contribuindo de forma significativa para o aprimoramento desta tese. Manifesto, ainda, meu especial agradecimento à Tatiana Condezo, por todo o apoio, disponibilidade e auxílio ao longo do desenvolvimento deste trabalho, com contribuições importantes para o avanço e consolidação das etapas executadas.

Meu agradecimento especial ao Lindomar Matias, pelo suporte contínuo durante a elaboração dos artigos e por viabilizar, com generosidade e compromisso, o acesso à Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI (Itabira), permitindo a realização das análises e da instrumentalização analítica das amostras de lodo e do carvão ativado.

Agradeço ao professor Marcelo Pedroza e a todos os professores e alunos do LARSEN — Laboratório de Inovação em Aproveitamento de Resíduos e Sustentabilidade Energética, do Instituto Federal do Tocantins (IFTO/Palmas), por abrir as portas do laboratório para a síntese do carvão ativado, pelas parcerias estabelecidas, pelas valiosas sugestões de melhoria e pela contribuição na construção, interpretação e discussão dos resultados obtidos.

À empresa Veracel, expresso meu agradecimento por disponibilizar o acesso e fornecer as amostras de lodo, fundamentais para a realização desta pesquisa.

Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão (FAPEMA) pelo apoio financeiro, por meio da bolsa (BD-10515/22), que contribuiu diretamente para a execução deste trabalho. Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA — Campus Carolina), registro meu reconhecimento pelo apoio institucional e pela compreensão ao longo do período de formação doutoral.

Por fim, agradeço aos meus amigos, que compreenderam minhas ausências em diversos momentos. Meus sinceros agradecimentos**.**

Memento vivere. Memento mori.
(Lembre-se de viver. Lembre-se de que és mortal.)
— locuções latinas

RESUMO

A indústria de polpa celulósica gera quantidades expressivas de lodo primário (LP) e lodo secundário (LS), cuja gestão ainda representa um desafio técnico, ambiental e econômico. Esta tese investigou a conversão desses resíduos em carvão ativado e sua aplicação no tratamento de efluente industrial, com ênfase na valorização de resíduos e no fechamento de ciclos materiais. O estudo compreendeu a caracterização dos lodos, a produção dos carvões por pirólise seguida de ativação química com hidróxido de sódio (NaOH), a triagem e a otimização das condições operacionais por delineamento Plackett–Burman (PB) e delineamento composto central rotacional (DCCR), a caracterização físico-química e textural do adsorvente obtido e a avaliação de seu desempenho em ensaios com azul de metileno e com efluente real de fábrica de polpa celulósica. A condição otimizada gerou a amostra LPLS-08, com rendimento de 83,35%, número de iodo de 301,02 mg $I_2 \cdot g^{-1}$ e área superficial específica de 311,11 $m^2 \cdot g^{-1}$. Nos ensaios com efluente industrial coletado no decantador primário de uma estação de tratamento de efluentes com lodos ativados com aeração prolongada, a remoção de cor variou de 64,89 a 92,25%, quanto à remoção de demanda química de oxigênio (DQO) variou de 33,29 a 44,31%. Na modelagem cinética, o modelo de pseudo-segunda ordem foi o mais consistente para cor e permaneceu como o modelo mais seguro para DQO, embora o modelo de Elovich tenha apresentado descrição global ligeiramente superior para essa resposta. A análise por Weber-Morris indicou adsorção em múltiplas etapas, com contribuição conjunta de resistência externa e difusão intrapartícula, sugerindo maior afinidade do material por frações cromóforas e aromáticas do que pela carga orgânica global. Na modelagem de equilíbrio, o melhor ajuste estatístico isolado não coincidiu com o modelo final mais defensável. Embora o modelo de Redlich-Peterson tenha apresentado os melhores indicadores numéricos para cor e DQO, os parâmetros estimados não apresentaram coerência físico-química suficiente para sustentar sua adoção conclusiva. Para a cor, os modelos de Freundlich e Temkin forneceram interpretações mais consistentes, enquanto, para a DQO, Temkin se mostrou o modelo mais defensável. Em conjunto, os resultados demonstram não apenas a viabilidade técnica da conversão de lodos de polpa celulósica em carvão ativado, mas também o potencial estratégico da valorização desses resíduos como solução integrada para a gestão simultânea de resíduos sólidos e o tratamento de efluentes industriais.

Palavras-chave: carvão ativado; lodo industrial; indústria de polpa celulósica; adsorção; cor; DQO; planejamento experimental; economia circular.

ABSTRACT

Pulp mills generate substantial quantities of primary sludge (PS) and secondary sludge (SS), whose management continues to pose technical, environmental, and economic challenges. This thesis investigated the conversion of these residues into activated carbon and its application to industrial effluent treatment, with emphasis on waste valorisation and material-cycle closure. The study encompassed sludge characterisation, production of activated carbons via pyrolysis followed by chemical activation with sodium hydroxide (NaOH), screening and optimisation of operating conditions using the Plackett–Burman design (PB) and the central composite rotatable design (CCRD), physicochemical and textural characterisation of the resulting adsorbent, and evaluation of adsorption performance using methylene blue and real pulp-mill effluent. Under the optimised conditions, sample LPLS-08 achieved a yield of 83.35%, an iodine number of 301.02 mg $I_2 \cdot g^{-1}$, and a BET surface area of 311.11 $m^2 \cdot g^{-1}$. In experiments conducted with industrial effluent collected from the primary clarifier of an extended-aeration activated-sludge treatment plant, colour removal ranged from 64.89 to 92.25%, whilst chemical oxygen demand (COD) removal ranged from 33.29 to 44.31%. Kinetic modelling revealed that the pseudo-second-order model provided the most robust description of colour adsorption and remained the most reliable model for COD, although the Elovich model yielded a marginally superior overall fit for that response. Weber–Morris analysis indicated that adsorption proceeded through multiple stages, with concurrent contributions from external mass-transfer resistance and intraparticle diffusion, suggesting a higher affinity of the adsorbent for chromophoric and aromatic fractions than for the bulk organic load. Equilibrium modelling further demonstrated that the statistically best-fitting model did not necessarily correspond to the most physically defensible choice. Although the Redlich–Peterson model produced the best numerical indicators for both colour and COD, its estimated parameters lacked the physicochemical coherence required to support its conclusive adoption. For colour, the Freundlich and Temkin models offered more consistent mechanistic interpretations, whereas for COD the Temkin model proved most defensible. Collectively, these results establish not only the technical feasibility of converting pulp-mill sludge into activated carbon, but also its strategic valorisation potential as an integrated solution for simultaneous waste management and industrial effluent treatment.

Keywords: activated carbon; industrial sludge; pulp and paper industry; adsorption; color; COD; experimental design; circular economy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática das principais etapas do processo Kraft. ...38
Figura 2 – Rota de tratamento de efluente em uma indústria de polpa celulósica. ...42
Figura 3 – Estação de tratamento de efluentes da indústria de polpa celulósica. 47
Figura 4 – Análise imediata do lodo primário obtido em diferentes fábricas de polpa celulósica.....50
Figura 5 – Fatores que influenciam a distribuição de produtos na pirólise. 63
Figura 6 – Fluxograma da digestão anaeróbia do lodo. 70
Figura 7 – Modelos de isotermas de adsorção.....77
Figura 8 – Modelos cinéticos de adsorção. 90
Figura 9 – Modelo conceitual de biorrefinaria integrada para valorização do lodo da indústria de polpa celulósica. 92
Figura 10 – Fluxograma metodológico da tese. 99
Figura 11 – Difratômetro Rigaku SmartLab utilizado nas análises de difração de raios X. 101
Figura 12 – Analisador termogravimétrico Shimadzu DTG-60. 102
Figura 13 – Equipamento Tescan VEGA3 para microscopia eletrônica de varredura. 106
Figura 14 – Representação esquemática do reator de pirólise. 107
Figura 15 – Analisador de porosidade Nova 2000e. 115
Figura 16 – Mesa orbital para experimentos de adsorção. 116
Figura 17 – Espectros FTIR de lodo primário (verde) e secundário (azul) da indústria de polpa celulósica. 125
Figura 18 – Difratogramas de raios X de amostras de: (a) lodo primário e (b) lodo secundário. 129
Figura 19 – Micrografias SEM em ampliações de 1000x, 500x e 250x de: a) lodo primário e b) lodo secundário. 131
Figura 20 – Espectros EDS de: a) lodo primário e b) lodo secundário. 134
Figura 21 – Curvas TGA (vermelho) e DTG (azul) sob atmosfera de 80% N_2 e 20% O_2: a) lodo primário e b) lodo secundário. 136
Figura 22 – Diagrama de Pareto para o rendimento (PBy_1) do LP ao nível de 10% de significância. 147

Figura 23 – Diagrama de Pareto para o número de iodo (PBy_2) do LP ao nível de 10% de significância. 150
Figura 24 – Diagrama de Pareto para área superficial específica (PBy_3) do LP ao nível de 10% de significância. 152
Figura 25 – Diagrama de Pareto para o rendimento (PBy1) do LS ao nível de 10% de significância. 156
Figura 26 – Diagrama de Pareto para o número de iodo (PBy_2) do LS ao nível de 10% de significância. 158
Figura 27 – Diagrama de Pareto para área superficial específica (PBy_3) do LS ao nível de 10% de significância. 160
Figura 28 – Diagrama de Pareto para o rendimento (y_1) do DCCR ao nível de 10% de significância. 165
Figura 29 – Superfície e contornos: a) de y_1 em função de x_1 e x_2 (x_3 = 0); b) y_1 em função de x_1 e x_3 (x_2 = 0) e c) y_1 em função de x_2 e x_3 (x_1 = 0). 168
Figura 30 – Diagnósticos dos resíduos do modelo de y_1 170
Figura 31 – Diagrama de Pareto para o número de iodo (y_2) do DCCR ao nível de 10% de significância. 172
Figura 32 – Superfície e contornos: a) de y_2 em função de x_1 e x_2 (x_3 = 0); b) y_2 em função de x_1 e x_3 (x_2 = 0) e c) y_2 em função de x_2 e x_3 (x_1 = 0) 175
Figura 33 – Diagnósticos dos resíduos do modelo de y_2 177
Figura 34 – Diagrama de Pareto para área superficial específica (S_{BET}, y_3) do DCCR ao nível de 10% de significância. 179
Figura 35 – Superfície e contornos: a) de y_3 em função de x_1 e x_2 (x_3 = 0); b) y_3 em função de x_1 e x_3 (x_2 = 0) e c) y_3 em função de x_2 e x_3 (x_1 = 0) 182
Figura 36 – Diagnósticos dos resíduos do modelo de y_3 183
Figura 37 – Perfil de desejabilidade da amostra LPLS-08. 187
Figura 38 – Espectros FTIR das amostras (LP-01 a LP-11) obtidas pelo PB. 190
Figura 39 – Micrografias SEM-BSE das amostras de carvão ativado obtidas conforme o delineamento Plackett-Burman (LP-01 a LP-11). Condições de aquisição: tensão de aceleração de 20,0 kV, distância de trabalho de 5,0 mm, ampliação de 1000x, barra de escala de 50 µm, detector BSE. 194
Figura 40 – Difratogramas de raios X dos carvões ativados de lodo primário (LP-01 a LP-11) obtidos pelo delineamento Plackett-Burman. 197

Figura 41 – Curvas TG e DTG dos carvões ativados de lodo primário obtidos pelo delineamento Plackett-Burman: a) LP-01; b) LP-02; c) LP-03; d) LP-04; e) LP-05; f) LP-06; g) LP-07; h) LP-08; i) LP-09; j) LP-10; l) LP-11. 202
Figura 42 – Espectros FTIR das amostras de carvão ativado de lodo secundário (LS-01 a LS-11) obtidos pelo delineamento Plackett-Burman. 213
Figura 43 – Micrografias SEM-BSE das amostras de carvão ativado de lodo secundário (LS-01 a LS-11) obtidas pelo delineamento Plackett-Burman. 215
Figura 44 – Difratogramas de raios X dos carvões ativados de lodo secundário (LS-01 a LS-11) obtidos pelo delineamento Plackett-Burman. 218
Figura 45 – Curvas TG e DTG do carvão sem ativação de lodo secundário (LSC_#1) e dos carvões ativados obtidos pelo delineamento Plackett-Burman: a) LSC_#1; b) LS-01; c) LS-02; d) LS-03; e) LS-04; f) LS-05; g) LS-06; h) LS-07; i) LS-08; j) LS-09; l) LS-10; m) LS-11. 221
Figura 46 – Determinação do pH_{pcz} de LPLS-08: a) $pH_{inicial}$ *vs* pH_{final} e b) ΔpH *vs* pH_{final}. 231
Figura 47 – Espectros FTIR das amostras de carvão ativado (LPLS-01 a LPLS-17) obtidas pelo DCCR. 234
Figura 48 – Mapa de calor por correlação de Pearson dos espectros FTIR das amostras de carvão ativado (LPLS-01 a LPLS-17) obtidas pelo DCCR. 235
Figura 49 – Micrografias em modo BSE das amostras de carvão ativado LPLS-01 a LPLS-17. Condições de aquisição: ampliação 5000x e barra de escala de 10 μm. 239
Figura 50 – Difratogramas de raios X das amostras de carvão ativado (LPLS-01 a LPLS-17) obtidas pelo DCCR. 245
Figura 51 – Curvas de TG e DTG das amostras LPLS-01 a LPLS-17. 249
Figura 52 – Box-plot da remoção percentual de cor e DQO em função do pH. 264
Figura 53 – Box-plot da capacidade específica no equilíbrio (q_e) para cor e DQO em função do pH. 266
Figura 54 – Efeito da massa de carvão na remoção (%) de cor e DQO. 271
Figura 55 – Box-plot da capacidade específica (q_e) para cor e DQO em função da massa de carvão. 273
Figura 56 – Box-plot da remoção de cor ao longo do tempo. 276
Figura 57 – Box-plot da remoção de DQO ao longo do tempo 278
Figura 58 – Box-plot da capacidade adsortiva (q_t) para cor ao longo do tempo. 280
Figura 59 – Box-plot da capacidade adsortiva (q_t) para DQO ao longo do tempo. .281

Figura 60 – Ajuste não linear PFO, PSO e Elovich aos dados experimentais de q_t em função do tempo para a adsorção de cor e DQO. 284
Figura 61 – Modelo de Weber-Morris e indicadores de ajuste para cada fase. 290
Figura 62 – Modelo de Henry não linear (NL) para cor. 294
Figura 63 – Modelo de Henry não linear (NL) para DQO. 296
Figura 64 – Modelo de Langmuir não linear (NL) para cor. 298
Figura 65 – Modelo de Langmuir não linear (NL) para DQO. 301
Figura 66 – Modelo de Freundlich não linear (NL) para cor. 303
Figura 67 – Modelo de Freundlich não linear (NL) para DQO. 305
Figura 68 – Modelo de Sips não linear (NL) para cor. 307
Figura 69 – Modelo de Sips não linear (NL) para DQO 309
Figura 70 – Modelo de Redlich-Peterson não linear (NL) para cor. 311
Figura 71 – Modelo de Redlich-Peterson não linear (NL) para DQO. 313
Figura 72 – Modelo de Fritz-Schlunder não linear (NL) para cor 315
Figura 73 – Modelo de Fritz-Schlunder não linear (NL) para DQO. 316
Figura 74 – Modelo de Toth não linear (NL) para cor 318
Figura 75 – Modelo de Toth não linear (NL) para DQO. 319
Figura 76 – Modelo de Temkin não linear (NL) para cor. 321
Figura 77 – Modelo de Temkin não linear (NL) para DQO. 322
Figura 78 – Modelo de Jovanovic não linear (NL) para cor. 324
Figura 79 – Modelo de Jovanovic não linear (NL) para DQO. 325

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais destinos dos resíduos provenientes da indústria de papel e polpa celulósica.....42
Tabela 2 – Características químicas gerais de um efluente proveniente de fábrica de polpa celulósica.....44
Tabela 3 – Caracterização de um lodo industrial proveniente de uma fábrica de polpa celulósica por polpação Kraft. 48
Tabela 4 – Análise elementar de diferentes lodos da indústria de polpa celulósica..48
Tabela 5 – Teores de celulose, hemicelulose e lignina dos diferentes lodos da indústria de polpa celulósica.....49
Tabela 6 – Características do lodo primário em diferentes formatos de fábricas do setor de polpa celulósica.....52
Tabela 7 – Composição do lodo secundário de acordo com a literatura.....56
Tabela 8 – Principais tipos de pirólise.....62
Tabela 9 – Comparação de vantagens, desvantagens e aplicações dos principais reatores de pirólise.....65
Tabela 10 – Síntese temática da revisão de literatura. 93
Tabela 11 – Delineamento Plackett–Burman para produção de carvão ativado.....109
Tabela 12 – Delineamento Composto Central Rotacional para produção de carvão ativado.....110
Tabela 13 – Síntese do delineamento metodológico: etapas experimentais, técnicas analíticas e variáveis-resposta. 122
Tabela 14 – Características físico-químicas do lodo primário de uma fábrica de polpa celulósica.....123
Tabela 15 – Principais bandas FTIR e atribuições para lodos primário e secundário. 127
Tabela 16 – Parâmetros de combustão do lodo da indústria de polpa celulósica sob atmosfera de 80% N_2 e 20% O_2.....139
Tabela 17 – Parâmetros cinéticos de decomposição térmica dos diferentes tipos de lodo da indústria de polpa celulósica.....141
Tabela 18 – Parâmetros termodinâmicos dos diferentes tipos de lodo da indústria de polpa celulósica.....142

Tabela 19 – Fatores e níveis avaliados no delineamento PB do LP. 145
Tabela 20 – Delineamento Plackett–Burman para produção do carvão ativado (LP): valores reais (níveis codificados). 146
Tabela 21 – Efeitos estimados para o rendimento (PBy_1) do LP ao nível de 10% de significância. 147
Tabela 22 – Efeitos estimados para o número de iodo (PBy_2) do LP ao nível de 10% de significância. 149
Tabela 23 – Efeitos estimados para área superficial específica (PBy_3) do LP ao nível de 10% de significância. 151
Tabela 24 – Delineamento Plackett–Burman (PB) para produção de carvão ativado do lodo secundário (LS) com os valores reais seguidos dos níveis codificados (entre parênteses). 155
Tabela 25 – Análise dos efeitos principais dos fatores sobre o rendimento de massa (y1) das amostras LS. 156
Tabela 26 – Análise dos efeitos principais dos fatores sobre o número de iodo (PBy_2) das amostras LS. 157
Tabela 27 – Análise dos efeitos principais dos fatores sobre o S_{BET} das amostras LS. 159
Tabela 28 – Valores reais e codificados dos fatores do DCCR. 163
Tabela 29 – Planejamento experimental do DCCR com os valores reais e codificados dos fatores e as respostas experimentais. 164
Tabela 30 – Coeficientes de regressão do rendimento de massa (y_1) do DCCR. 166
Tabela 31 – ANOVA para o modelo de regressão do rendimento (y_1). 167
Tabela 32 – Comparação predito versus observado (três pontos centrais) referentes ao rendimento (y_1). 171
Tabela 33 – Coeficientes de regressão do número de iodo (y_2) do DCCR. 172
Tabela 34 – ANOVA para o modelo de regressão do número de iodo (y_2). 174
Tabela 35 – Comparação predito versus observado (três pontos centrais) referentes ao número de iodo (y_2). 178
Tabela 36 – Coeficientes de regressão do S_{BET} (y_3) do DCCR. 179
Tabela 37 – ANOVA para o modelo de regressão do S_{BET} (y_3). 181
Tabela 38 – Comparação preditos *versus* observados referentes ao S_{BET} (y_3). 184
Tabela 39 – Análise imediata do carvão sem ativação de lodo primário (LPC_#1). 188

Tabela 40 – Principais bandas FTIR e atribuições dos carvões ativados de lodo primário (LP-01 a LP-11). 192
Tabela 41 – Composição elementar das amostras de carvão ativado de lodo primário (LP-01 a LP-11) obtidos pelo delineamento Plackett-Burman. 196
Tabela 42 – Principais picos de difração (2θ), fases cristalinas atribuídas e ocorrência nas amostras LP-01 a LP-11. 199
Tabela 43 – Índice de cristalinidade (CrI) das amostras de carvão ativado LP-01 a LP-11. 200
Tabela 44 – Parâmetros de combustão das amostras de carvão ativado de lodo primário (LP-01 a LP-11). 205
Tabela 45 – Parâmetros cinéticos e termodinâmicos de decomposição térmica das amostras de carvão ativado de lodo primário obtidos pelo delineamento Plackett-Burman (LP-01 a LP-11). 209
Tabela 46 – Análise imediata do lodo secundário e de seu respectivo biocarvão... 211
Tabela 47 – Composição elementar das amostras de carvão ativado de lodo secundário (LS-01 a LS-11) obtidos pelo delineamento Plackett-Burman. 217
Tabela 48 – Índice de cristalinidade das amostras de carvão ativado de lodo secundário (LS-01 a LS-11) obtidos pelo delineamento Plackett-Burman. 220
Tabela 49 – Parâmetros de combustão das amostras de carvão ativado de lodo secundário (LSC_#1 e LS-01 a LS-11). 224
Tabela 50 – Parâmetros cinéticos e termodinâmicos de decomposição térmica das amostras de carvão ativado de lodo secundário obtidos pelo delineamento Plackett-Burman. 227
Tabela 51 – Principais bandas FTIR e atribuições para o carvão ativado otimizado LPLS. 237
Tabela 52 – Composição elementar por EDS das amostras LPLS-01 a LPLS-17. . 243
Tabela 53 – Implicações funcionais das amostras LPLS analisadas pelo MEV/EDS. 244
Tabela 54 – Índice de cristalinidade das amostras LPLS. 247
Tabela 55 – Parâmetros de combustão para as amostras de carvão ativado LPLS. 252
Tabela 56 – Parâmetros cinéticos e termodinâmicos de ativação para as amostras LPLS. 254

Tabela 57 – Dados experimentais de adsorção para LPLS-08 na faixa utilizada na modelagem.....259
Tabela 58 – Comparação de remoção (%) de AM em diferentes adsorventes. 260
Tabela 59 – Caracterização do efluente bruto da fábrica de polpa celulósica e limites de referência para lançamento e enquadramento.....261
Tabela 60 – Remoção percentual de cor e DQO em função do pH. 264
Tabela 61 – Capacidade específica no equilíbrio (q_e) de cor e DQO em função do pH. 265
Tabela 62 – ANOVA para remoção de cor e DQO em função do pH.....266
Tabela 63 – Teste de Tukey para remoção de cor e DQO em função do pH. 267
Tabela 64 – ANOVA para q_e de cor e DQO em função do pH. 268
Tabela 65 – Teste de Tukey para q_e de cor e DQO em função do pH. 268
Tabela 66 – Remoção de cor e DQO em função da massa de carvão. 269
Tabela 67 – ANOVA para remoção de cor e DQO em função da massa.....271
Tabela 68 – Teste de Tukey para remoção de cor e DQO em função da massa....272
Tabela 69 – Capacidade específica no equilíbrio (q_e) para cor e DQO em função da massa.....272
Tabela 70 – ANOVA para q_e de cor e DQO em função da massa. 274
Tabela 71 – Teste de Tukey para q_e de cor e DQO em função da massa. 274
Tabela 72 – Evolução temporal média de q_t e remoção para cor e DQO. 275
Tabela 73 – ANOVA da remoção de cor ao longo do tempo. 277
Tabela 74 – Teste de Tukey (α=0,05) da remoção de cor ao longo do tempo. 277
Tabela 75 – ANOVA da remoção de DQO ao longo do tempo. 278
Tabela 76 – Teste de Tukey (α=0,05) da remoção de DQO ao longo do tempo. 279
Tabela 77 – ANOVA da q_t de cor ao longo do tempo. 280
Tabela 78 – Teste de Tukey (α=0,05) da q_t de cor ao longo do tempo. 281
Tabela 79 – ANOVA da q_t de DQO ao longo do tempo.....282
Tabela 80 – Teste de Tukey (α=0,05) da q_t de DQO ao longo do tempo. 282
Tabela 81 – Síntese interpretativa dos principais resultados cinéticos e estatísticos para cor e DQO ao longo do tempo. 283
Tabela 82 – ANOVA do ajuste não linear do modelo de pseudo-primeira ordem para cor e DQO. 285
Tabela 83 – Parâmetros estimados do modelo de pseudo-primeira ordem (PFO) para cor e DQO. 285

Tabela 84 – ANOVA do ajuste não linear do modelo de pseudo-segunda ordem para cor e DQO. 286
Tabela 85 – Parâmetros estimados do modelo de pseudo-segunda ordem para cor e DQO. 287
Tabela 86 – ANOVA do modelo de Elovich para cor e DQO. 287
Tabela 87 – Parâmetros estimados do modelo de Elovich para cor e DQO. 288
Tabela 88 – Síntese comparativa do desempenho dos modelos cinéticos para cor e DQO. 288
Tabela 89 – Parâmetros do modelo de Weber-Morris e indicadores de ajuste para cada fase. 290
Tabela 90 – ANOVA da regressão linear para cada fase do modelo de Weber-Morris. 291
Tabela 91 – Dados experimentais médios de equilíbrio de adsorção para cor e DQO. 293
Tabela 92 – ANOVA do modelo de Henry para cor. 295
Tabela 93 – Parâmetros estimados do modelo de Henry para cor. 295
Tabela 94 – ANOVA do modelo de Henry para DQO. 296
Tabela 95 – Parâmetros estimados do modelo de Henry para DQO. 297
Tabela 96 – ANOVA do modelo de Langmuir não linear para cor. 299
Tabela 97 – Parâmetros estimados do modelo de Langmuir para cor. 299
Tabela 98 – ANOVA do modelo de Langmuir não linear para DQO. 301
Tabela 99 – Parâmetros estimados do modelo de Langmuir para DQO. 302
Tabela 100 – ANOVA do modelo de Freundlich não linear para cor. 304
Tabela 101 – Parâmetros estimados do modelo de Freundlich para cor. 304
Tabela 102 – ANOVA do Modelo de Freundlich não linear para DQO. 305
Tabela 103 – Parâmetros estimados do modelo de Freundlich para DQO. 306
Tabela 104 – ANOVA do modelo de Sips não linear para cor. 307
Tabela 105 – Parâmetros estimados do modelo de Sips não linear para cor. 308
Tabela 106 – ANOVA do modelo de Sips não linear para DQO. 309
Tabela 107 – Parâmetros estimados do modelo de Sips não linear para DQO. 310
Tabela 108 – ANOVA e indicadores de ajuste do modelo de Redlich-Peterson para cor. 311
Tabela 109 – Parâmetros estimados do modelo de Redlich-Peterson para cor. 312

Tabela 110 – ANOVA e indicadores de ajuste do modelo de Redlich-Peterson para DQO. 313
Tabela 111 – Parâmetros estimados do modelo de Redlich-Peterson para DQO. .314
Tabela 112 – ANOVA e indicadores de ajuste do modelo de Fritz-Schlunder para cor. 315
Tabela 113 – Parâmetros estimados do modelo de Fritz-Schlunder para cor.....316
Tabela 114 – ANOVA e indicadores de ajuste do modelo de Fritz-Schlunder para DQO. 317
Tabela 115 – Parâmetros estimados do modelo de Fritz-Schlunder para DQO.....317
Tabela 116 – ANOVA e indicadores de ajuste do modelo de Toth para cor. 318
Tabela 117 – Parâmetros estimados do modelo de Toth para cor.....319
Tabela 118 – ANOVA e indicadores de ajuste do modelo de Toth para DQO. 320
Tabela 119 – Parâmetros estimados do modelo de Toth para DQO.....320
Tabela 120 – ANOVA do modelo de Temkin não linear para cor.....321
Tabela 121 – Parâmetros estimados do modelo de Temkin para cor. 322
Tabela 122 – ANOVA e indicadores de ajuste do modelo de Temkin para DQO....323
Tabela 123 – Parâmetros estimados do modelo de Temkin para DQO. 323
Tabela 124 – ANOVA e indicadores de ajuste do modelo de Jovanovic para cor...324
Tabela 125 – Parâmetros estimados do modelo de Jovanovic para cor. 325
Tabela 126 – ANOVA e indicadores de ajuste do modelo de Jovanovic para DQO. 326
Tabela 127 – Parâmetros estimados do modelo de Jovanovic para DQO. 326
Tabela 128 – Desempenho comparativo dos modelos de isotermas para cor e DQO. 327

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Síntese das principais lacunas identificadas na literatura sobre valorização do lodo da indústria de polpa celulósica. 95
Quadro 2 – Lacunas para carvão ativado e biocarvão em tratamento de efluentes. . 96
Quadro 3 – Tendências emergentes e oportunidades de inovação na valorização do lodo. 98
Quadro 4 – Modelos cinéticos de adsorção utilizados no estudo, respectivas equações e significado das variáveis. 118
Quadro 5 – Modelos de isotermas de adsorção utilizados no estudo, respectivas equações e significado das variáveis. 120

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2θ — Ângulo de difração (dois teta)

ABNT — Associação Brasileira de Normas Técnicas

AGV — Ácidos graxos voláteis

AM — Azul de metileno

ANOVA — Análise de variância

APHA — *American Public Health Association*

ATR — Reflectância total atenuada

BET — Método de Brunauer–Emmett–Teller

BSE — Elétrons retroespalhados

C:N — Razão carbono/nitrogênio

$CaCO_3$ — Carbonato de cálcio

C_e — Concentração no equilíbrio

CERH-MG — Conselho Estadual de Recursos Hídricos de Minas Gerais

CH_4 — Metano

CO — Monóxido de carbono

CO_2 — Dióxido de carbono

CONAMA — Conselho Nacional do Meio Ambiente

COPAM — Conselho Estadual de Política Ambiental de Minas Gerais

C_o — Concentração inicial

COT — Carbono orgânico total

COVs — Compostos orgânicos voláteis

cp — Ponto(s) central(is) (do planejamento)

CrI — Índice de cristalinidade

DBO — Demanda bioquímica de oxigênio

DCCR — Delineamento composto central rotacional

DQO — Demanda química de oxigênio

DTG — Derivada termogravimétrica

E_a — Energia de ativação

ECF — Livre de cloro elementar

EDS — Espectroscopia de energia dispersiva de raios X

ETE — Estação de tratamento de efluentes

FAPEMA — Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão

FTIR — Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

H_2 — Gás hidrogênio

H_2S — Sulfeto de hidrogênio

H_3PO_4 — Ácido fosfórico

HCl — Ácido clorídrico

H_f — Índice de estabilidade da combustão

HTC — Carbonização hidrotérmica

IBÁ — Indústria Brasileira de Árvores

IFMA — Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão

IFTO — Instituto Federal do Tocantins

K_H — Constante de Henry

K_L — Constante de Langmuir

KOH — Hidróxido de potássio

IUPAC — *International Union of Pure and Applied Chemistry*

LARSEN — Laboratório de Inovação e Aproveitamento de Resíduos e Sustentabilidade Energética

LP — Lodo primário

LPC_#1 — Biocarvão do lodo primário (amostra carbonizada, sem ativação)

LS — Lodo secundário (lodo biológico/biolodo)

LSC_#1 — Biocarvão do lodo secundário (amostra carbonizada, sem ativação)

LPLS— Amostras produzidas a partir de mistura dos carvões provenientes de $\%LP_{(g)}$:$\%LS_{(g)}$

NaOH — Hidróxido de sódio

N_2 — Nitrogênio gasoso

NI — Número de iodo

NL — Não linear

NOx — Óxidos de nitrogênio

NTU — Unidade nefelométrica de turbidez

PB — Plackett–Burman

PCI — Poder calorífico inferior

PFO — Pseudo-primeira ordem

pH — Potencial hidrogeniônico

pH_{pcz} — pH do ponto de carga zero

PSO — Pseudo-segunda ordem

Pt-Co — Unidade de cor platina-cobalto

q_e — Capacidade de adsorção no equilíbrio

q_t — Capacidade de adsorção no tempo t

R^2 — Coeficiente de determinação

RL — Fator de separação de Langmuir

RSM — Metodologia de superfície de resposta

S — Índice de combustão

S_{BET} — Área superficial específica

SEM — Microscopia eletrônica de varredura

SI — Sistema Internacional de Unidades

SO_2 — Dióxido de enxofre

SQE — Soma dos quadrados dos resíduos

SST — Sólidos suspensos totais

SV — Sólidos voláteis

TGA/TG — Análise termogravimétrica

T_b —Temperatura de queima completa (fim da curva de TG)

T_{onset} — Temperatura de início de degradação (termogravimetria)

T_p — Temperatura de máxima taxa de degradação (pico DTG)

TRS — Enxofre reduzido total

UC — Unidades de cor

UFMG — Universidade Federal de Minas Gerais

UNIFEI — Universidade Federal de Itajubá

U.S. EPA — *United States Environmental Protection Agency*

UV-Vis — Espectrofotometria no ultravioleta-visível

XRD — Difração de raios X

$ZnCl_2$ — Cloreto de zinco

χ^2 — Qui-quadrado

ΔG — Energia livre de Gibbs

ΔH — Entalpia

ΔS — Entropia

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 32
2 JUSTIFICATIVA 34
3 OBJETIVOS 35
3.1 Objetivo Geral 35
3.2 Objetivos Específicos 35
4 REVISÃO DA LITERATURA 36
4.1 Processos da indústria de polpa celulósica 37
4.2 Gestão dos resíduos sólidos e efluentes 40
4.2.1 Características e volume de efluente 43
4.3 Emissões atmosféricas 44
4.4 Impactos ambientais e desafios de sustentabilidade 45
4.5 Lodo da indústria de polpa celulósica 46
4.5.1 Teor de celulose, hemicelulose e lignina 49
4.5.2 Lodo primário (LP) 50
4.5.3 Lodo secundário, lodo biológico ou biolodo (LS) 55
4.6 Tecnologias de conversão termoquímica 59
4.6.1 Pirólise 59
4.6.1.1 Classificação e tipos de pirólise 60
4.6.1.2 Parâmetros operacionais 62
4.6.1.3 Tecnologias de reatores para pirólise 63
4.6.2 Gaseificação 65
4.6.3 Carbonização hidrotérmica (HTC) 66
4.6.4 Combustão e torrefação 67
4.7 Rotas de conversão bioquímica 68
4.7.1 Digestão anaeróbia 68
4.7.2 Hidrólise enzimática 70
4.8 Aplicações em materiais de construção e agricultura 72
4.8.1 Cimento e concreto 73
4.8.2 Tijolos cerâmicos e biocompósitos 74
4.8.3 Aplicações na agricultura 75
4.9 Modelos de isotermas de adsorção 76
4.9.1 Modelo de Henry 77
4.9.2 Modelo de Langmuir 78
4.9.3 Modelo de Freundlich 79

4.9.4 Modelo de Sips 79
4.9.5 Modelo de Redlich-Peterson 80
4.9.6 Modelo de Fritz-Schlunder 81
4.9.7 Modelo de Toth 82
4.9.8 Modelo de Temkin 83
4.9.9 Modelo de Jovanovic 83
4.10 Modelos cinéticos de adsorção 85
4.10.1 Modelo de pseudo-primeira ordem (PFO) 85
4.10.2 Modelo de pseudo-segunda ordem (PSO) 86
4.10.3 Modelo de Elovich 87
4.10.4 Modelo de Weber-Morris 88
4.11 Economia Circular e Integração com Biorrefinaria 90
4.12 Lacunas, originalidade, inovação e contribuição 95
4.13 Perspectivas futuras e integração tecnológica identificadas 98
5 MATERIAIS E MÉTODOS 99
5.1 Etapa 1: Coleta, preparo e caracterização do lodo industrial 99
5.1.1 Coleta e preparo do lodo 99
5.1.2 Avaliação preliminar 100
5.1.3 Caracterização das amostras de lodo industrial 100
5.1.3.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios X (XRD) 100
5.1.3.2 Análise termogravimétrica (TGA) 101
5.1.3.3 Análise cinética da decomposição térmica e estimativa dos parâmetros termodinâmicos das amostras de lodo por TGA 103
5.1.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e Espectrômetro de Dispersão de Energia (EDS) 105
5.2 Etapa 2: Produção e otimização do carvão ativado 106
5.2.1 Delineamento Plackett–Burman (PB) 108
5.2.2 Delineamento composto central rotacional (DCCR) 110
5.3 Etapa 3: Caracterização das amostras de carvão ativado 110
5.3.1 Número de iodo (NI) 110
5.3.2 pH do ponto de carga zero (pH_{pcz}) 111
5.3.3 Análise imediata 112
5.3.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios X (XRD) 113
5.3.5 Análise termogravimétrica e parâmetros termodinâmicos de decomposição térmica 113
5.3.6 Análise morfológica e composicional 114

5.3.7 Determinação da área superficial específica (S_{BET}) e distribuição de poros 114
5.4 Etapa 4: Ensaios de adsorção e modelagem cinética 115
5.4.1 Ensaio de adsorção com azul de metileno 115
5.4.2 Coleta e ensaios de adsorção com o efluente de uma fábrica de polpa celulósica 116
5.4.3 Modelos cinéticos de adsorção 118
5.5 Etapa 5: Modelagem das isotermas 119
5.5.1 Modelos de isotermas de adsorção 119
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO 123
6.1 Etapa 1: Caracterização das amostras de lodo 123
6.1.1 Avaliação preliminar físico-química do lodo primário 123
6.1.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) ... 124
6.1.3 Difração de raios X (XRD) 128
6.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (SEM) 131
6.1.5 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) 133
6.1.6 Estabilidade térmica e perfil de decomposição dos lodos e sua relevância para a etapa de carbonização 135
6.1.7 Potencialidades dos lodos da indústria de polpa celulósica na produção de carvão ativado 143
6.2 Síntese integrativa da Etapa 1 144
6.3 Etapa 2: Delineamento Plackett–Burman (PB) do carvão ativado de lodo primário (LP) 145
6.3.1 Rendimento de massa (%, PBy_1) nas amostras LP 146
6.3.2 Número de iodo (mg $I_2 \cdot g^{-1}$, PBy_2) nas amostras LP 149
6.3.3 Área superficial específica, S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$, PBy_3) nas amostras LP 151
6.3.4 Definição de faixas-alvo para maximização de rendimento, número de iodo e S_{BET} das amostras de LP 153
6.4 Análise do delineamento Plackett–Burman (PB) para produção de carvão ativado do lodo secundário (LS) 155
6.4.1 Rendimento de massa (%, PBy_1) nas amostras LS 155
6.4.2 Número de iodo (mg $I_2 \cdot g^{-1}$, PBy_2) nas amostras LS 157
6.4.3 Área superficial específica, S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$, PBy_3) nas amostras LS 159
6.4.4 Definição de faixas-alvo para maximização de rendimento, número de iodo e S_{BET} das amostras de LS 162
6.5 Delineamento composto central rotacional (DCCR) 162
6.5.1 Planejamento experimental e codificação 163
6.5.2 Análise dos efeitos do rendimento (y_1) referentes ao DCCR 165
6.5.3 Análise dos efeitos do número de iodo (y_2) referentes ao DCCR 171

6.5.4 Análise dos efeitos da área superficial específica (S_{BET}, y_3) referentes ao DCCR 178
6.5.5 Otimização de LPLS-08 e a lógica da desejabilidade 184
6.5.5.1 Otimização de rendimento (y_1) 184
6.5.5.2 Desejabilidade 185
6.6 Síntese integrativa da Etapa 2 187
6.7 Etapa 3: Caracterização do carvão ativado 188
6.7.1 Carvão ativado gerado pelo PB do LP 188
6.7.1.1 Análise imediata dos carvões ativados de lodo primário 188
6.7.1.2 Espectroscopia no infravermelho (FTIR) dos carvões ativados de lodo primário 189
6.7.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM) dos carvões ativados de lodo primário 193
6.7.1.4 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) dos carvões ativados de lodo primário 196
6.7.1.5 Difração de raios X (XRD) dos carvões ativados de lodo primário 197
6.7.1.6 Poder calorífico, análise termogravimétrica (TGA/DTG), cinética de decomposição térmica e parâmetros termodinâmicos do carvão ativado (LP) 201
6.7.2 Carvão ativado gerado pelo PB do LS 211
6.7.2.1 Análise imediata dos carvões ativados de lodo secundário 211
6.7.2.2 Espectroscopia no infravermelho (FTIR) dos carvões ativados de lodo secundário 213
6.7.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM) dos carvões ativados de lodo secundário 215
6.7.2.4 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) dos carvões ativados de lodo secundário 217
6.7.2.5 Difração de raios X (XRD) dos carvões ativados de lodo secundário 218
6.7.2.6 Poder calorífico, análise termogravimétrica (TGA/DTG), cinética de decomposição térmica e parâmetros termodinâmicos do carvão ativado (LS) 220
6.7.3 Carvão ativado gerado pelo DCCR do LPLS 230
6.7.3.1 pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}) da amostra LPLS-08 230
6.7.3.2 FTIR do DCCR 233
6.7.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM) do DCCR 238
6.7.3.4 EDS das amostras do DCCR 242
6.7.3.5 XRD das amostras do DCCR 245

6.7.3.6 Poder calorífico, análise termogravimétrica (TGA/DTG), cinética de decomposição térmica e parâmetros termodinâmicos do carvão ativado (LPLS) do DCCR 248
6.8 Síntese integrativa da Etapa 3 258
6.9 Etapa 4: Ensaios de adsorção em batelada 259
6.9.1 Experimento de LPLS-08 em azul de metileno 259
6.9.2 Experimento de LPLS-08 com efluente industrial de fábrica de polpa celulósica 261
6.9.2.1 Caracterização do efluente industrial 261
6.9.2.2 Efeito do pH na adsorção de cor e DQO 263
6.9.2.3 Efeito da massa na adsorção de cor e DQO 269
6.9.3 Estatística descritiva da cinética de adsorção de cor e DQO 275
6.9.4 Modelos de cinética de adsorção de cor e DQO 283
6.9.5 Modelo de Weber-Morris 289
6.10 Síntese integrativa da Etapa 4 292
6.11 Etapa 5: Modelagem das isotermas 293
6.11.1 Modelo de Henry 293
6.11.1.1 Análise da adsorção de cor 294
6.11.1.2 Análise da adsorção de DQO 295
6.11.2 Modelo de Langmuir 297
6.11.2.1 Análise da adsorção de cor 297
6.11.2.2 Análise da adsorção de DQO 300
6.11.3 Modelo de Freundlich 302
6.11.3.1 Análise da adsorção de cor 303
6.11.3.2 Análise da adsorção de DQO 304
6.11.4 Modelo de Sips 306
6.11.4.1 Análise da adsorção de cor 306
6.11.4.2 Análise da adsorção de DQO 308
6.11.5 Modelo de Redlich-Peterson 310
6.11.5.1 Análise da adsorção de cor 310
6.11.5.2 Análise da adsorção de DQO 312
6.11.6 Modelo de Fritz-Schlunder 314
6.11.6.1 Análise da adsorção de cor 314
6.11.6.2 Análise da adsorção de DQO 316
6.11.7 Modelo de Toth 317
6.11.7.1 Análise da adsorção de cor 317
6.11.7.2 Análise da adsorção de DQO 319

6.11.8 Modelo de Temkin 320
6.11.8.1 Análise da adsorção de cor 320
6.11.8.2 Análise da adsorção de DQO 322
6.11.9 Modelo de Jovanovic 323
6.11.9.1 Análise da adsorção de cor 323
6.11.9.2 Análise da adsorção de DQO 325
6.12 Síntese integrativa da Etapa 5 326
7 CONCLUSÕES 329
8 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 331
9 REFERÊNCIAS 333
APÊNDICE A – SCRIPT EM R PARA ANÁLISE DCCR 387
APÊNDICE B – SCRIPT EM PYTHON PARA ANÁLISE DCCR 399
APÊNDICE C – SCRIPT EM R PARA ISOTERMAS 412
APÊNDICE D – SCRIPT EM PYTHON PARA ISOTERMAS 419
ANEXO A – ARTIGO PUBLICADO NA REVISTA CIENTÍFICA “NORDIC PULP & PAPER RESEARCH JOURNAL” 424

1 INTRODUÇÃO

A indústria de polpa celulósica é uma das maiores e mais intensivas em termos de uso de água, sendo que o consumo varia de 5 a 320 m^3 por tonelada de polpa produzido, dependendo de vários fatores como porte da fábrica, matérias-primas e processos empregados (BAJPAI, 2015b; CEPI, 2024; OUADI *et al.*, 2019). Por consequência, o setor gera grandes quantidades de efluentes com carga orgânica dissolvida recalcitrante, sólidos em suspensão e substâncias potencialmente tóxicas (SINGH *et al.*, 2022). Além disso, a fábrica de polpa celulósica gera outros subprodutos provenientes dos processos de polpação e da estação de tratamento de águas residuárias, como é o caso o lodo que traz preocupações ambientais por conta da magnitude dos impactos (AMÂNDIO *et al.*, 2022). A maior parte desses resíduos pode ser aproveitada diminuindo passivos ambientais e contribuindo para práticas alinhadas aos princípios da economia circular (KUMAR; VERMA, 2024; ROMANÍ *et al.*, 2024; TOCZYŁOWSKA-MAMIŃSKA, 2017).

A produção mundial de polpa celulósica tem crescido, tendo o Brasil atingindo 24,3 milhões de toneladas de polpa celulósica em 2024 (IBÁ, 2025). Em relação ao subproduto nas estações de tratamento de águas residuárias da fábrica, considera-se uma geração estimada de 50 kg de lodo por tonelada de celulose produzida (BAJPAI, 2015; ROMANÍ *et al.*, 2024; ZAMBARE; CHRISTOPHER, 2020), o que corresponde a aproximadamente 1,22 milhão de toneladas de lodo industrial, das quais 854 mil toneladas correspondem ao lodo primário e 366 mil toneladas ao lodo secundário (ALVES *et al.*, 2025; BAJPAI, 2015; TORRES *et al.*, 2023). Este volume expressivo de resíduos demanda soluções que superem o simples descarte, alinhando-se aos princípios da economia circular e da sustentabilidade industrial (NAICKER *et al.*, 2020). O gerenciamento do lodo permanece desafiador do ponto de vista técnico, operacional e econômico (KUMAR; VERMA, 2024; ZHANG *et al.*, 2020). O descarte de lodo pode representar mais de 50% dos custos gerais de tratamento de águas residuárias (MEYER *et al.*, 2018). Os destinos mais empregados para o lodo são aterros industriais ou incineração. Do ponto de vista ambiental, a incineração exige controle de NOx e SO_2, além de compostos clorados como HCl, dioxinas e furanos, e gera cinzas que requerem destinação adequada como aterros. Em regiões

densamente povoadas, a capacidade de aterros é limitada, o que eleva custos de implantação e operação (BAJPAI, 2015b).

Os contaminantes recalcitrantes presentes nas águas residuárias da indústria de polpa celulósica são caracterizados por sua toxicidade e persistência (JAGABA *et al.*, 2023). Esses compostos incluem hemiceluloses, pectina, extrativos lipofílicos (como ácidos resínicos), lignina, ácidos carboxílicos, dioxinas, furanos, compostos fenólicos, ácidos graxos insaturados, ceras, esteróis, álcoois diterpênicos, terpenos, juvenoides, compostos de enxofre, hidrocarbonetos clorados, compostos orgânicos voláteis e carbono orgânico total (HEMAVATHY *et al.*, 2019; HERMOSILLA *et al.*, 2015; JAGABA *et al.*, 2023; KUMAR *et al.*, 2011). A presença de lignina, celulose, hemicelulose, extrativos e outros compostos promove a coloração do efluente, que, embora não esteja diretamente relacionada à contaminação das águas naturais, causa problemas estéticos e reduz a penetração de luz (BENDER *et al.*, 2019). É importante frisar que as características dos efluentes de fábricas de polpa celulósica variam conforme o tipo de processo, madeira, tecnologia, reagentes, recirculação interna e volume de água utilizados. Esses processos resultam em efluentes com baixa biodegradabilidade, elevada DQO e cor, sinalizando por estas características a presença de contaminantes recalcitrantes (JAGABA *et al.*, 2023).

Diante desse cenário, rotas de valorização termoquímica tornam-se estratégicas. A conversão do lodo gerado nas estações de tratamento de águas residuárias de fábricas de polpa celulósica em carvão ativado, por meio de pirólise, pode reduzir a massa destinada à disposição final e, simultaneamente, gerar um adsorvente com potencial para o polimento de efluentes (ODA *et al.*, 2021; REIS *et al.*, 2022a; SHARMA *et al.*, 2021). Nesse contexto, a presente tese trata, a mistura entre o carvão do lodo primário e o carvão do lodo secundário como variável de processo e ao validar o material obtido em efluente industrial real, superando abordagens restritas a correntes isoladas e a soluções sintéticas modelo (CHAUKURA *et al.*, 2017; JELLALI *et al.*, 2023; NETTO *et al.*, 2025). Com isso, o trabalho integra caracterização do precursor, otimização multivariada e aplicação em condições representativas, sustentando uma rota tecnicamente confiável para a valorização de lodos sob a perspectiva da economia circular.

2 JUSTIFICATIVA

O avanço da produção de polpa celulósica no Brasil, embora estratégico e economicamente relevante, intensifica a pressão sobre ecossistemas e sobre os sistemas de gestão de resíduos, devido à geração de grandes volumes de lodo (CASCO *et al.*, 2023; TORRES *et al.*, 2023). As rotas convencionais de destinação, como a disposição em aterros e a incineração, mostram-se progressivamente insustentáveis nas dimensões ambiental, econômica e social, o que torna imperativa a busca por alternativas alinhadas à economia circular e à sustentabilidade industrial (DU *et al.*, 2020).

A conversão do lodo em carvão ativado constitui uma solução de duplo benefício: por um lado, mitiga o passivo ambiental ao reduzir a dependência de aterros e os impactos associados à incineração; por outro, gera um produto de valor com aplicação direta na própria indústria para o polimento de efluentes, favorecendo a autossuficiência em adsorventes e reduzindo custos operacionais (GAYATHIRI *et al.*, 2022; ODA *et al.*, 2021). Essa abordagem se justifica pela necessidade de desenvolver tecnologias limpas, sustentáveis e economicamente viáveis para o setor. A produção de um adsorvente de baixo custo, a partir de um resíduo abundante, diminui a dependência de carvões ativados comerciais, cujos custos têm aumentado e cujas matérias-primas, em muitos casos, não são renováveis (CALISTO *et al.*, 2014).

A relevância socioambiental desta proposta é multifacetada, uma vez que a redução da quantidade de resíduos destinados a aterros contribui diretamente para a mitigação de impactos ambientais, incluindo a diminuição das emissões de metano associadas à decomposição anaeróbia da matéria orgânica. Além disso, a fixação de carbono no carvão ativado pode representar uma forma de sequestro de carbono de longo prazo (BIAN *et al.*, 2018), enquanto sua aplicação no tratamento de efluentes industriais favorece a melhoria da qualidade dos corpos hídricos receptores. Nesse contexto, a presente tese se justifica não apenas pela valorização de um resíduo industrial, mas também pela hipótese de que misturas otimizadas de lodo primário e lodo secundário, submetidas à pirólise e à ativação química, podem originar carvão ativado com potencial de atuação como adsorvente no tratamento de efluentes da própria indústria.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Produzir e caracterizar carvão ativado obtido a partir da mistura de biocarvão dos lodos primário e secundário da indústria de polpa celulósica, otimizando as condições de produção por meio de planejamento experimental e avaliar seu potencial como adsorvente no tratamento de efluentes industriais, contribuindo para a valorização de resíduos e a promoção da economia circular no setor.

3.2 Objetivos Específicos

- Realizar a caracterização físico-química, morfológica, estrutural e térmica dos lodos primário e secundário da indústria de polpa celulósica, identificando suas propriedades e seu potencial como precursores para a produção de carvão ativado;
- Produzir carvão ativado a partir do lodo por meio de pirólise, seguida de ativação química com hidróxido de sódio (NaOH), avaliando diferentes condições de processo;
- Otimizar as condições do processo de produção do carvão ativado (temperatura de ativação, tempo de residência, taxa de aquecimento e razão mássica do agente ativante), utilizando planejamento experimental para maximizar a capacidade adsortiva;
- Caracterizar o carvão ativado produzido sob as condições otimizadas quanto às propriedades texturais (área superficial específica, volume de poros e distribuição do tamanho de poros), morfológicas, composição química de superfície, estrutura cristalina e estabilidade térmica;
- Avaliar a capacidade adsortiva do carvão ativado otimizado, empregando o azul de metileno inicialmente e analisar a remoção de DQO e cor em efluente industrial real, bem como ajustar os dados de equilíbrio de adsorção a modelos isotérmicos clássicos e avançados;
- Avaliar a viabilidade técnica e o potencial de aplicação do carvão ativado produzido no tratamento de efluentes reais da indústria de polpa celulósica.

4 REVISÃO DA LITERATURA

A revisão de literatura foi realizada com buscas em publicações entre 2000 e 2025, incluindo também trabalhos clássicos relevantes para o tema. As buscas foram conduzidas nas bases “Web of Science”, “Scopus”, “ScienceDirect”, “Google Scholar” e “PubMed” resultando na recuperação inicial de 2.847 registros. Após filtros por tipo de documento (artigos, revisão, capítulos de livro e livros) permaneceram 1.923. A exclusão de estudos focados apenas em lodo urbano reduziu o conjunto para 1.156. A triagem por título e resumo selecionou 342 para leitura integral. Nessa etapa foram removidos 48 duplicados, 37 sem acesso ao texto completo, 89 com metodologia inadequada ou dados insuficientes e 41 com menção marginal ao tema. Restaram 127 trabalhos. Esses estudos foram classificados por análise de conteúdo em eixos temáticos que abrangeram caracterização do lodo, conversões termoquímicas e bioquímicas, aplicações em materiais de construção e agricultura, sustentabilidade e riscos, além de livros, revisões e relatórios setoriais. Um mesmo documento pôde integrar mais de um eixo, refletindo a natureza interdisciplinar do campo (BRASSARD *et al.*, 2017; JAGABA *et al.*, 2023).

A estratégia de busca contemplou termos ligados ao resíduo nas seções de título, palavras-chave e resumo, incluindo “*pulp and paper sludge*”, “*paper mill sludge*”, “*pulp mill sludge*” e “*activated sludge*”. Para capturar estudos sobre tratamento e valorização, agregaram-se termos de tecnologias e produtos de conversão como “*pyrolysis*”, “*gasification*”, “*hydrothermal carbonization*”, “*anaerobic digestion*”, “*thermochemical conversion*”, “*biorefinery*”, “*valorization* OR *biovalorization*”, “*biochar*”, “*bio-oil*”, “*syngas*”, “*biogas*” e termos de aplicação como “*construction materials*”. Os conjuntos foram vinculados com operadores booleanos, associando o bloco de matéria-prima ao bloco de tecnologias e aplicações. As estratégias adotadas para os operadores booleanos no Scopus foram:

- (TITLE-ABS-KEY ("pulp and paper sludge" OR "paper mill sludge" OR "pulp mill sludge"));
- (TITLE-ABS-KEY ("pyrolysis" OR "gasification" OR "hydrothermal carbonization" OR "HTC" OR "anaerobic digestion" OR "biochar" OR "bio-oil"

OR "syngas" OR "biogas" OR "valorization" OR "biorefinery" OR "thermochemical" OR "construction materials" OR "activated carbon"));

- (TITLE-ABS-KEY ("pulp and paper sludge" OR "paper mill sludge" OR "pulp mill sludge")) AND (TITLE-ABS-KEY ("pyrolysis" OR "gasification" OR "hydrothermal carbonization" OR "HTC" OR "anaerobic digestion" OR "biochar" OR "bio-oil" OR "syngas" OR "biogas" OR "valorization" OR "biorefinery" OR "thermochemical" OR "construction materials" OR "activated carbon")).

A heterogeneidade metodológica dos estudos dificultou comparações quantitativas e restringiu a condução de meta-análises, o que justifica a opção por síntese narrativa desta revisão de literatura. A janela temporal assegurou a incorporação de avanços recentes, dando prioridade para trabalhos entre 2020–2025, embora desenvolvimentos muito novos possam não estar plenamente representados devido a prazos de publicação e indexação. Mesmo com essas restrições, a estratégia metodológica adotada (BRASSARD *et al.*, 2017; JAGABA *et al.*, 2023; MOHAN; ENGVALL, 2025) é adequada aos objetivos e sustenta uma síntese crítica, abrangente e bem fundamentada sobre a biovalorização do lodo da indústria de polpa celulósica.

4.1 Processos da indústria de polpa celulósica

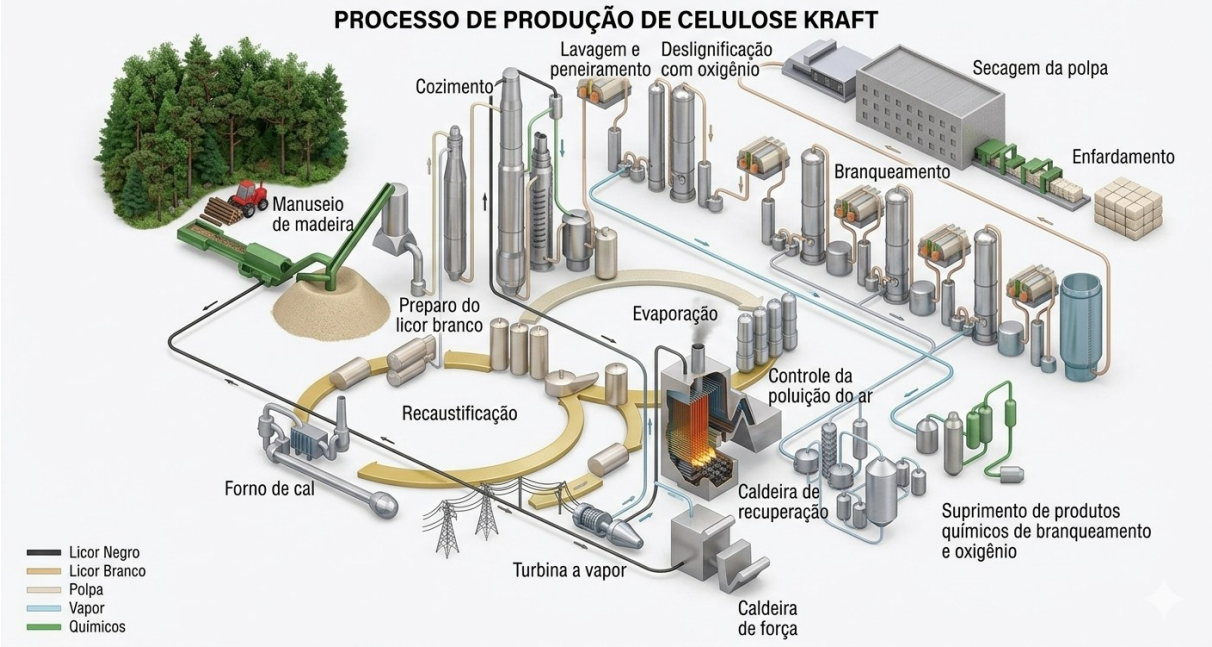
A indústria de polpa celulósica destaca-se, globalmente, pelo seu impacto econômico e pelo aproveitamento de biomassa para energia e materiais (KAMALI; KHODAPARAST, 2015). Para alinhar aos princípios da sustentabilidade, as fábricas têm expandido suas operações além da produção de polpa celulósica, produção de eletricidade, pellets de madeira, reúso de cavacos rejeitados no processo e reaproveitamento de subprodutos do processo produtivo para produção de biofertilizantes (BAJPAI, 2015b; OUADI *et al.*, 2019).

No panorama da produção brasileira de 2024, as madeiras pertencentes aos gêneros botânicos Eucalyptus e Pinus emergem como as principais matérias-primas para a preparação de polpa celulósica (IBÁ, 2025). As fibras são cuidadosamente isoladas para a produção de celulose: o Pinus oferece celulose de fibra longa, valorizada por sua resistência, enquanto o Eucalyptus contribui com celulose de fibra curta,

apreciada por seu potencial absorvente. Adicionalmente, a pasta de rendimento elevado, obtida de ambas as variedades, abrange tipos como pasta mecânica, mecanoquímica, quimimecânica, termomecânica e quimitermomecânica, adequadas para a confecção de papel jornal (BAJPAI, 2018). Em 2024 foram produzidos, quantitativamente, 21,3 milhões de toneladas de fibra curta, 2,5 milhões de toneladas de fibra longa e 0,5 milhão de pasta de alto rendimento (IBÁ, 2025).

O processo Kraft é o método predominante para a produção de polpa celulósica, caracterizado por sua alta eficiência na deslignificação e por um ciclo de recuperação de reagentes químicos. O processo pode ser segmentado em polpação (cozimento), recuperação química e branqueamento (BAJPAI, 2018; KAMALI; KHODAPARAST, 2015). Uma representação esquemática deste procedimento é ilustrada na Figura 1.

Figura 1 – Representação esquemática das principais etapas do processo Kraft.



Fonte: Adaptado de Sousa *et al.* (2023).

Os autores Sousa *et al.* (2023) descrevem a etapa inicial do processo, que ocorre em um reator pressurizado conhecido como digestor, no qual os cavacos de madeira são submetidos a um cozimento em alta temperatura. Para este tratamento é utilizada uma solução alcalina denominada licor branco. Esta solução é composta por hidróxido de sódio (NaOH), responsável pela hidrólise da lignina e das hemiceluloses, e por sulfeto de sódio (Na_2S), que acelera a quebra da lignina e protege as fibras de celulose contra degradação. Ao final do cozimento, a lignina e outros compostos da madeira são solubilizados, resultando em uma suspensão de fibras celulósicas imersas em um

efluente escuro e de alta carga orgânica, o licor negro. A partir disso, a mistura passa por uma série de etapas de lavagem, cuja finalidade é separar eficientemente a polpa celulósica do licor negro, que agora diluído, passa a ser classificado como licor negro fraco.

O ciclo de recuperação constitui um pilar econômico e ambiental para a sustentabilidade do processo Kraft, sendo projetado para regenerar os componentes do licor branco e ao mesmo tempo aproveitar o potencial energético do material orgânico dissolvido. O ciclo se inicia quando o licor negro fraco é direcionado a um sistema de evaporadores de múltiplos efeitos, no qual é concentrado até atingir um teor de sólidos ideal para a queima. Em seguida, o licor negro concentrado é destinado a caldeira de recuperação. Ali, sua carga orgânica é utilizada como combustível para gerar vapor e energia elétrica. A combustão do licor produz um material fundido, majoritariamente composto por carbonato de sódio (Na_2CO_3) e sulfeto de sódio (Na_2S), conhecido como *smelt* (BAJPAI, 2015b; KAMALI; KHODAPARAST, 2015; SOUSA *et al.*, 2023).

O *smelt* é dissolvido em uma solução aquosa fraca, dando origem ao licor verde. O passo seguinte e crucial é a caustificação, que visa regenerar o hidróxido de sódio. Para tanto, a cal virgem (CaO) é primeiramente hidratada em um processo exotérmico para formar o hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$). Na sequência, o hidróxido de cálcio reage com o carbonato de sódio do licor verde. A cinética desta reação é favorecida por temperaturas elevadas, geralmente acima de 100 °C, e resulta na formação do hidróxido de sódio desejado junto com a precipitação do carbonato de cálcio ($CaCO_3$), um subproduto conhecido como lama de cal (SOUSA *et al.*, 2023). Por fim, no ciclo principal, o licor branco regenerado é separado da lama de cal por meio de filtração e retorna para o digestor. A lama de cal, por sua vez, é enviada a um forno de cal, no qual é submetida à calcinação para regenerar a cal virgem, que será novamente utilizada no processo de caustificação (BAJPAI, 2015b; KAMALI; KHODAPARAST, 2015; SOUSA *et al.*, 2023).

A polpa celulósica obtida após a lavagem ainda contém lignina residual e grupos moleculares que lhe conferem uma coloração escura, os cromóforos. O objetivo da etapa de branqueamento é, portanto, remover esses componentes para atingir um

alto grau de alvura, um processo que demanda múltiplas fases para não comprometer a integridade estrutural da celulose (SOUSA *et al.*, 2023). As sequências modernas de branqueamento mais utilizadas são as isentas de cloro elementar (ECF) e as totalmente isentas de cloro (TCF). A tecnologia ECF se destaca pela substituição do cloro elementar pelo dióxido de cloro (Cl_2O) como agente branqueador primário. Nas sequências TCF, a oxidação é promovida por reagentes como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), oxigênio (O_2) e ozônio (O_3) (HUBER *et al.*, 2014).

Para garantir a remoção completa dos compostos solubilizados a cada fase, as etapas de aplicação de reagentes químicos são sempre intercaladas com fases de lavagem da polpa. Esta necessidade processual, apesar de todas as estratégias de otimização e reuso, implica um consumo expressivo de água e a geração de efluentes com elevada carga orgânica e química (TURNER *et al.*, 2022a).

4.2 Gestão dos resíduos sólidos e efluentes

A geração de resíduos na indústria de polpa celulósica é intrínseca às etapas de preparação da madeira e de sua conversão em fibras celulósicas (BAJPAI, 2015b). A natureza e a quantidade dos resíduos são diretamente influenciadas pelo tipo de madeira (Eucalyptus e Pinus), pelo processo de polpação empregado (químico, mecânico ou químico-mecânico) e pelo grau de fechamento dos circuitos de água da planta industrial (BAJPAI, 2015b; IBÁ, 2025; KUMAR; VERMA, 2024). Os resíduos podem ser categorizados em três grandes grupos: resíduos sólidos, efluentes líquidos e emissões atmosféricas.

Dentre os fluxos residuais preponderantes das instalações desta indústria, destacam-se os lodos (primário e secundário) provenientes do tratamento de efluentes, lama de cal, dregs (sedimentações do licor verde), grits calcários, cinzas oriundas de caldeiras e fornos, lodos de filtragens e subprodutos do processamento de madeira (BAJPAI, 2015b; GAUR *et al.*, 2020; HAILE *et al.*, 2021). As principais categorias dos resíduos sólidos incluem:

- **Resíduos de madeira:** incluem cascas, serragem, e finos de madeira provenientes do descascamento e manuseio dos toros (HAILE *et al.*, 2021).

- **Dregs e Grits:** são resíduos inorgânicos removidos durante a clarificação do licor verde. Os dregs são compostos principalmente por carbono não queimado, sais de sódio e traços de metais. Os grits são materiais com maior granulometria, como areia e fragmentos de refratário, removidos do apagador de cal (*slaker*) (BAJPAI, 2015b; SIMÃO *et al.*, 2018; TORRES *et al.*, 2020).
- **Lama de cal:** é o principal resíduo sólido do ciclo de recuperação química Kraft, sendo majoritariamente composto por carbonato de cálcio ($CaCO_3$). A lama é gerada na etapa de caustificação, na qual o licor verde (solução de carbonato de sódio) reage com cal virgem (óxido de cálcio) para regenerar o licor branco (hidróxido de sódio). Parte da lama de cal é calcinada nos fornos de cal para reconversão em cal virgem (BAJPAI, 2015b).
- **Lodos da estação de tratamento de efluentes (ETE):** sendo o lodo primário (LP) composto por fibras de celulose finas e outros sólidos suspensos removidos nos decantadores primários e o lodo biológico, também conhecido como biolodo, ou lodo secundário (LS), que é a biomassa microbiana excedente gerada no tratamento biológico (aeróbio ou anaeróbio) dos efluentes (ALVES *et al.*, 2025; CALISTO *et al.*, 2014).

Os efluentes ou águas residuárias constituem o maior volume de resíduo gerado no processo (BAJPAI, 2015b; MANDAL *et al.*, 2022). As principais fontes incluem a etapa de descascamento e lavagem da madeira, o cozimento (polpação), a lavagem e depuração da polpa, e o branqueamento (HUBBE *et al.*, 2016; SOUSA *et al.*, 2023). O processo Kraft gera o licor negro, de alta carga orgânica, rico em lignina dissolvida, hemiceluloses e os produtos químicos inorgânicos utilizados no cozimento (BAJPAI, 2015b). Embora o licor negro seja majoritariamente concentrado e queimado na caldeira de recuperação para geração de energia e recuperação de químicos, perdas e derramamentos podem contribuir para a carga final do efluente a ser tratado (CONDEZO *et al.*, 2023; HAILE *et al.*, 2021). A Tabela 1 apresenta estes resíduos gerados na fábrica de polpa celulósica e seus principais destinos.

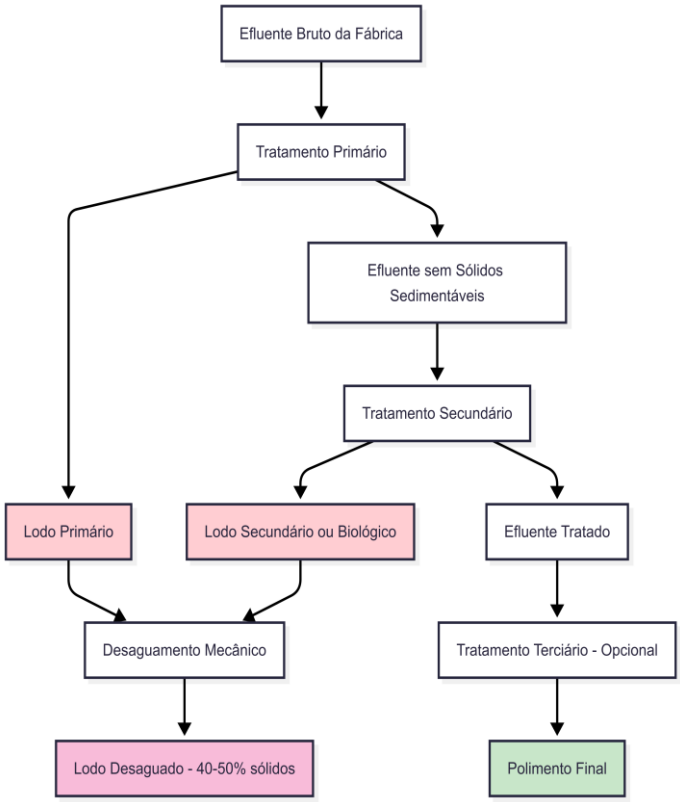
Tabela 1 – Principais destinos dos resíduos provenientes da indústria de papel e polpa celulósica.

Tipo de resíduo	Utilização	Destinação (Indústria)
Licor negro	Energia	Papel e polpa celulósica
Serragem	Móveis e construção	Construção civil
Lodo	Composto	Agricultura
	Energia	Papel e polpa celulósica
	Base de cimento	Construção
Cinzas	Componentes do aglutinante	Construção
	Emendas ao solo	Agricultura/Floresta
	Material cimentício	Construção civil
Dregs	Fertilizante	Agricultura
	Tratamento de águas residuais	Tecnologia ambiental
Grits	Construção civil	Construção civil
Lama de cal	Fertilizante	Agricultura
	Construção civil	Construção civil
	Estabilização	Tecnologia ambiental

Fonte: Adaptado de Haile *et al.* (2021).

O tratamento dos efluentes é tipicamente realizado em Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs) que combinam tratamentos primário, secundário e, em alguns casos tratamento terciário, em configurações tecnológicas diversas (BAJPAI, 2015b; HAILE *et al.*, 2021; PATEL *et al.*, 2021; VON SPERLING, 2015a). A Figura 2 mostra um esquema tradicional de rota de tratamento de efluentes em fábricas de polpa celulósica.

Figura 2 – Rota de tratamento de efluente em uma indústria de polpa celulósica.



Fonte: Adaptado de Bajpai (2015).

O tratamento primário remove eficientemente os sólidos suspensos sedimentáveis, gerando como subproduto o lodo primário (LP) (CALISTO *et al.*, 2014; MÉNDEZ *et al.*, 2009; ZAMBARE; CHRISTOPHER, 2020). O tratamento secundário é essencialmente um processo biológico, majoritariamente aeróbio, que visa à degradação eficiente da matéria orgânica dissolvida. Este processo biológico gera um excesso de biomassa microbiana, que constitui o lodo biológico, biolodo ou secundário (LS) (ALVES *et al.*, 2025; MÉNDEZ *et al.*, 2009; ODA *et al.*, 2021).

4.2.1 Características e volume de efluente

Como mencionado anteriormente, o setor da polpa celulósica é historicamente caracterizado pelo elevado consumo de água, podendo gerar de 1,5 a 60 m³ de efluente por tonelada de polpa produzido em operações menos eficientes (HUBBE *et al.*, 2016; JARIA *et al.*, 2017; KUMAR; VERMA, 2024). Embora os esforços sistemáticos para o fechamento de circuitos de água e o reuso intensivo tenham reduzido significativamente este volume nas últimas décadas, a gestão dos efluentes líquidos continua sendo um dos desafios centrais do setor (HUBBE *et al.*, 2016).

Os efluentes gerados são misturas extremamente complexas de compostos orgânicos e inorgânicos, caracterizados por elevada Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO), sólidos suspensos totais (SST), cor intensa e, dependendo do processo, toxicidade e compostos recalcitrantes como os organoclorados. Esta complexidade química exige sistemas de tratamento de águas residuárias sofisticados e multicamadas de operações unitárias (BAJPAI, 2015b; HUBBE *et al.*, 2016; KAMALI; KHODAPARAST, 2015; MEHMOOD *et al.*, 2019). As principais características encontradas em efluente de fábrica de polpa celulósica são listadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Características químicas gerais de um efluente proveniente de fábrica de polpa celulósica.

Parâmetro	Unidade	Valores				
		(ZAINITH *et al.*, 2019)	(KUMAR *et al.*, 2018)	(MICHELETTO *et al.*, 2019)	(AMARAL *et al.*, 2013)	(CHANDRA; SINGH, 2012)
pH	-	8,1±1,0	7,7±0,02	9,7±0,1	11	7±0,20
Turbidez	NTU	-	-	73,4±1,2	-	-
Cor	Co-Pt	1065±89,3	1202±6,53	0,6070±0,0002		8942±15,0
DBO	$mg{\cdot}L^{-1}$	426±30,6	180,54±4,70	971±93	741	8296±45
DQO	$mg{\cdot}L^{-1}$	774±43,7	584±3,62	1073±1	2,804	22189±39
Lignina	$mg{\cdot}L^{-1}$	529±20,10	-	0,4811±0,0003	-	1124±12,09
Fenol	$mg{\cdot}L^{-1}$	39,3±12,0	-	75,8±1,7	0,07	364±20,13
Sulfato	$mg{\cdot}L^{-1}$	866±47,0	-	1003±5,3	-	1089±19,67
Fósforo total	$mg{\cdot}L^{-1}$	-	-	-	11	-
Nitrogênio total	$mg{\cdot}L^{-1}$	-	-	-	2,7	24±2,23
Sólidos Totais	$mg{\cdot}L^{-1}$	859±45,3	1686±10,58	977±7,2	5,969	1799±17,61

É valido destacar, conforme observado por Mehmood *et al.* (2019) que o volume, as características e a carga poluente das águas residuárias geradas dependem de diferentes combinações de operações unitárias envolvidas na produção, tipos de matérias-primas e produtos químicos consumidos, tipo de branqueamento empregado e porcentagem de recuperação de água que varia em diversas fábricas.

4.3 Emissões atmosféricas

As emissões gasosas são uma preocupação ambiental significativa, especialmente em fábricas de polpação Kraft. A principal fonte de odor característico são os compostos de enxofre reduzido total, que incluem sulfeto de hidrogênio (H_2S), metil mercaptana, dimetil sulfeto e dimetil dissulfeto (BAJPAI, 2015b; FAUBERT *et al.*, 2017). Estes gases são gerados principalmente no digestor e no sistema de evaporação do licor negro. Outras emissões relevantes incluem material particulado, óxidos de nitrogênio (NOx) e dióxido de enxofre (SO_2) provenientes das caldeiras de recuperação e de força, e compostos orgânicos voláteis (COVs) (ASHRAFI *et al.*, 2015; BAJPAI, 2015b; MANDEEP *et al.*, 2019).

4.4 Impactos ambientais e desafios de sustentabilidade

Impulsionado por regulamentações, inovações tecnológicas e uma consciência ecológica, o setor avança em direção a uma "fábrica de impacto mínimo", buscando otimizar o uso de matérias-primas e minimizar o consumo de recursos naturais como madeira, água e energia (BAJPAI, 2015a). Embora os desafios ambientais persistam, as soluções e contribuições positivas apresentam um quadro mais completo e promissor. As principais preocupações ambientais do setor se concentram nos efluentes, emissões atmosféricas e na geração de resíduos sólidos (HAILE *et al.*, 2021).

Apesar desses desafios, é essencial reconhecer os avanços do setor, que quando considerado de forma holística, é amplamente positivo. A sustentabilidade do setor europeu de polpa celulósica, por exemplo, é favorecida pelo uso predominante de fontes renováveis de origem biogênica na matriz energética e pela ampla adoção de sistemas de cogeração, fatores que contribuem para a maior eficiência operacional do parque industrial. No desempenho ambiental das fábricas europeias, observam-se reduções expressivas em indicadores de CO_2 direto a 0,25 kt/kt, além de SO_2 0,07 kg S/t (↓94,6%) e NO_x 0,65 kg/t (↓50,0%) e DQO a 4,96 kg/t (↓78,8%). Em gestão hídrica, cerca de 90% da água captada retorna à fonte após tratamento, com captações predominantemente de águas superficiais e subterrâneas (CEPI, 2024).

No Brasil em 2024, as florestas plantadas para fins industriais e as extensas áreas de conservação mantidas pelo setor absorveram aproximadamente 4,92 bilhões de toneladas de CO_2 equivalente. Os produtos de base florestal derivados da polpa celulósica, como papel e embalagens, continuam a reter carbono ao longo de todo o ciclo de vida e contribuem de forma mensurável para a mitigação das mudanças climáticas. Destacam-se ainda os benefícios energéticos, pois 87% da energia consumida é de origem renovável, e a conservação de 6,91 milhões de hectares de vegetação nativa, área superior à do estado do Rio de Janeiro, Brasil. Em paralelo, iniciativas de circularidade e a meta de resíduo zero em aterro já estão presentes em cerca de 54% das empresas brasileiras do setor, com projetos para valorizar as cinzas geradas no processo produtivo e convertê-las em insumos fertilizantes, reforçando a redução de passivos e o fechamento de ciclos materiais (IBÁ, 2025).

4.5 Lodo da indústria de polpa celulósica

Os principais subprodutos do tratamento de águas residuárias são diferentes formas de lodo, que variam conforme o tipo de tratamento empregado. Segundo Andreoli *et al.* (2015), os principais tipos de lodo incluem:

- **Lodo bruto ou primário:** obtido de tanques de decantação primária, possui alto teor de sólidos sedimentáveis.

- **Lodo secundário, lodo biológico ou biolodo:** proveniente do decantador secundário, é castanho-escuro, floculento e é a própria biomassa que cresceu às custas do alimento presentes no efluente.

- **Lodo misto:** uma mistura de lodo primário e secundário.

- **Lodo químico:** é resultante de um tratamento físico-químico seja para melhorar a eficiência no decantador primário ou realizar um polimento ao efluente secundário.

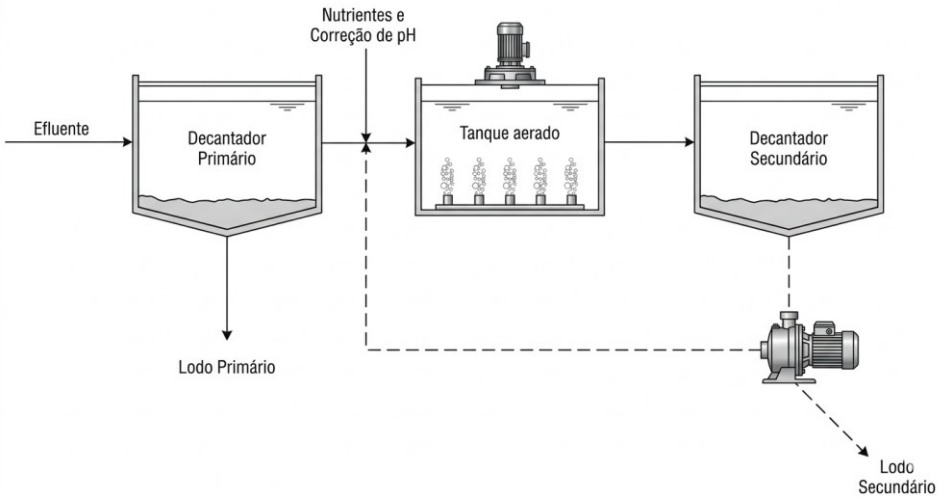
- **Lodo digerido anaerobicamente:** uma pasta espessa de partículas escuras e gases arrastados, que desidrata rapidamente em leitos de secagem de areia.

- **Lodo digerido aerobicamente:** um resíduo castanho-escuro, floculento e relativamente inerte, volumoso e difícil de engrossar, geralmente descartado por seu valor fertilizante.

Os lodos desidratados mecanicamente variam em características e densidade, dependendo do tipo de lodo, condicionamento químico e operação unitária empregada. O descarte final e a economia determinam a porcentagem de redução do teor de umidade necessária. O tratamento e descarte desses lodos são essenciais para o processo geral de tratamento de águas residuárias e representam uma parcela significativa dos custos totais de tratamento (ANDREOLI *et al.*, 2015; KAUR *et al.*, 2020).

Em relação às indústrias de polpa celulósica, o lodo primário produzido, geralmente, é rico em fibras curtas de madeira, enquanto o lodo secundário é gerado em unidades com tratamento biológico de efluentes (por exemplo, lodos ativados). Além disso, em algumas fábricas podem ser produzidos lodos de destintagem e químicos (BAJPAI, 2015b; MÉNDEZ *et al.*, 2009). A Figura 3 representa um exemplo de separação entre lodo primário e secundário em uma estação de tratamento de águas residuárias.

Figura 3 – Estação de tratamento de efluentes da indústria de polpa celulósica.



Fonte: Adaptado de Andreoli *et al.* (2015).

As propriedades físico-químicas dos lodos desta indústria podem variar conforme a matéria-prima, os processos de tratamento e o produto final. Certas características dos lodos podem ser diferentes mesmo entre fábricas que utilizam processos semelhantes ou produzem produtos similares. Portanto, a caracterização individual dos lodos é essencial para tomar decisões assertivas sobre o seu destino final (TURNER *et al.*, 2022a). A Tabela 3 e a Tabela 4 apresentam algumas características do lodo proveniente da indústria de polpa celulósica.

Tabela 3 – Caracterização de um lodo industrial proveniente de uma fábrica de polpa celulósica por polpação Kraft.

Parâmetros	Valores
Teor de umidade (%)	70,16±3,40
pH	7,39±0,004
Condutividade elétrica (dS·m^{-1})	1,51±0,06
Ácidos graxos voláteis (mg·L^{-1})	468,75±35,0
Demanda química de oxigênio (mg·L^{-1})	64000±3000
Sólidos totais (ST) (%)	33,83±0,73
Sólidos voláteis (SV) (%)	57,94±6,36
Teor de cinzas (%)	54,06±1,35
Carbono orgânico total (%)	25,52±0,75
Nitrogênio Total Kjeldahl (%)	1,03±0,01
Nitrogênio amoniacal (mg·kg^{-1})	30,15±0,07
Nitrogênio nítrico (mg·kg^{-1})	61,71±0,14
Fósforo total (mg·kg^{-1})	2265,5±0,39
Fósforo disponível (mg·kg^{-1})	918,56±1,49
Lignina (%)	5,68±0,23
Hemicelulose (%)	6,53±0,25
Celulose (%)	32,49±0,370
Cálcio (Ca) (g·kg^{-1} matéria seca)	39,31±0,27
Potássio (K) (g·kg^{-1} matéria seca)	0,71±0,02
Sódio (Na) (g·kg^{-1} matéria seca)	1,34±0,05
Magnésio Mg (g·kg^{-1} matéria seca)	5,09± 0,13
Cádmio (Cd) (g·kg^{-1} matéria seca)	7,06±0,17
Chumbo (Pb) (g·kg^{-1} matéria seca)	8,61±0,25
Mercúrio (Hg) (g·kg^{-1} matéria seca)	3,43±0,03
Arsênio (Ar) (g·kg^{-1} matéria seca)	23,4 ±0,06

Fonte: Adaptado de Veluchamy e Kalamdhad (2017).

Tabela 4 – Análise elementar de diferentes lodos da indústria de polpa celulósica.

Parâmetro	Lodo Primário	Lodo Secundário
pH	5,5–8,2	6,5–7,6
Teor de Sólidos Secos (% g·g^{-1})	39,7–48	1,0–32
Sólidos Voláteis (% g·g^{-1} Matéria Seca)	33–40	65–97
Carbono Orgânico Total (COT) (% g·g^{-1})	19–33,4	23–70,9
Cinzas (% g·g^{-1} Matéria Seca)	10–15	10–20
Enxofre (% g·g^{-1} Sólidos Totais)	–	0,61–2,4
Nitrogênio (% g·g^{-1} Sólidos Totais)	0,045–0,028	3,3–7,7
Fósforo (% g·g^{-1} Sólidos Totais)	0,01–0,06	0,5–2,8
Hidrogênio (% g·g^{-1} Sólidos Totais)	–	4,6–5,5
Poder Calorífico (MJ·kg^{-1} Sólidos Totais)	5,50–25	1,5–5,7
Relação C:N	32–930:1	9–81:1

Fonte: Adaptado de Kaur *et al.* (2020).

4.5.1 Teor de celulose, hemicelulose e lignina

O alto teor de celulose no lodo primário provém dos processos de polpação termomecânica e quimiomecânica, nos quais os polissacarídeos da madeira são degradados, liberando celulose. A Tabela 5 destaca os teores de celulose, hemicelulose e lignina dos tipos de lodos gerados por diferentes fábricas de polpa celulósica. Além disso, os radicais hidroxila formados durante o branqueamento também contribuem para a degradação dos polissacarídeos. Os componentes da lignina têm forte coloração devido à presença de anéis aromáticos, o que os tornam resistentes à remoção e biodegradação nos diferentes tratamentos, resultando em vários tipos de lodo. Entretanto, a concentração de lignina varia conforme os processos utilizados na produção de polpa celulósica (KAUR *et al.*, 2020; ZAMBARE; CHRISTOPHER, 2020).

Tabela 5 – Teores de celulose, hemicelulose e lignina dos diferentes lodos da indústria de polpa celulósica.

Lodo	Teor de Celulose (%)	Teor de Hemicelulose (%)	Teor de Lignina (%)
Primário	23,6–60,8	4,9–14,2	2,2–20,92
Secundário	2,0–28	12,0–15,0	16,85–58,0

Fonte: Adaptado de Kaur *et al.* (2020).

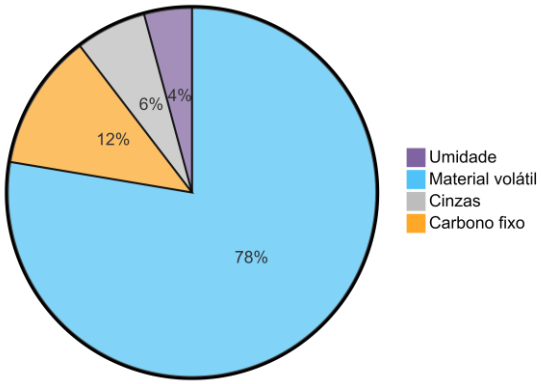
Os polissacarídeos de hemicelulose são hidrolisados em mono e oligossacarídeos durante o cozimento precoce ou tratamento alcalino nos processos de polpação termomecânica e quimiomecânica, fazendo com que sua concentração seja menor que a de celulose e lignina. A fração de hemicelulose na polpa e no lodo consiste principalmente em ácidos urônicos. Outros produtos de degradação, como ácidos resínicos, álcoois diterpênicos, taninos, fenóis, juvanionas e compostos orgânicos clorados (furanos, catecóis, hidrocarbonetos clorados, dioxinas, vanilinas e siringil lignina), também são encontrados nas águas residuárias liberadas por esta indústria. Os compostos residuais após o tratamento das águas residuárias podem ser transferidos para o lodo, conferindo toxicidade a ele. Devido à presença de alto teor de carbono e minerais no lodo, a biovalorização pode ser uma abordagem significativa. No entanto, é necessário realizar a hidrólise ou digestão do lodo para solubilizar seus sólidos (KAUR *et al.*, 2020; SINGH *et al.*, 2022).

4.5.2 Lodo primário (LP)

O lodo primário é originado no decantador primário de estações de tratamento de efluentes, sendo formado pela sedimentação gravitacional (KAUR *et al.*, 2020; VELUCHAMY; KALAMDHAD, 2017). Este material é, em essência, o resultado de uma separação sólido/líquido incompleta ao longo das múltiplas etapas produtivas, chegando a concentrar aproximadamente 80% do total de sólidos suspensos presentes nos efluentes gerados (VELUCHAMY; KALAMDHAD, 2017). As perdas de material (fibras) nas fábricas de celulose situam-se em torno de 3–4% (BAJPAI, 2015b). Consequentemente, em muitas unidades industriais, o lodo primário responde pela maior fração dos biossólidos gerados, frequentemente ao redor de 70% da massa total de lodo industrial gerado por toda ETE (VELUCHAMY; KALAMDHAD, 2017).

A composição deste lodo é heterogênea e depende intrinsecamente da matéria-prima utilizada (BAJPAI, 2015b). Quando originado de fibra virgem, o lodo é majoritariamente não contaminado, consistindo em componentes de lignocelulose (celulose, hemicelulose e lignina), finos, fibras de madeira, cargas de fabricação como caulim e carbonato de cálcio, piche e subprodutos de lignina (ALVES *et al.*, 2025; VELUCHAMY; KALAMDHAD, 2017). De modo geral, o lodo primário é composto por uma mistura de material orgânico e inorgânico (ALVES *et al.*, 2025; BAJPAI, 2015b; CALISTO *et al.*, 2014). A Figura 4 exemplifica a composição do lodo primário por meio dos seus teores de umidade, material volátil e cinzas.

Figura 4 – Análise imediata do lodo primário obtido em diferentes fábricas de polpa celulósica.



Fonte: Adaptado de Méndez *et al.* (2009), Bajpai (2015b) e Turner *et al.* (2022).

Um destaque do lodo primário é a sua relativa facilidade de desidratação, atribuída à presença de uma grande proporção de materiais lenhosos e a uma alta razão entre

fibras e finos nos componentes orgânicos, como visto anteriormente (BAJPAI, 2015b; KAUR *et al.*, 2020). Apesar disso, seu destino final é variado. Uma porção pode ser reincorporada na própria fábrica, caso ela seja integrada (polpa celulósica e papel) para a produção de itens de menor qualidade, como papelão, embora seja inadequada para produtos de qualidade superior (BAJPAI, 2015b; VELUCHAMY; KALAMDHAD, 2017). Outras destinações comuns realizadas pelas fábricas incluem o descarte em aterros industriais ou a incineração em suas respectivas caldeiras para geração de energia (KAUR *et al.*, 2020)

Em relação às suas características físico-química, Faubert *et al.* (2019) analisaram o lodo primário de uma fábrica no Canadá com o objetivo de quantificar as emissões diretas de gases de efeito estufa (GEE) geradas pela decomposição do lodo em aterros sanitários. O lodo primário caracterizado em matéria seca apresentou um teor de carbono de 44,8%, nitrogênio total de 0,83%, densidade aparente de 0,179 $Mg \cdot m^{-3}$ (seria igual 1 $g \cdot cm^{-3}$) e relação C:N de 53,9%. Para aprofundar a caracterização deste material, a análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) realizada por Casco *et al.* (2023) revelou a presença de longas fibras de celulose no lodo primário, que se aderem umas às outras formando aglomerados desordenados. Em paralelo, a análise termogravimétrica (TG) permitiu compreender seu comportamento durante a combustão. As curvas de TG mostram uma perda de massa inicial abaixo de 100 °C devido à umidade, seguida pela decomposição da matéria volátil. Para o lodo primário, foram identificados picos de decomposição em 320 °C (atribuído à celulose) e um pico menor em 416 °C (relacionado à lignina). A partir desses dados, foram definidos e calculados índices de combustão, como a temperatura de ignição (T_i), a temperatura máxima de pico (T_p) e a temperatura de esgotamento (T_b), que indicam o início, o auge e o fim da queima, respectivamente.

Ainda sobre caracterização, o estudo de Jaria *et al.* (2015) analisou o carvão ativado proveniente do lodo primário obtido em uma fábrica europeia integrada de papel e polpa celulósica utilizando microscopia eletrônica por varredura (SEM) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com refletância total atenuada (FTIR-ATR). As micrografias SEM, assim como no estudo mencionado anteriormente, revelaram a morfologia fibrosa intacta da matéria-prima, enquanto os

espectros FTIR-ATR mostraram uma composição química complexa, com bandas típicas de materiais celulósicos. Os principais grupos funcionais encontrados incluíram bandas em torno de 3300 cm^{-1} e 2872 cm^{-1}, correspondentes a grupos —OH de fenol ou álcool e relacionadas às vibrações de estiramento das ligações C—H influenciadas pela interação desses grupos com a superfície do material carbonoso, respectivamente. Duas bandas características do íon carbonato foram observadas em torno de 1410 e 870 cm^{-1}. Outros picos incluíram os de 103 cm^{-1}, 1071 cm^{-1} e 1161 cm^{-1}, atribuídos à vibração de estiramento C—O—C do anel piranose; o pico em 1321 cm^{-1}, relacionado às vibrações de flexão C—H; e os picos entre 750–450 cm^{-1}, associados às vibrações de deformação do anel aromático no plano e fora do plano, C—H e estiramento C—C. As bandas em 1649 e 1774 cm^{-1} podem estar relacionadas ao estiramento do anel de benzeno C═C. Essas bandas presentes no espectro do lodo primário são típicas de materiais celulósicos, principalmente na região dos grupos funcionais.

Em estudo conduzido em escala laboratorial, Bokhary *et al.* (2022) avaliaram a influência da taxa de carga orgânica aplicada ao lodo primário de uma fábrica canadense de polpa celulósica sobre o desempenho da membrana e as propriedades dos sólidos suspensos na mistura líquida, empregando um biorreator anaeróbio termofílico de membrana submersa. O lodo primário deste sistema apresentou teor de cinzas de 3,61 ± 0,37%, pH de 7,2 e relação C:N de 285,6%. A Tabela 6 mostra a caracterização geral do lodo primário proveniente de diferentes fábricas, uma exclusivamente de papel, uma de polpa celulósica e a última de papel e polpa celulósica integradas na mesma fábrica.

Tabela 6 – Características do lodo primário em diferentes formatos de fábricas do setor de polpa celulósica.

Parâmetro	Fábrica de papel	Fábrica de polpa celulósica	Fábrica integrada de papel e polpa celulósica
Matéria seca (%m·m^{-1})	ND	22,90–33,00	15–57
Teor de cinzas (%m·m^{-1} de sólidos)	ND	33,10	10–15
Nitrogênio (ppm)	2390–5400	38	450–2800
Fósforo (ppm)	31400	167	100–600
Potássio (ppm)	3170	ND	200–900
Relação C:N	138,92–289,47	ND	111:1–943:1
pH	7,58	6,60–8,00	5,00–11,00
Matéria orgânica (%m·m^{-1})	75,10	36–47,80	ND

ND = não definido.

Fonte: Adaptado de Turner *et al.* (2022).

Em relação à Tabela 6, observa-se que a composição do lodo primário varia consideravelmente conforme o tipo de unidade industrial, com diferenças expressivas nos teores de matéria seca, cinzas, nitrogênio, fósforo, matéria orgânica e pH. Essa variabilidade é compatível com a heterogeneidade já descrita para esse resíduo, cujas propriedades químicas dependem, entre outros fatores, da composição mineral e do teor de matéria orgânica (BAJPAI, 2015b). Quanto ao pH, os valores reportados indicam comportamento variável, abrangendo desde faixas próximas à neutralidade até condições alcalinas, a depender da configuração da fábrica. Esse comportamento pode estar associado, em parte, ao teor de carbonato de cálcio ($CaCO_3$) presente no lodo, derivado das etapas de recuperação química do processo de polpação. Antes da definição de qualquer estratégia de gerenciamento ou aproveitamento, é fundamental que o material seja previamente avaliado em condição completamente ou parcialmente desidratada (TURNER *et al.*, 2022).

O lodo primário é, em geral, adensado e desidratado mecanicamente, com o condicionamento sendo opcional, diferentemente do lodo misto ou biológico. Tratamentos de condicionamento térmico ou com reagentes raramente são aplicados ao lodo primário (BAJPAI, 2015b). O tratamento com reagentes abrange o uso de produtos químicos para formar flocos, visando melhorar a desidratação. A maior parte da água livre no lodo primário pode ser removida por adensadores por gravidade, com os sólidos depositando-se no fundo do tanque. A remoção da água capilar é efetuada mecanicamente, utilizando dispositivos como filtro prensa de correias, filtros de esteiras, prensa de parafuso, filtro a vácuo ou centrífuga. Em determinadas situações, diferentes prensas podem ser empregadas sequencialmente (ANDREOLI *et al.*, 2015).

A respeito da secagem deste lodo, pode ser realizada após a sua desidratação mecânica. Esse processo reduz o volume e aumenta o seu poder calorífico, uma vez que o lodo úmido possui valor de aquecimento negativo. O uso apropriado de calor na secagem pode diminuir custos e otimizar a eficiência do processo. O lodo primário termicamente seco é de mais fácil manuseio e armazenamento (ANDREOLI *et al.*, 2015; FAUBERT *et al.*, 2016).

Em comparação com lodos secundários, o lodo primário apresenta maior facilidade de manuseio e desidratação. Para contornar problemas decorrentes das propriedades insatisfatórias de desidratação de outros tipos de lodo, muitas fábricas optam por misturá-los ao lodo primário. O manuseio individualizado dos diferentes tipos de lodo permite a seleção de processos mais adequados, considerando suas propriedades e opções de uso posterior, assim gerando receita adicional e ampliando as opções de utilização. O lodo primário pode ser empregado, por exemplo, como material adicional na indústria de tijolos, devido à sua influência na porosidade, durabilidade, absorção de água e resistência à compressão (GOEL; KALAMDHAD, 2017; MUÑOZ *et al.*, 2020).

O descarte de lodo primário tem se tornado cada vez mais complexo devido aos requisitos e legislações cada vez mais rigorosas para o tratamento das águas residuárias e à crescente mistura com biolodo. A decomposição do lodo primário e a formação de odores desagradáveis são problemas especialmente relevantes em regiões mais quentes. Dessa forma, é fundamental buscar soluções sustentáveis para o tratamento e descarte adequado do lodo.

Uma possível solução para o lodo primário é sua conversão por pirólise para a produção de adsorventes (CALISTO *et al.*, 2014; JARIA *et al.*, 2019). A evolução desta linha de investigação mostra uma progressão desde a produção de materiais em pó até ao desenvolvimento de carvões ativados granulares (GAC) com maior resistência ao desgaste e à fragmentação. Um exemplo desta prática é o trabalho realizado por Calisto *et al.* (2014) que demonstrou a viabilidade do processo de pirólise do lodo primário, sendo o resíduo pirolisado sob fluxo de N_2 (0,5 $dm^3 \cdot min^{-1}$) a 800 °C, 10 $°C \cdot min^{-1}$ por 150 minutos. Os principais resultados reportaram potencial na remoção do antidepressivo citalopram, indicando o lodo primário como um precursor de baixo custo para adsorventes eficazes.

Subsequentemente, Jaria *et al.* (2019) avançaram na complexidade do processo, desenvolvendo um GAC (denominado PSA-PA) a partir do lodo primário, mediante a incorporação de um agente aglutinante e um processo de ativação química com KOH em duas etapas. O GAC obtido apresentou propriedades físico-químicas análogas a um GAC comercial e demonstrou eficácia na remoção de múltiplos fármacos

(carbamazepina, sulfametoxazol e paroxetina). Estes estudos apontam para uma alternativa sustentável de aproveitamento, que transforma o lodo primário em adsorventes, alinhado com os princípios da economia circular.

4.5.3 Lodo secundário, lodo biológico ou biolodo (LS)

O sistema predominante para o tratamento de efluentes oriundos das indústrias de polpa celulósica consiste na utilização do tratamento biológico por meio do método de lodo ativado, o qual resulta na produção de resíduos biológicos conhecidos como lodo secundário, lodo biológico ou biolodo. Este lodo, rico em biomassa microbiana, é significativamente mais difícil de desidratar quando comparado ao lodo primário (ALVES *et al.*, 2025). Diversas abordagens podem ser adotadas para a disposição do lodo secundário, sendo comum o espessamento ou desidratação, disposição no solo após compostagem e também pela incineração ou em aterros (HAILE *et al.*, 2021; KAUR *et al.*, 2020; TURNER *et al.*, 2022a). Contudo, a eliminação em aterros sanitários ou mediante incineração acarreta tanto na perda do valor intrínseco do material como no aumento das emissões de GEE (GOYCOECHEA *et al.*, 2023).

Por conta do tratamento biológico do efluente, o lodo secundário é composto, principalmente, por organismos mortos e materiais inorgânicos, sendo que 15–20% desse resíduo consiste em material inorgânico, geralmente referido como cinzas (ALVES *et al.*, 2025; BAJPAI, 2015b; CASCO *et al.*, 2023; ODA *et al.*, 2021). Esse resíduo tem potencial para ser recuperado e transformado em diversos tipos de biocombustíveis, seja na forma sólida tais como biocarvão, ou líquidos como bio-óleos e gasosos, ou seja, o biogás (ANUPAM *et al.*, 2022; BOKHARY *et al.*, 2022; CALISTO *et al.*, 2014; ODA *et al.*, 2021). A composição do lodo secundário varia dependendo da fábrica e processos, e compostos presentes na água, como metais, são concentrados nele. Cerca de metade do material seco é composta por elementos combustíveis, como carbono e hidrogênio (BAJPAI, 2015b; MÉNDEZ *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2010).

Além dos componentes combustíveis e cinzas, o lodo secundário contém uma grande variedade de elementos, como metais alcalinos, por exemplo, o sódio (MÉNDEZ *et al.*, 2009). Alguns desses componentes são valiosos quando se considera a

reutilização, como nitrogênio, potássio e fósforo, que são importantes em fertilizantes (ALVES *et al.*, 2025; TURNER *et al.*, 2022a). Devido à sua natureza orgânica, o lodo possui um grande potencial como precursor para a produção de carvão ativado (CALISTO *et al.*, 2014; CASCO *et al.*, 2023; KUMAR; VERMA, 2024; ODA *et al.*, 2021; REIS *et al.*, 2022a). Essa rota de conversão promissora transforma o lodo em carvão ativado, contribuindo não apenas para solucionar o problema da poluição secundária causada por destinação ou disposição inadequada, mas também permitindo seu reaproveitamento no tratamento de diversos compostos indesejáveis (ODA *et al.*, 2021; REIS *et al.*, 2022a; ZHAO; ZHANG, 2022).

A Tabela 7 apresenta os componentes mais significativos do lodo secundário. É importante considerar a composição do lodo ao buscar formas de reutilizá-lo ou tratá-lo, para maximizar o aproveitamento de recursos valiosos e minimizar o impacto ambiental.

Tabela 7 – Composição do lodo secundário de acordo com a literatura.

Parâmetros	**Valores**			
	(CASCO *et al.*, 2023)	(ODA *et al.*, 2021)	(CALISTO *et al.*, 2014)[	(ZHANG *et al.*, 2010)
Teor de Umidade (%m·m⁻¹)	5,70	-	16,83	95,50
Matéria volátil (%m·m⁻¹)	61,30	66,12	64,43	60,10
Carbono fixo (%m·m⁻¹)	11,00	-	10,75	12,20
Teor de Cinzas (%m·m⁻¹)	27,70	25,11	24,82	27,70
C (%)	26,50	61,87	39,07	37,90
H (%)	5,79	-	4,68	-
N (%)	5,34	7,28	6,00	-
O (%)	49,70	22,15	23,33	23,80
Mg (%)	1,30	-	-	0,56
Na (%)	1,60	0,42	-	0,36
Al (%)	2,80	3,08	-	5,81
Si (%)	6,40	3,16	-	0,19
P (%)	1,80	-	-	4,61
S (%)	2,00	0,77	2,10	0,57
Ca (%)	4,20	1,13	-	2,97
Fe (%)	1,80	-	-	7,33
Poder Calorífero (MJ·kg⁻¹)	16,00	-	16,42	15,40

O lodo secundário, por ser constituído majoritariamente por biomassa microbiana e apresentar elevado teor de matéria orgânica e proteínas microbianas, tende a apresentar maior resistência ao desaguamento que o lodo primário. Essa característica dificulta seu manejo, eleva os custos de condicionamento, transporte e disposição final e explica por que, em muitas unidades industriais, esse material é

misturado ao lodo primário para melhorar a etapa de desidratação (BAJPAI, 2015b; KAUR *et al.*, 2020). A sua alta umidade dificulta o processamento, disposição e recuperação de energia. No caso da incineração, essa limitação é particularmente relevante, pois grande parte da energia do processo é consumida na evaporação da água, reduzindo o poder calorífico efetivo do material e tornando a combustão menos eficiente. Agentes químicos podem melhorar a separação sólido-líquido, mas têm desvantagens, como aumento de massa, redução do poder calorífico e toxicidade. A combinação de tratamentos químicos e mecânicos pode auxiliar na desidratação do lodo secundário, alcançando até 40% de sólidos secos (BONILLA *et al.*, 2015).

No estudo de Casco *et al.* (2023), a análise termogravimétrica do lodo secundário foi realizada em atmosfera oxidante, sob fluxo de ar comprimido de 50 $mL \cdot min^{-1}$, com aquecimento de 5 $°C \cdot min^{-1}$. As curvas de termogravimetria (TG) e sua primeira derivada (DTG) evidenciaram dois eventos principais de perda de massa. O primeiro apresentou taxa máxima no DTG a 272 °C e foi associado à liberação e oxidação da fração volátil. O segundo, mais intenso, mostrou pico no DTG a 505 °C, sendo atribuído à combustão do carbono fixo. Nesse cenário, a curva TG representa a variação de massa da amostra com a temperatura, enquanto a curva DTG, correspondente à primeira derivada da TG, expressa a taxa de perda de massa ao longo do aquecimento. Além disso, os parâmetros de combustão reportados para o BS incluíram temperatura de ignição de 256 °C, temperatura de burnout de 534 °C e temperatura de pico máximo de 272 °C, caracterizando o seu comportamento térmico durante a combustão (CASCO *et al.*, 2023).

Neste mesmo escopo, uma pesquisa realizada por Oda *et al.* (2021), a caracterização do lodo secundário foi feita usando micrografias SEM, que mostraram a natureza densa e compactada do lodo devido aos componentes voláteis na forma de matéria orgânica presentes antes da carbonização. A análise termogravimétrica deste resíduo revelou duas perdas de massa principais nas duas taxas de aquecimento estudadas (3,5 e 15 $°C \cdot min^{-1}$). A primeira perda, relacionada à perda de água, ocorreu entre 50 e 172 °C. A segunda perda, associada à decomposição da matéria orgânica, exibiu picos em 298 e 317 °C para taxas de aquecimento de 3,5 e 15 $°C \cdot min^{-1}$,

respectivamente. A taxa de aquecimento mais elevada gerou menor perda de massa na primeira etapa e maior velocidade de degradação na segunda etapa.

No mesmo trabalho de Oda *et al.* (2021), a análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com refletância total atenuada (FTIR-ATR) do lodo revelou diversos grupos funcionais presentes na superfície do material. Esses grupos incluem vibrações de estiramento do grupo O—H (3250–3750 cm^{-1}), funcionalidade C—H das cadeias alifáticas (2850–2960 cm^{-1}), grupos funcionais C═O e -C—O (1655–1030 cm^{-1}), grupo P—O—P (~1000 cm^{-1}), grupo —CONH— (1549 cm^{-1}, 1656 cm^{-1} e 3420 cm^{-1}), anéis aromáticos (860–670 cm^{-1}) e grupos oxigenados contendo nitrogênio, enxofre e fósforo (1549 cm^{-1}, 1410 cm^{-1} e 640–470 cm^{-1}). A identificação desses grupos funcionais contribui para a compreensão da composição química complexa do resíduo.

A desidratação adequada para reutilização, produção de energia ou descarte, além de mitigar problemas com odores e riscos à saúde e ao meio ambiente é feita com dispositivos mecânicos após pré-tratamentos como espessamento, estabilização e condicionamento (ANDREOLI *et al.*, 2015). Frequentemente, o lodo secundário é misturado ao lodo primário nas indústrias de polpa celulósica para facilitar a desidratação (BAJPAI, 2015b; KAUR *et al.*, 2020). Essa combinação, após ser espessada, é desidratada em uma prensa helicoidal, resultando em uma torta com teor de sólidos entre 30–40%. Quando o lodo secundário é desidratado separadamente, utiliza-se uma prensa de correia, e o teor de sólidos da torta obtida é inferior a 20%. Isso evidencia a importância da adição de lodo primário para melhorar a eficiência do processo de desidratação. Os custos associados ao tratamento e desidratação do lodo nas fábricas de polpa celulósica são expressivos e podem representar mais da metade dos custos totais do tratamento de águas residuárias. Portanto, otimizar esse processo ou buscar outras soluções é essencial para reduzir gastos e melhorar a sustentabilidade das operações nessas indústrias (BAJPAI, 2015; BONILLA *et al.*, 2015).

4.6 Tecnologias de conversão termoquímica

A conversão termoquímica abrange processos que aplicam energia térmica para decompor matéria orgânica, transformando biomassa e resíduos, como o lodo industrial, em combustíveis sólidos, líquidos e gasosos, além de insumos químicos de valor agregado (OUADI *et al.*, 2019). Entre os principais processos estão combustão (COIMBRA *et al.*, 2015; LIN *et al.*, 2015a; SKOGLUND *et al.*, 2023; TANG *et al.*, 2022), pirólise (CALISTO *et al.*, 2014; FISCHER *et al.*, 2024; ODA *et al.*, 2021; REIS *et al.*, 2022a; SALIMBENI *et al.*, 2023), gaseificação (HE *et al.*, 2021; YADAV; MOHANTY, 2022; ZHOU *et al.*, 2021), torrefação (CHEN *et al.*, 2021; TORRES *et al.*, 2023; VIEGAS *et al.*, 2021) e carbonização hidrotérmica (CASCO *et al.*, 2023; MENDOZA *et al.*, 2021; NIINIPUU *et al.*, 2020; PHUTHONGKHAO *et al.*, 2024; WANG *et al.*, 2021b). Cada uma dessas rotas tecnológicas opera em faixas específicas de temperatura, pressão, atmosfera reacional e tempo de residência, gerando diferentes distribuições de produtos. A escolha do processo depende das características da matéria-prima, dos produtos-alvo e de condicionantes econômicos e ambientais locais (OUADI *et al.*, 2019).

4.6.1 Pirólise

A pirólise é a decomposição térmica da biomassa em atmosfera inerte, a temperaturas que variam de 300 a 700 °C. O processo resulta em três frações de produtos, uma fração sólida denominada biocarvão ou *biochar*, uma líquida conhecida como bio-óleo e uma mistura de gases não condensáveis composta, principalmente, por monóxido de carbono (CO), gás hidrogênio (H_2) e hidrocarbonetos leves, cuja distribuição é fortemente influenciada pelos parâmetros operacionais (AL-RUMAIHI *et al.*, 2022). Embora o foco desta tese seja a fração sólida, correspondente ao biocarvão ou carvão ativado, o manejo inadequado do bio-óleo e dos gases não condensáveis pode converter o processo em uma nova fonte de passivos ambientais, potencialmente comparável ou até superior ao material precursor (DHYANI; BHASKAR, 2018). O bio-óleo, também denominado licor pirolítico, é uma mistura complexa de ácidos orgânicos, álcoois, aldeídos, cetonas, fenóis, furanos e compostos oligoméricos de maior massa molar, cuja composição depende fortemente das condições operacionais, especialmente da temperatura e da taxa de aquecimento. Em condições

de pirólise lenta, usualmente empregadas para maximizar o rendimento de sólido, essa fração tende a apresentar maior proporção de compostos fenólicos derivados da lignina (GARCIA-NUNEZ *et al.*, 2017). Já os gases não condensáveis possuem poder calorífico suficiente para reaproveitamento energético no próprio processo, por meio de combustão controlada, contribuindo para reduzir a demanda externa de energia e melhorar o balanço energético da rota (PAZ *et al.*, 2023). No caso de lodos da indústria de polpa celulósica, caracterizados por elevado teor de cinzas e pela presença de compostos nitrogenados (ALVES *et al.*, 2025; CASCO *et al.*, 2023; TURNER *et al.*, 2022a), o bio-óleo e a fase aquosa condensada podem concentrar substâncias potencialmente tóxicas, como amônia, compostos sulfurados e frações pesadas de alcatrão. Por isso, a caracterização e o tratamento adequado de todos os fluxos gerados são etapas essenciais para a avaliação ambiental consistente do processo e para sua aplicação em escala tecnológica (PEDROZA *et al.*, 2014).

4.6.1.1 Classificação e tipos de pirólise

A pirólise pode ser classificada de acordo com as condições operacionais empregadas, nomeadamente a taxa de aquecimento, a temperatura final e o tempo de residência dos vapores. Esta classificação é essencial porque determina a distribuição dos produtos e, consequentemente, a aplicação mais adequada do processo (ADHIKARI *et al.*, 2018; GARCIA-NUNEZ *et al.*, 2017).

A pirólise lenta, que é tradicionalmente chamada de carbonização, é caracterizada por baixas taxas de aquecimento (inferiores a 10 °C·min^{-1}), temperaturas moderadas (300–500 °C) e longos tempos de residência (10–100 minutos ou mais). Ela maximiza a produção de biocarvão, que pode representar de 30 a 50% da massa inicial em base seca (TALWAR *et al.*, 2025). Este sólido produzido é um material carbonáceo com elevado teor de carbono fixo (60-80%), baixo teor de voláteis e uma estrutura porosa que, após ativação física (vapor de água a 800–900 °C) ou química (com NaOH, KOH, H_3PO_4 ou $ZnCl_2$), pode atingir áreas superficiais de 100–1200 m²·g^{-1} (BEGUM *et al.*, 2023; HEIDARINEJAD *et al.*, 2020; YI *et al.*, 2021), tornando-o adequado para aplicações como adsorvente de poluentes orgânicos e inorgânicos em efluentes (CALISTO *et al.*, 2014; JARIA *et al.*, 2017; ROY *et al.*, 2022; VIEGAS *et al.*, 2021).

A pirólise rápida, por outro lado, utiliza altas taxas de aquecimento (superiores a 1000 °C·s⁻¹), temperaturas moderadas (450–600 °C) e tempos de residência extremamente curtos (inferiores a 2 segundos), favorecendo a produção de bio-óleo, que pode representar de 40–60% do produto (ADHIKARI *et al.*, 2018). O bio-óleo é um líquido viscoso, de coloração marrom-escura, constituído por uma mistura complexa de compostos orgânicos oxigenados, incluindo ácidos carboxílicos, fenóis, furanos, cetonas e aldeídos. Em sistemas de pirólise de resíduos da indústria papeleira, por exemplo, pode ocorrer a formação de fração orgânica condensável e fase aquosa distintas. Embora apresente potencial energético, sua elevada oxigenação, alta viscosidade, tendência ao envelhecimento e instabilidade durante o armazenamento podem restringir o uso direto, sendo mais realista considerar seu emprego após separação/condicionamento ou em mistura com combustíveis fósseis, a depender da configuração do processo (OUADI *et al.*, 2019). A pirólise intermediária opera em condições intermédias entre a pirólise lenta e a rápida, com taxas de aquecimento moderadas (200–300 °C·min⁻¹ e faixas de 60–600 °C·min⁻¹) e tempos de residência de 10 a 30 segundos (BARR *et al.*, 2019). O resultado é uma distribuição mais equilibrada entre os três produtos: biocarvão (25-40%), bio-óleo (35-50%) e gás (20-30%) (AL-RUMAIHI *et al.*, 2022; TALWAR *et al.*, 2025).

Na literatura são destacados outros tipos de pirólise, como a pirólise flash e a catalítica. A pirólise flash é uma variante da pirólise rápida, operando a temperaturas muito elevadas (800-1000 °C) e tempos de residência inferiores a um segundo, com o objetivo de maximizar a produção de uma mistura de gases, como monóxido de carbono e gás hidrogênio (IGHALO *et al.*, 2022; TALWAR *et al.*, 2025). A pirólise catalítica consiste na utilização de catalisadores, como por exemplo as zeólitas, para melhorar a qualidade dos produtos, principalmente do bio-óleo, por meio da redução do teor de oxigénio e do aumento da proporção de hidrocarbonetos aromáticos. No entanto, a técnica enfrenta desafios relacionados com a desativação, recuperação e regeneração do catalisador, bem como sua potencial toxicidade (LYU *et al.*, 2024; RAHMAN *et al.*, 2018; TALWAR *et al.*, 2025). A Tabela 8 apresenta uma comparação entre os tipos de pirólises e seus parâmetros operacionais de temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência.

Tabela 8 – Principais tipos de pirólise.

Característica	Pirólise Lenta	Pirólise Intermediária	Pirólise Rápida	Pirólise Flash
Temperatura	300–500 °C	400–600 °C	450–600 °C	800–1000 °C
Taxa de Aquecimento	0,1–1 °C·s^{-1}	60–600 °C·min^{-1}	>1000 °C·s^{-1}	Muito Alta
Tempo de Residência (Vapor)	10–100 min	10–30 s	< 2 s	< 0,5 s
Produto Principal	Biocarvão	Balanceado	Bio-óleo	Gases

Fonte: Adaptado de Adhikari *et al.* (2018), Garcia-Nunez *et al.* (2017) e Talwar *et al.* (2025).

4.6.1.2 Parâmetros operacionais

A temperatura é um dos parâmetros mais determinantes do processo de pirólise, pois dirige as vias reacionais e a distribuição de produtos (KUMAR; VERMA, 2024; LIU *et al.*, 2023; MÉNDEZ *et al.*, 2009; REIS *et al.*, 2022a; SOUZA *et al.*, 2021; WYSTALSKA; GROSSER, 2024; ZHU *et al.*, 2025). Neste sentido, valores inferiores a 450 °C tendem a favorecer a produção de biocarvão, uma vez que a despolimerização é menos intensa e as estruturas carbonáceas se estabilizam com maior facilidade (TALWAR *et al.*, 2025). Na faixa entre 450–550 °C, observa-se maximização típica do bio-óleo, devido à despolimerização eficiente das macromoléculas sem craqueamento excessivo dos vapores (GARCIA-NUNEZ *et al.*, 2017). Acima de 550 °C, o craqueamento térmico intensifica a formação de gases não condensáveis e reduz o rendimento de bio-óleo (Garcia-Nunez *et al.*, 2017).

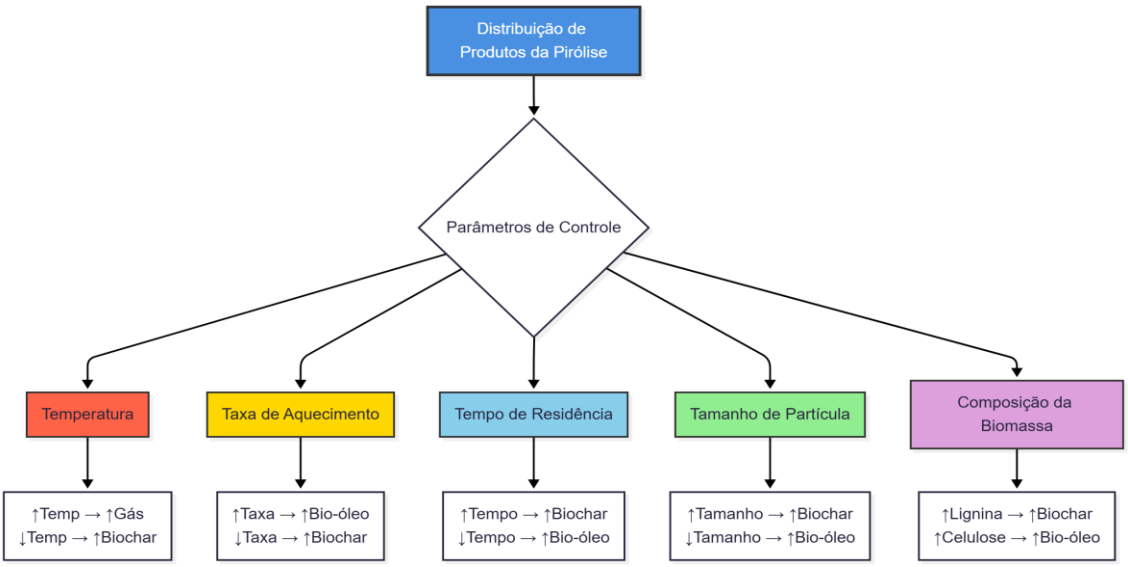
A taxa de aquecimento controla a rapidez com que a biomassa atinge a temperatura de reação e, com isso, as rotas predominantes (BRASSARD *et al.*, 2017; KUMAR; VERMA, 2024; LIU *et al.*, 2023; MANDAL *et al.*, 2023). As taxas lentas, inferiores a 10 °C·min^{-1}, favorecem desidratação e policondensação, enquanto taxas rápidas, superiores a 1000 °C·s^{-1}, promovem a fragmentação das macromoléculas em voláteis que deixam rapidamente a zona reacional (MÉNDEZ *et al.*, 2009; TALWAR *et al.*, 2025; TARELHO *et al.*, 2020; ZHAO *et al.*, 2024).

O tempo de residência corresponde ao período em que os vapores permanecem na zona quente do reator (BRASSARD *et al.*, 2017; KUMAR; VERMA, 2024; LIU *et al.*, 2023; SALIMBENI *et al.*, 2023; WANG *et al.*, 2019; ZANONA *et al.*, 2023). Sendo assim, os valores curtos, inferiores a 2 s, são característicos da pirólise rápida e minimizam craqueamento secundário e repolimerização, pois tempos longos

favorecem conversões secundárias por repolimerização e aumentam a produção de gases mais estáveis (GARCIA-NUNEZ *et al.*, 2017).

Um outro fator operacional pontuado na literatura é sobre a baixa condutividade térmica da biomassa e dos resíduos agroindustriais, que torna o tamanho de partícula um fator crítico para a transferência de calor (GARCIA-NUNEZ *et al.*, 2017). Ou seja, as partículas maiores geram gradientes internos de temperatura que induzem comportamento no núcleo e ampliam a formação de biocarvão por reações secundárias intrapartículas (GARCIA-NUNEZ *et al.*, 2017). A Figura 5 destaca os parâmetros operacionais primordiais para pirólise.

Figura 5 – Fatores que influenciam a distribuição de produtos na pirólise.



Fonte: Adaptado de Adhikari *et al.* (2018), Garcia-Nunez *et al.* (2017) e Talwar *et al.* (2025).

4.6.1.3 Tecnologias de reatores para pirólise

A seleção do tipo de reator define o regime de pirólise e condiciona a transferência de calor e massa, o que determina as faixas operacionais e a distribuição de produtos (AL-RUMAIHI *et al.*, 2022; BARR *et al.*, 2019). Em leito fixo, a biomassa permanece estacionária e é aquecida por condução e radiação a partir das paredes do reator. Trata-se de um arranjo simples, estável e de baixo custo, adequado à pirólise lenta com foco em biocarvão, porém com aquecimento lento e não uniforme e operação tipicamente em batelada, o que limita a produtividade (BARR *et al.*, 2019; GARCIA-NUNEZ *et al.*, 2017).

Outra configuração é um reator de pirólise que utiliza vapor de água como gás de arraste e opera em ausência de oxigênio, permitindo a decomposição térmica de materiais orgânicos sem combustão (LARIONOV *et al.*, 2022; SIERRA *et al.*, 2024). Nessa configuração, o vapor é introduzido para transportar os voláteis e atuar como agente de ativação física, mantendo uma atmosfera redutora e controlando a temperatura entre 400 e 900 °C, conforme a matéria-prima utilizada e a finalidade do processo (FERNANDEZ *et al.*, 2022). Em relação ao nitrogênio, o uso de vapor favorece reações suaves de gaseificação heterogênea entre o carbono e a água, com formação de CO e H_2 (LARIONOV *et al.*, 2022). Esse mecanismo promove a abertura de poros e o aumento da área superficial do material carbonáceo produzido (SIERRA *et al.*, 2024). Em leito fluidizado, gás inerte suspende partículas aquecidas e a biomassa, promovendo mistura intensa e homogeneidade térmica (RAZA *et al.*, 2021). O resultado é aquecimento rápido, operação contínua e maximização do bio–óleo, embora se exija biomassa finamente particulada e maior consumo de gás, com condições típicas de 450 a 550 °C, partículas menores que 2 mm e tempo de residência de vapores inferior a 2 s (GARCIA-NUNEZ *et al.*, 2017; TALWAR *et al.*, 2025).

No reator de parafuso, os eixos helicoidais transportam a biomassa por um tubo aquecido, permitindo operação contínua e o controle do tempo de residência do sólido. Não requer gás de fluidização, apresenta boa estabilidade mecânica e aceita variação de tamanho de partícula, porém a transferência de calor é menos eficiente que em leito fluidizado e há desgaste por abrasão e risco de pontos quentes (GARCIA-NUNEZ *et al.*, 2017; TALWAR *et al.*, 2025). O cone rotativo movimenta biomassa e areia quente, elevando a taxa de transferência de calor e diminuindo o tempo de residência, com adequação para pirólise rápida, embora imponha maior complexidade mecânica e desafios de escalonamento (AL-RUMAIHI *et al.*, 2022). Em reatores a vácuo, a operação em pressão reduzida diminui a temperatura de ebulição dos voláteis e facilita a remoção de vapores, o que reduz reações secundárias e pode melhorar a qualidade do bio–óleo, mas com maior custo e complexidade para manter o vácuo em grande escala (AL-RUMAIHI *et al.*, 2022; TALWAR *et al.*, 2025).

Os reatores de micro-ondas realizam aquecimento volumétrico e seletivo, com resposta rápida e controle de temperatura, adequados a unidades modulares de pequena escala (FERNÁNDEZ; MENÉNDEZ, 2011). As limitações principais são a penetração restrita do campo eletromagnético, o custo energético e a ampliação de escala (AL-RUMAIHI *et al.*, 2022). Em reatores de plasma, o gás ionizado atinge temperaturas muito elevadas (entre 1.500 a 30.000 °C) que promovem conversões rápidas e extensas, porém com alto consumo energético e custos mais elevados (AL-RUMAIHI *et al.*, 2022; TALWAR *et al.*, 2025). Uma síntese comparativa das vantagens, limitações e aplicações encontra-se na Tabela 9.

Tabela 9 – Comparação de vantagens, desvantagens e aplicações dos principais reatores de pirólise.

Tipo de reator	Vantagens	Desvantagens	Aplicação principal
Leito fixo	Simplicidade e baixo custo. Adequado à produção de biocarvão	Aquecimento lento e não uniforme. Operação em batelada	Pirólise lenta e biocarvão
Leito fluidizado	Mistura intensa e temperatura uniforme. Operação contínua. Alto rendimento de bio–óleo	Maior complexidade. Necessidade de partículas < 2mm. Consumo de gás e erosão	Pirólise rápida e bio–óleo
Parafuso (*auger*)	Operação contínua. Controle de tempo de residência. Sem gás de fluidização	Transferência de calor menos eficiente. Desgaste mecânico e pontos quentes	Pirólise intermediária e rápida
Cone rotativo	Transferência de calor muito rápida. Tempo de residência curto	Complexidade mecânica. Desafios de escalabilidade	Pirólise rápida e bio–óleo
Vácuo	Redução da temperatura efetiva de pirólise. Menos reações secundárias	Maior custo e complexidade para manter o vácuo	Bio–óleo de maior qualidade
Micro-ondas	Aquecimento volumétrico e rápido. Controle preciso	Penetração limitada e desafios de escala. Custo energético	Unidades modulares de pequena escala
Plasma	Temperaturas muito altas e conversão acelerada	Alto consumo energético e custo	Processos avançados com forte conversão

Fonte: Adaptado de Adhikari *et al.* (2018), Al-Rumaihi *et al.* (2022), Garcia-Nunez *et al.* (2017) e Talwar *et al.* (2025).

4.6.2 Gaseificação

A gaseificação é um processo de oxidação parcial que converte o lodo em uma mistura de gases com aplicação combustível, denominado gás de síntese ou *syngas*, a temperaturas superiores a 700 °C, tipicamente entre 800 e 1000 °C. O agente gaseificante pode ser ar, oxigênio puro, vapor de água ou uma combinação destes. O *syngas* produzido é uma mistura de monóxido de carbono (CO, 15–25%), hidrogênio (H_2, 10–20%), dióxido de carbono (CO_2, 10–15%), metano (CH_4, 2–5%) e nitrogênio

(N_2, quando se utiliza ar), com um poder calorífico inferior (PCI) que varia de 4 a 6 $MJ \cdot Nm^{-3}$ para gaseificação com ar e de 10 a 15 $MJ \cdot Nm^{-3}$ para gaseificação com oxigênio ou vapor (HE *et al.*, 2021; OUADI *et al.*, 2019; YADAV; MOHANTY, 2022; ZHOU *et al.*, 2021).

O gás de síntese produzido pode ser utilizado diretamente para geração de calor e eletricidade ou como matéria-prima para a síntese de combustíveis líquidos e produtos químicos por meio de processos como Fischer-Tropsch (MOHAMMED *et al.*, 2017; YADAV; MOHANTY, 2022). O estudo realizado por Kuparinen e Vakkilainen (2017) descreve a aplicação da gaseificação de biomassa florestal para produção de gás de síntese utilizado em fornos de cal, tradicionalmente alimentados por gás natural. A gaseificação apresenta vantagens particulares para o tratamento de biomassa com elevado teor de umidade e cinzas, sendo uma alternativa à incineração com potencial para maior eficiência energética.

4.6.3 Carbonização hidrotérmica (HTC)

A carbonização hidrotérmica ou hidrotermal é um processo de conversão em água líquida sob condições subcríticas, tipicamente de 180 a 260 °C e pressões autógenas da ordem de 2 a 6 MPa, no qual a própria água atua como meio reacional e indutor catalítico de hidrólise, desidratação e descarboxilação (MENDOZA MARTINEZ *et al.*, 2021). Nessas condições, lodos com alta umidade são convertidos em hidrocarvão (*hydrochar*), concomitantemente à geração de um licor orgânico solúvel e de uma corrente gasosa majoritariamente composta por CO_2 (CZERWIŃSKA *et al.*, 2022; REZA *et al.*, 2013). Para lodos de polpa celulósica e papel, a operação sem pré-secagem contorna o principal gargalo energético do condicionamento térmico, ao mesmo tempo em que aumenta a densidade energética e a estabilidade do sólido por remoção de oxigênio e enriquecimento relativo em carbono fixo (MENDOZA *et al.*, 2021).

Do ponto de vista de balanço de produtos, o hidrocarvão retém, em geral, parcela substancial da massa e do conteúdo energético da alimentação, enquanto o licor concentra fração relevante do carbono em ácidos orgânicos leves e outros intermediários, com elevada biodegradabilidade. Essa característica habilita arranjos

integrados com digestão anaeróbia para recuperação adicional de energia ou de intermediários químicos (REZA *et al.*, 2013). Como destacado por Mendoza *et al.* (2021), em lodos industriais, a HTC também pode reduzir espécies inorgânicas problemáticas, como cloro, sódio e potássio, o que mitiga incrustações e problemas de cinzas em usos energéticos subsequentes. Em termos de maturidade tecnológica, há demonstrações da HTC em escala piloto e implantação em escala plena reportadas para o setor de celulose e papel, fornecendo dados operacionais e ambientais para integração a sistemas de tratamento e valorização de resíduos (MÄKI *et al.*, 2021).

4.6.4 Combustão e torrefação

A combustão corresponde à oxidação completa do lodo a altas temperaturas, tipicamente acima de 850 °C, na presença de excesso de ar. O processo gera calor, dióxido de carbono, vapor d'água e cinzas, e o calor pode ser convertido em vapor e eletricidade, aumentando a autossuficiência energética da fábrica. Trata-se de tecnologia amplamente empregada, capaz de reduzir o volume do resíduo em até 90% (OUADI *et al.*, 2019).

As principais limitações decorrem do alto teor de umidade do lodo, usualmente entre 80 e 95%. Nestas condições, é comum a necessidade de combustíveis auxiliares para manter a combustão autógena, o que pode comprometer o balanço energético. A literatura indica teor mínimo de sólidos secos entre 40 e 60% para autossuficiência térmica, patamar que demanda desidratação mecânica e secagem térmica com custos elevados (BAJPAI, 2015b). A presença de cloro e metais tóxicos pode favorecer a formação de dioxinas, furanos, ácido clorídrico (HCl) e óxidos de nitrogênio e enxofre (NO_x e SO_x), exigindo sistemas de controle de emissões como lavadores, precipitadores eletrostáticos e redução catalítica seletiva (BAJPAI, 2015b).

Por sua vez, a torrefação é um pré-tratamento térmico em atmosfera inerte, operando entre 200 e 300 °C (PRADEEP *et al.*, 2025; TORRES *et al.*, 2023). O processo remove umidade e parte dos voláteis, resultando em um sólido com propriedades combustíveis aprimoradas, maior hidrofobicidade e melhor moabilidade. O produto pode ser densificado em pellets ou briquetes para facilitar transporte e armazenamento (PRADEEP *et al.*, 2025). Em lodo de polpa celulósica, a torrefação

seguida de peletização produz um combustível sólido com poder calorífero superior (PCS) entre 18 e 22 $MJ \cdot kg^{-1}$, comparável a carvões minerais, e viabiliza a co-combustão em caldeiras de biomassa ou carvão com adaptações mínimas (TORRES *et al.*, 2023)

A torrefação é um processo de pré-tratamento térmico em atmosfera inerte, que ocorre em uma faixa de temperatura inferior ao empregado na pirólise lenta, visando melhorar as propriedades da biomassa para posterior conversão energética. Este processo remove a umidade e os compostos voláteis, resultando num produto sólido com maior densidade energética.

4.7 Rotas de conversão bioquímica

As rotas bioquímicas utilizam a ação de microrganismos ou enzimas para decompor a matéria orgânica do lodo em condições mais brandas de temperatura e pressão em comparação com os métodos termoquímicos (BONILLA *et al.*, 2018; GOYCOECHEA *et al.*, 2023; PEI *et al.*, 2016). A digestão anaeróbia e a hidrólise enzimática são as principais tecnologias desta categoria.

4.7.1 Digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia (DA) é um processo biológico em que um conglomerado microbiano decompõe a matéria orgânica na ausência de oxigênio, gerando biogás e um resíduo estabilizado denominado digestato (GOYCOECHEA *et al.*, 2023). O biogás consiste em metano (CH_4, 50–75%) e dióxido de carbono (CO_2, 25–50%). A conversão ocorre em quatro etapas sequenciais. Na hidrólise, polímeros complexos como celulose, hemicelulose, proteínas e lipídeos são convertidos em monômeros solúveis. Na acidogênese, esses monômeros formam ácidos graxos voláteis (AGV), álcoois, H_2 e CO_2. Na acetogênese, AGV de cadeia longa são convertidos em acetato, H_2 e CO_2. Na metanogênese, o metano é produzido a partir de acetato pela via acetoclástica ou a partir de H_2 e CO_2 pela via hidrogenotrófica (MEYER; EDWARDS, 2014; VELUCHAMY; KALAMDHAD, 2017).

O biogás apresenta poder calorífico inferior de 20 a 25 $MJ \cdot Nm^{-3}$ e pode ser aplicado em cogeração de eletricidade e calor, ou purificado para biometano com fração de CH_4 superior a 95%, viabilizando injeção em rede ou uso veicular. O digestato contém nitrogênio (N) entre 2 e 4%, fósforo entre 1 e 2% (P_2O_5) e potássio entre 0,5 e 1,5% (K_2O), o que sustenta seu uso como biofertilizante e a reciclagem de nutrientes (KAUR *et al.*, 2020; VELUCHAMY; KALAMDHAD, 2017).

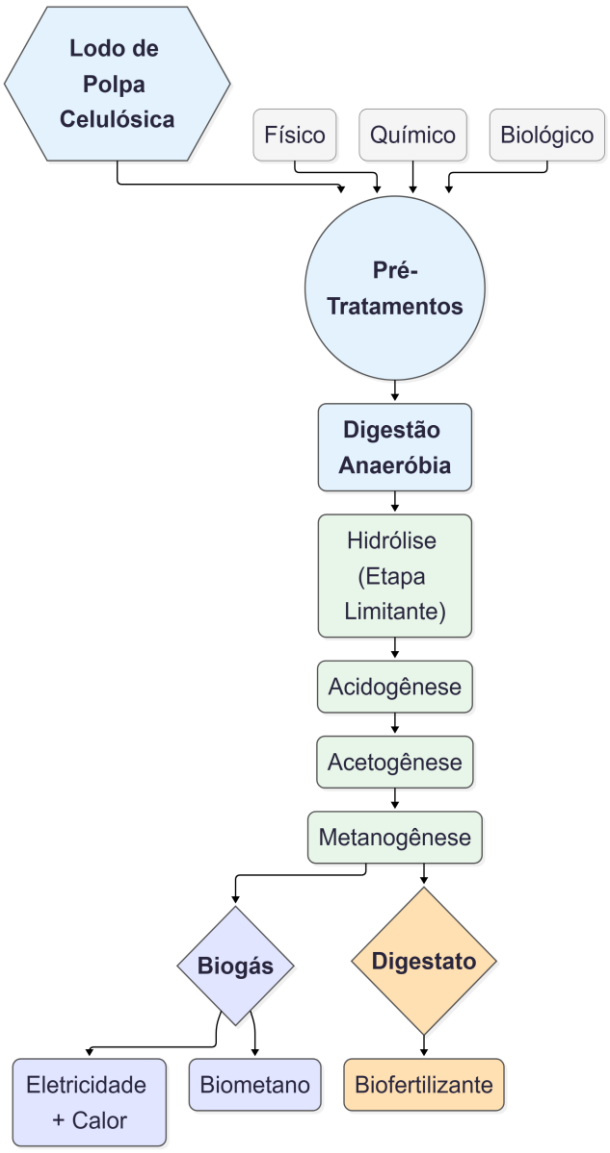
A eficiência da DA do lodo de polpa celulósica é limitada pela recalcitrância do substrato (BONILLA *et al.*, 2018; KAMALI *et al.*, 2016; MANDEEP *et al.*, 2019). A hidrólise é o passo limitante devido à estrutura lignocelulósica do lodo primário e à parede celular rígida da biomassa microbiana no lodo secundário. Para o lodo não tratado, rendimentos de metano situam-se em 100 a 200 mL $CH_4 \cdot g^{-1}$ de sólidos voláteis (SV), inferiores à faixa de 300 a 400 mL $CH_4 \cdot g^{-1}$ SV observados em substratos facilmente biodegradáveis (MANDEEP *et al.*, 2019; VELUCHAMY; KALAMDHAD, 2017).

Diversas tecnologias de pré-tratamento têm sido avaliadas para superar essa limitação (GOYCOECHEA *et al.*, 2023; KAMALI *et al.*, 2016; VELUCHAMY; KALAMDHAD, 2017).

- **Físicos:** trituração mecânica, ultrassom, micro-ondas e tratamento térmico entre 70 e 180 °C. Aumentam a área superficial e rompem estruturas celulares. Tratamento a 120 a 150 °C por 30 a 60 min pode elevar a produção de metano em 40 a 80%.
- **Químicos:** ácido com H_2SO_4 ou HCl, alcalino com NaOH ou $Ca(OH)_2$ e oxidativo com H_2O_2 ou O_3. Pré-tratamento alcalino com NaOH entre 0,1 e 0,5M à temperatura ambiente por 24 h pode aumentar a produção de metano em 50 a 150% devido à solubilização de lignina e hemicelulose.
- **Biológicos:** adição de enzimas como celulases, xilanases e lacases ou uso de fungos. Operam em condições brandas e são específicos, porém implicam custos mais elevados e tempos de tratamento de dias a semanas.

A Figura 6 detalha da digestão anaeróbia do lodo com pré-tratamentos e aplicações dos produtos.

Figura 6 – Fluxograma da digestão anaeróbia do lodo.



Fonte: Adaptado de Veluchamy e Kalamdhad (2017) e Kaur *et al.* (2020).

4.7.2 Hidrólise enzimática

A hidrólise enzimática consiste no uso de celulases e hemicelulases para converter a fração lignocelulósica do lodo de uma indústria de polpa celulósica em açúcares fermentáveis como glicose, xilose e arabinose. A opção enzimática é preferível à hidrólise ácida por operar em condições brandas de pH (4,5–5,5) e temperatura de 45 a 55 °C, por não formar inibidores de fermentação e por apresentar alta seletividade (ZAMBARE; CHRISTOPHER, 2020). Uma barreira recorrente é a adsorção não produtiva das enzimas em lignina e minerais, bem como o tamponamento de pH por

carbonato de cálcio, que reduzem a eficiência catalítica. De acordo com Naicker *et al.* (2020), surfactantes não iônicos como Tween (monolaurato de sorbitano polioxietilenado) e polietilenoglicóis mitigam a adsorção sobre lignina e $CaCO_3$ e elevam os rendimentos de açúcares, com faixas típicas de 3 a 9% em massa sobre fibras e possibilidade de reduzir a dosagem de celulase abaixo de 15 FPU g^{-1} de celulose. O mesmo estudo recomenda sequências de pré-tratamento com desmineralização e deslignificação para remover cinzas e frações recalcitrantes, ampliando a acessibilidade da celulose e diminuindo o custo enzimático específico, já que a etapa enzimática tende a ser o principal componente de custo do processo de sacarificação (NAICKER *et al.*, 2020).

Em escala de bancada, Zambare e Christopher (2020) avaliaram a hidrólise do lodo primário com Cellic® CTec2 e observaram que o uso de polietilenoglicol 4000 elevou o rendimento de hidrólise a 74,4%, aproximadamente o dobro do controle, sendo o teor de sólidos e a carga enzimática os fatores mais influentes segundo a análise por superfície de resposta. O estudo também indicou a possibilidade de recuperar 40% da enzima por ultrafiltração com manutenção de 85% da atividade catalítica, o que reduz custos operacionais na reciclagem enzimática. O hidrolisado gerou 9,7 $g \cdot L^{-1}$ de etanol com rendimento de 92% do teórico por *Saccharomyces cerevisiae* e sustentou a produção de biolipídeos por *Cutaneotrichosporon oleaginosum* com acúmulo de 37,8% da massa celular seca, adequado à síntese de biodiesel por transesterificação (ZAMBARE; CHRISTOPHER, 2020).

O trabalho de Dey *et al.* (2021) indica que estratégias de integração de etapas e de otimização multivariada melhoram substancialmente o desempenho em fermentação alcoólica. A rota de sacarificação e co-fermentação semi-simultânea foi empregada com otimização via metodologia de superfície de resposta, uso de surfactantes e co-solventes para aliviar a adsorção enzimática e emprego de pré-tratamentos ácidos leves para mitigar o efeito das cinzas. O estudo reportou 42,34 $g \cdot L^{-1}$ de etanol com carga de sólidos de 18% e rendimento de 0,53 $g \cdot g^{-1}$ com 15% de sólidos após otimização de dose enzimática e surfactante, valores que evidenciam a importância de controlar adsorção não produtiva e tamponamento de pH por minerais do lodo na etapa de hidrólise e na etapa fermentativa subsequente (DEY *et al.*, 2021).

Em resumo, a rota enzimática aplicada ao lodo de polpa celulósica requer a adequação da matriz por remoção de cinzas e frações lignínicas para reduzir adsorção enzimática e corrigir o pH efetivo do meio reacional, o que pode ser obtido por fracionamento e lavagens ácidas de baixa severidade conforme apontam as revisões e guias de processo do setor (NAICKER *et al.*, 2020) e os estudos de desempenho com mitigação de cinzas e de $CaCO_3$. Outra rota, é o uso racional de aditivos surfactantes que deslocam o equilíbrio de adsorção em favor da fibra, elevam a conversão a açúcares e permitem reduzir a carga enzimática sem penalizar a taxa de hidrólise, especialmente com Tween em faixas moderadas de adição (NAICKER *et al.*, 2020). Por fim, a integração de etapas de hidrólise e fermentação com otimização multivariada de sólidos, dose enzimática e aditivos, demonstrou concentrações e rendimentos de etanol competitivos a partir de lodos, mesmo em cargas de sólidos elevadas típicas de processos economicamente viáveis em escala industrial (DEY *et al.*, 2021).

4.8 Aplicações em materiais de construção e agricultura

O lodo e seus derivados (biocarvão, hidrocarvão e cinzas) proveniente de fábricas de polpa celulósica apresentam composição lignocelulósica e conteúdo mineral que habilitam usos como matéria-prima secundária em materiais cimentícios, cerâmica vermelha, compósitos poliméricos e insumos para o solo (FAUBERT *et al.*, 2017; MOHAMMADI *et al.*, 2019; SIMÃO *et al.*, 2018). A variabilidade do lodo exige caracterização prévia para adequar rota de valorização, uma vez que teores de fibras, cinzas e contaminantes influenciam desempenho, segurança e conformidade regulatória. Os trabalhos recentes destacam esse potencial e indicam que a seleção de processos deve considerar tanto propriedades do lodo como requisitos das aplicações finais, com controle de riscos ambientais e de qualidade do produto. A avaliação físico-química é determinante para a triagem tecnológica e para a redução de incertezas no escalonamento (JELE *et al.*, 2022).

4.8.1 Cimento e concreto

As cinzas de lodo e frações calcárias associadas ao ciclo de recuperação química podem atuar como materiais cimentícios suplementares quando adequadamente processadas (AKHTAR; SARMAH, 2018; INGALE; NEMADE, 2023; VASHISTHA *et al.*, 2019). A cinza em concreto indica viabilidade técnica para substituição parcial do cimento em faixas moderadas, com ganhos potenciais em desempenho e redução do consumo de clínquer. A reatividade depende da composição e do histórico térmico, sendo relatado que a calcinação entre 700 e 850 °C reduz a matéria orgânica residual, ajusta a baixa granulometria e favorece a formação de fases ativas, sendo que substituições de 5 a 10% em massa do cimento tendem a preservar ou melhorar as propriedades mecânicas, enquanto teores de 15 a 20% demandam otimização de relação entre água aglomerante, baixa granulometria e condições de cura para mitigar diminuição de resistência à compressão. Esses ajustes são discutidos em revisão recente com base em resultados de concretos e argamassas com cinza de lodo de fábrica de papel (INGALE; NEMADE, 2023).

A adição de biocarvão aos compósitos de cimento tem sido explorada como estratégia de cura interna e de refinamento de poros. Uma meta-análise com base em ampla base de dados experimentais mostra que dosagens inferiores a 2,5% da massa do aglomerante tendem a manter ou elevar a resistência à compressão aos sete e vinte e oito dias, com efeitos positivos associados a biocarvão produzidos acima de 450 °C e com granulometria fina. Os ganhos ficam menos evidentes em concretos com agregados, o que reforça a necessidade de compatibilizar o desenho de mistura, a finura do biocarvão e a relação água cimento (ZHAO *et al.*, 2024).

As frações calcárias de lodo, quando tratadas e ajustadas em granulometria, podem substituir parte do cimento ou do agregado miúdo. Conforme discutido por Vashistha *et al.* (2019), destacam-se substituições de 10 a 30% do ligante ou de 25 a 30% do agregado miúdo, com benefícios ambientais e técnicos quando combinadas a outras adições minerais e quando a compatibilidade química é respeitada. Este estudo enfatiza a necessidade de controle de finos, alcalinidade e contaminantes para garantir durabilidade e desempenho do compósito cimentício final.

Dentre destas observações, a incorporação de cinzas de lodo em teores de 5 a 10% é tecnicamente consistente e ambientalmente relevante. O uso de biocarvão abaixo de 2,5% pode favorecer resistência e controle de fissuração por cura interna. As substituições mais elevadas ou o uso de lodo calcário requerem calibração de finura, demanda de água e estratégia de cura. As principais lacunas apontadas nos trabalhos incluem padronização de métodos de ativação térmica, parâmetros de durabilidade em ambientes agressivos e protocolos de controle de variabilidade interlotes (GOEL; KALAMDHAD, 2017; INGALE; NEMADE, 2023; VASHISTHA *et al.*, 2019; ZHAO *et al.*, 2024).

4.8.2 Tijolos cerâmicos e biocompósitos

A incorporação de lodo desidratado em massas de cerâmica vermelha atua como agente durante a queima. A volatilização da fração orgânica entre 900 e 1100 °C gera uma microestrutura porosa e redução de massa específica, com efeitos positivos sobre o isolamento térmico. Alguns estudos experimentais reportam formulações com 5 a 20% de lodo, que reduzem a densidade e melhoram o desempenho térmico, mantendo a resistência à compressão em níveis normativos quando a dosagem é controlada. Foram identificados que valores próximos de 10% têm sido relatados como ponto de equilíbrio entre leveza e resistência, enquanto teores superiores a 20% podem comprometer a integridade mecânica e aumentar emissões gasosas, o que demanda controle de temperatura e tempo de queima e avaliação prévia do teor de cinzas e de contaminantes (GOEL; KALAMDHAD, 2017). A rota é tecnicamente viável para reduzir densidade e melhorar isolamento térmico, desde que a incorporação do lodo se mantenha entre 5 e 15% e que se controle a sinterização. A heterogeneidade do lodo requer protocolos de caracterização mineralógica e de emissões em forno, além de diretrizes de processamento para garantir repetibilidade (JELE *et al.*, 2022; YARAS, 2020).

A fração fibrosa do lodo primário, composta majoritariamente por celulose e hemicelulose, pode ser direcionada a biocompósitos poliméricos como material de reforço. A viabilidade depende do grau de purificação das fibras, do controle de cinzas e do tratamento de superfície para melhorar a adesão com a matriz. A literatura de caracterização de lodos de fábricas de polpa celulósica descreve variabilidade de

fibras e de cargas minerais que impactam a processabilidade e o desempenho mecânico dos compósitos. É destacado que a triagem por teor de fibras, lignina e cinzas, acompanhada de ensaios de purificação e modificação superficial, é etapa crítica para definir a rota de valorização em biocompósitos e para reduzir riscos de falhas por interface fraca ou abrasão causada por minerais remanescentes. Esses aspectos são apresentados em estudo de caracterização e beneficiamento de lodos do setor (DAS *et al.*, 2022; HAILE *et al.*, 2021; JELE *et al.*, 2022). A rota de biocompósitos é promissora para aproveitamento da fração fibrosa, mas depende de estratégias robustas de purificação e compatibilização. O principal desafio é mitigar o efeito de cinzas sobre desgaste e interface fibra-matriz. As oportunidades incluem tratamentos alcalinos brandos, agentes compatibilizantes e seleção de matrizes poliméricas compatíveis com fibras celulósicas. A definição de métricas padronizadas de pureza de fibra, teor de cinzas e desempenho mecânico ajudará a reduzir a variabilidade e a acelerar o escalonamento (DAS *et al.*, 2022; JELE *et al.*, 2022).

4.8.3 Aplicações na agricultura

O uso do lodo e de seus derivados no solo deve ser precedido de avaliação de contaminantes e de estabilidade. Os produtos transformados como biocarvão e hidrocarvão apresentam maior estabilidade e menor propensão à lixiviação de contaminantes quando comparados ao lodo bruto. A literatura de caracterização recomenda triagem de metais, compostos orgânicos potencialmente tóxicos e sais, além de ensaios agronômicos para avaliar disponibilidade de nutrientes e impactos na microbiota. Esses cuidados são essenciais para assegurar benefícios agronômicos e ambientais na aplicação em solos agrícolas (JELE *et al.*, 2022; MOHAMMADI *et al.*, 2019; SUN *et al.*, 2021).

A aplicação direta do lodo é limitada por riscos ambientais e por variabilidade composicional. A conversão em biocarvão e hidrocarvão, associada a protocolos de qualificação, amplia a segurança de uso e a eficiência agronômica. A agenda de pesquisa inclui estudos de longo prazo sobre dinâmica de nutrientes, interação com a biota do solo e avaliação de riscos por contaminantes persistente (KAMBO; DUTTA, 2015; OSMAN *et al.*, 2022; VILAS-BOAS *et al.*, 2021).

4.9 Modelos de isotermas de adsorção

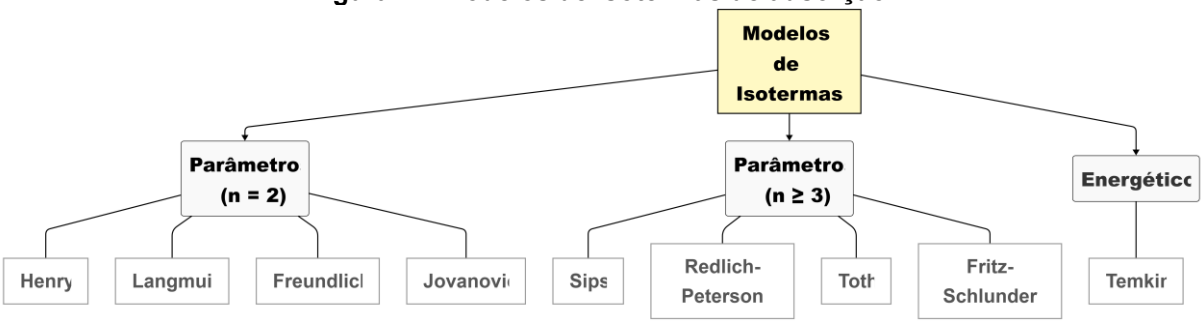
A adsorção é um fenômeno de superfície no qual moléculas de um fluido (adsorbato) acumulam-se na interface de um sólido (adsorvente), podendo envolver mecanismos de fisissorção, quimissorção ou interações eletrostáticas, em função das características físico-químicas do sistema (WANG; GUO, 2020b). O processo depende de múltiplos fatores que influenciam diretamente a capacidade e a eficiência de remoção de contaminantes: a área superficial específica do adsorvente, a temperatura da solução, o pH, a concentração inicial do adsorbato e a natureza das interações entre adsorvente e adsorbato (AYAWEI *et al.*, 2017). A relação de equilíbrio entre as concentrações do adsorbato na fase líquida e na fase adsorvida, denominada isoterma de adsorção, é essencial para a compreensão e o dimensionamento do processo, uma vez que relaciona a quantidade de adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente com a sua concentração de equilíbrio em solução a temperatura constante (WANG; GUO, 2020b). Um parâmetro crítico que governa a afinidade eletrostática do adsorvente pelos contaminantes é o ponto de carga zero (pH_{pcz}), definido como o valor de pH no qual a carga superficial líquida do sólido é nula (HAMDAOUI; NAFFRECHOUX, 2007). Quando o pH da solução é inferior ao pH_{pcz}, a superfície do adsorvente adquire carga positiva pela protonação dos grupos funcionais superficiais, favorecendo a atração de ânions e espécies carregadas negativamente presentes na fase líquida; inversamente, em pH superior ao pH_{pcz}, a desprotonação torna a superfície carregada negativamente, promovendo preferência por cátions (FIJOŁEK *et al.*, 2021; KUMAR *et al.*, 2021; NETTO *et al.*, 2025). A distinção entre fisissorção, predominantemente regida por forças de van der Waals, em geral reversível e de baixa seletividade, e quimissorção, associada à formação de ligações químicas, usualmente irreversível e mais seletiva, é fundamental para a correta interpretação dos parâmetros obtidos pelos modelos (AYAWEI *et al.*, 2017).

A descrição do equilíbrio de adsorção por meio de isotermas constitui etapa central na interpretação de sistemas adsorvente–adsorbato, pois permite relacionar a concentração do soluto na fase líquida à quantidade retida na fase sólida em temperatura constante. Além de fornecer parâmetros de capacidade e afinidade, a modelagem isotérmica auxilia na inferência sobre heterogeneidade superficial,

energia de adsorção e saturação de sítios. Estudos da literatura científica destacam que a escolha do modelo não deve se basear apenas no maior coeficiente de ajuste, mas também na coerência físico-química da equação, na presença de capacidade finita em altas concentrações, no atendimento ao comportamento linear em baixas concentrações e na adequação do modelo ao mecanismo presumido do sistema (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; AYAWEI *et al.*, 2017).

A Figura 7 apresenta um esquema didático dos principais modelos de isotermas de adsorção empregados na interpretação do equilíbrio adsorvente–adsorbato.

Figura 7 – Modelos de isotermas de adsorção.



Fonte: Autor (2026).

Do ponto de vista metodológico, a literatura também ressalta que a linearização de isotermas pode alterar a estrutura do erro experimental e produzir estimativas enviesadas dos parâmetros, razão pela qual a regressão não linear tende a ser preferível, sobretudo quando se pretende atribuir significado físico aos coeficientes do modelo. Nesse contexto, testes complementares, como qui-quadrado, soma de erros e análise de dispersão, são recomendados para a seleção do ajuste mais consistente (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; BRDAR *et al.*, 2012; SUBRAMANYAM; DAS, 2014).

4.9.1 Modelo de Henry

O modelo de Henry representa a forma mais simples de isoterma, estabelecendo relação linear entre a concentração de equilíbrio na solução e a quantidade adsorvida no sólido, podendo ser expresso como:

$$q_e = K_H \cdot C_e$$

Em que q_e representa a quantidade adsorvida no equilíbrio, C_e corresponde à concentração de equilíbrio na fase líquida e K_H é a constante associada ao regime linear de adsorção em baixas concentrações.

Esse modelo é adequado para a região de baixas concentrações, na qual os sítios ainda estão longe da saturação e as moléculas adsorvidas podem ser consideradas suficientemente afastadas entre si, minimizando interações laterais. Em termos interpretativos, o coeficiente K_H expressa um coeficiente de partição adsorvente–solução, sendo útil para descrever o regime inicial da adsorção. Contudo, por não prever saturação superficial, sua aplicabilidade é restrita e não deve ser extrapolada para concentrações elevadas (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; AYAWEI *et al.*, 2017; WANG; GUO, 2020b).

4.9.2 Modelo de Langmuir

A isoterma de Langmuir é uma das formulações mais empregadas em estudos de adsorção em fase líquida (LANGMUIR, 1918). Sua expressão clássica é:

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + (K_L \cdot C_e)}$$

Em que q_{max} representa a capacidade máxima aparente de adsorção em monocamada, K_L é a constante relacionada à afinidade entre o adsorvato e o adsorvente, C_e corresponde à concentração de equilíbrio na fase líquida e q_e representa a quantidade adsorvida no equilíbrio.

Esse modelo parte da hipótese de superfície homogênea, número finito de sítios energeticamente equivalentes, adsorção em monocamada e ausência de interações entre espécies adsorvidas em sítios adjacentes. Assim, q_{max} representa a capacidade máxima de monocamada, enquanto K_L reflete a afinidade do adsorbato pela superfície. Quando os dados experimentais exibem platô bem definido e forte aproximação da saturação, o modelo de Langmuir costuma apresentar interpretação físico-química robusta. Em contrapartida, sua aplicação tende a ser menos adequada em sistemas marcadamente heterogêneos ou quando coexistem diferentes classes de sítios adsortivos (NÚÑEZ-GÓMEZ *et al.*, 2024; REIS *et al.*, 2022a; SERAFIN *et al.*, 2024).

4.9.3 Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich é uma equação empírica largamente utilizada para descrever adsorção em superfícies heterogêneas (FREUNDLICH, 1907), sendo representado por:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$$

Em que K_F corresponde à constante associada à capacidade adsortiva aparente, 1/n representa o parâmetro relacionado à intensidade da adsorção e à heterogeneidade da superfície, C_e é a concentração de equilíbrio na fase líquida e q_e representa a quantidade adsorvida no equilíbrio.

Sua principal contribuição reside em captar a distribuição não uniforme de energias dos sítios superficiais. O parâmetro K_F está associado à capacidade adsorptiva, ao passo que 1/n expressa a intensidade e a heterogeneidade do processo; valores de n maiores que 1 usualmente indicam adsorção favorável. Embora seja muito útil para sistemas sem platô bem definido e com comportamento heterogêneo, o modelo de Freundlich não prevê capacidade máxima finita, o que limita sua interpretação em concentrações elevadas. Por essa razão, trabalhos recentes apontam que ele é particularmente útil em faixas diluídas ou intermediárias, mas menos apropriado quando o sistema se aproxima da saturação superficial (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; CALISTO *et al.*, 2014; NÚÑEZ-GÓMEZ *et al.*, 2024; SERAFIN *et al.*, 2024).

4.9.4 Modelo de Sips

A isoterma de Sips, também denominada Langmuir-Freundlich em algumas formulações, combina características dos modelos de Langmuir e Freundlich (SIPS, 1948), sendo representado por:

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_S \cdot C_e^{n_S}}{1 + (K_S \cdot C_e)^{n_S}}$$

Em que q_{max} representa a capacidade máxima aparente de adsorção, K_S é a constante relacionada à afinidade do sistema, n_S corresponde ao expoente associado à heterogeneidade da superfície, C_e é a concentração de equilíbrio na fase líquida e q_e representa a quantidade adsorvida no equilíbrio.

De modo geral, ela é aplicada a superfícies heterogêneas e, matematicamente, comporta-se como Freundlich em baixas concentrações e tende a Langmuir em altas concentrações, quando a saturação passa a ser relevante. O parâmetro adicional de heterogeneidade permite maior flexibilidade para descrever dados em ampla faixa de concentração, preservando, ao mesmo tempo, uma capacidade máxima finita (DANIEL *et al.*, 2023; ISMAIL *et al.*, 2025; NÚÑEZ-GÓMEZ *et al.*, 2024; SERAFIN *et al.*, 2024; WANG *et al.*, 2024b).

Essa flexibilidade explica a recorrente superioridade do modelo de Sips em muitos sistemas reais. Em adsorção de corantes por resíduos de sementes, Postai *et al.* (2016) verificaram que a isoterma de Sips apresentou a melhor correlação com os dados experimentais. Em efluente industrial têxtil real, Ismail *et al.* (2025) observaram que a remoção de DQO por argila natural foi melhor descrita por Sips do que por Langmuir e Freundlich, indicando superfície heterogênea com diferentes afinidades de adsorção. Esses estudos reforçam a utilidade do modelo em matrizes complexas, nas quais coexistem múltiplos constituintes orgânicos e distribuição energética não uniforme dos sítios (ISMAIL *et al.*, 2025; POSTAI *et al.*, 2016).

4.9.5 Modelo de Redlich-Peterson

A isoterma de Redlich-Peterson é um modelo híbrido de três parâmetros que combina elementos das formulações de Langmuir e Freundlich. Por não estar restrita estritamente à descrição de monocamada ou multicamada, apresenta elevada versatilidade para ajuste de dados experimentais. O expoente do modelo funciona como parâmetro de transição entre comportamentos mais próximos de Langmuir ou de Freundlich; quando esse expoente se aproxima da unidade, a equação pode tender ao comportamento de Langmuir (BRDAR *et al.*, 2012; NÚÑEZ-GÓMEZ *et al.*, 2024; REDLICH; PETERSON, 1959). Sua expressão é:

$$q_e = \frac{(\mathrm{K}_R \cdot C_e)}{1 + (a_R \cdot C_e)^{\mathrm{g}}}$$

Em que K_R corresponde à constante do modelo, a_R é o parâmetro relacionado à afinidade do sistema, g representa o expoente empírico, C_e é a concentração de equilíbrio na fase líquida e q_e corresponde à quantidade adsorvida no equilíbrio.

Em sistemas com heterogeneidade moderada, esse modelo frequentemente apresenta excelente desempenho estatístico. De acordo com Brdar *et al.* (2012), ao estudarem a adsorção de Cr(VI) em lignina Kraft, observaram que Redlich-Peterson foi o melhor modelo de três parâmetros, e que o valor de g próximo de 1 indicou comportamento semelhante ao de Langmuir, sugerindo superfície relativamente homogênea para o sistema investigado. Desse modo, Redlich-Peterson é particularmente útil quando se deseja avaliar um comportamento intermediário entre idealidade homogênea e heterogeneidade empírica (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; BRDAR *et al.*, 2012; DANSO-BOATENG *et al.*, 2023; NOROUZI *et al.*, 2018; REDLICH; PETERSON, 1959; YOON *et al.*, 2017).

4.9.6 Modelo de Fritz-Schlunder

O modelo de Fritz-Schlunder corresponde a uma família de equações empíricas com três, quatro ou cinco parâmetros, concebida para ampliar a capacidade de ajuste frente a isotermas complexas (FRITZ; SCHLUENDER, 1974). Seu principal atributo é a elevada flexibilidade matemática, o que permite representar uma ampla variedade de curvas experimentais (HAMDAOUI; NAFFRECHOUX, 2007). Em contrapartida, tal flexibilidade reduz a nitidez da interpretação mecanística, já que o aumento do número de parâmetros tende a favorecer o ajuste estatístico sem necessariamente aprimorar a compreensão físico-química do recobrimento superficial (AYAWEI *et al.*, 2017; HAMDAOUI; NAFFRECHOUX, 2007). A expressão é:

$$q_e = \frac{(q_{max} \cdot K_{FS} \cdot C_e)}{[1 + (q_{max} \cdot C_e \cdot n_{FS})]}$$

Em que q_{max} representa a capacidade máxima aparente de adsorção, K_{FS} corresponde à constante do modelo, n_{FS} representa o parâmetro empírico, C_e é a concentração de equilíbrio na fase líquida e q_e corresponde à quantidade adsorvida no equilíbrio.

A literatura também mostra que determinadas formas de Fritz-Schlunder podem se reduzir a Langmuir ou assumir comportamento próximo ao de Freundlich em certas condições paramétricas, o que evidencia seu caráter generalista (DANAT *et al.*, 2026; NEBAGHE *et al.*, 2016). Hamdaoui e Naffrechoux (2007) verificaram que formas de maior ordem do modelo reproduziram adequadamente isotermas de fenóis em carbono ativado, embora a melhora no ajuste não implicasse, por si só, maior valor

interpretativo. Portanto, seu uso é recomendável sobretudo quando o objetivo principal é descrever matematicamente dados complexos, e não inferir diretamente o mecanismo dominante (AYAWEI *et al.*, 2017; DANAT *et al.*, 2026; FRITZ; SCHLUENDER, 1974; HAMDAOUI; NAFFRECHOUX, 2007; NEBAGHE *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2024b).

4.9.7 Modelo de Toth

A isoterma de Toth foi proposta para superar limitações do modelo de Freundlich, especialmente sua inadequação ao regime de baixas concentrações e a ausência de limite superior de adsorção. Trata-se de formulação semiempírica que incorpora explicitamente um parâmetro de heterogeneidade superficial (TOTH, 1971, 2002; WANG *et al.*, 2024b). Quando esse parâmetro se aproxima de 1, o modelo converge para Langmuir; quanto maior o desvio em relação à unidade, maior a heterogeneidade do sistema (BRDAR *et al.*, 2012; CAZETTA *et al.*, 2011; NÚÑEZ-GÓMEZ *et al.*, 2024; WANG *et al.*, 2024b). A sua formulação matemática é:

$$q_e = \frac{(q_{max} \cdot K_T \cdot C_e)}{[1 + (K_T \cdot C_e)^{1/T}]}$$

Em que q_{max} representa a capacidade máxima aparente de adsorção, K_T é a constante relacionada à afinidade do sistema, T corresponde ao parâmetro associado à heterogeneidade da superfície, C_e é a concentração de equilíbrio na fase líquida e q_e representa a quantidade adsorvida no equilíbrio.

A relevância do modelo de Toth reside justamente em sua capacidade de representar superfícies heterogêneas sem perder consistência nas regiões de baixa concentração (TOTH, 1971, 2002; WANG *et al.*, 2024b). Os resultados de Núñez-Gómez *et al.* (2024) destacam sua utilidade em isotermas com curvatura acentuada em concentrações reduzidas. Já em sistemas nos quais o expoente de Toth é próximo da unidade, a interpretação tende a indicar adsorvente mais homogêneo, como observado por Brdar *et al.* (2012) para lignina Kraft. Assim, trata-se de modelo particularmente útil quando se deseja interpretar heterogeneidade de maneira mais controlada do que em Freundlich (BRDAR *et al.*, 2012; NÚÑEZ-GÓMEZ *et al.*, 2024).

4.9.8 Modelo de Temkin

A isoterma de Temkin incorpora o efeito de interações adsorbato-adsorbato e assume que o calor de adsorção diminui linearmente com o aumento da cobertura superficial (TEMKIN, 1940). Em termos práticos, isso significa que os sítios de maior energia são ocupados primeiro e que a energia média de adsorção decresce à medida que o recobrimento avança. Seus parâmetros estão associados à energia de ligação e ao calor de sorção (AYAWEI *et al.*, 2017; WANG; GUO, 2020b; WANG *et al.*, 2024b). Sua expressão é:

$$q_e = \left(\frac{R \cdot T}{b_T}\right) \cdot ln(A_T \cdot C_e)$$

Em que R representa a constante universal dos gases, T corresponde à temperatura absoluta, A_T é a constante de equilíbrio do modelo, b_T representa a constante relacionada ao calor de adsorção, C_e é a concentração de equilíbrio na fase líquida e q_e corresponde à quantidade adsorvida no equilíbrio.

Apesar de sua utilidade interpretativa, o modelo de Temkin possui limitações importantes. Wang *et al.* (2024) observam que suas formas clássicas não descrevem adequadamente dados com platô pronunciado em altas cargas e tendem a ser mais eficazes em faixas intermediárias de concentração. Por isso, embora possa contribuir para discutir variações energéticas da superfície, seu emprego deve ser acompanhado de cautela, especialmente quando o objetivo for estimar capacidade máxima ou inferir saturação de monocamada (AYAWEI *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2024b).

4.9.9 Modelo de Jovanovic

O modelo de Jovanovic pode ser entendido como uma variação do raciocínio de Langmuir, porém formulado com termo exponencial (JOVANOVIĆ, 1969). Esta isoterma é descrita como adequada para situações em que a adsorção mantém analogia com o comportamento monomolecular, mas com correção capaz de contemplar particularidades de sistemas com interações físicas e adsorção em microporos (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; WANG *et al.*, 2024b). Em comparação com Langmuir, o modelo preserva a ideia de afinidade superficial, mas modifica a forma

matemática de aproximação ao equilíbrio (NÚÑEZ-GÓMEZ *et al.*, 2024), sendo representado por:

$$q_e = q_{max} \cdot (1 - \varepsilon^{-K_J \cdot C_e})$$

Em que q_{max} representa a capacidade máxima aparente de adsorção, K_J é a constante do modelo, C_e corresponde à concentração de equilíbrio na fase líquida e q_e representa a quantidade adsorvida no equilíbrio. A utilidade do modelo torna-se evidente em sistemas reais mais complexos. Núñez-Gómez *et al.* (2024) relataram que, em águas naturais de irrigação contendo boro, o ajuste por Jovanovic se destacou em concentrações mais elevadas, sugerindo maior relevância de interações físicas sob matriz aquosa complexa. Desse modo, embora menos utilizado que Langmuir ou Freundlich, o modelo de Jovanovic pode ser uma alternativa importante quando o comportamento experimental não é adequadamente captado pelos modelos clássicos de dois parâmetros (NÚÑEZ-GÓMEZ *et al.*, 2024).

Em síntese, a revisão da literatura evidencia que não existe um modelo isotérmico universalmente superior, sendo sua adequação dependente das características do sistema estudado e da finalidade da análise. O modelo de Langmuir permanece especialmente útil para sistemas que se aproximam de superfícies homogêneas e comportamento de saturação em monocamada. O modelo de Freundlich, por sua vez, mostra-se mais apropriado para descrever superfícies heterogêneas, sobretudo em faixas de concentração nas quais não há formação clara de platô. As isotermas de Sips e Redlich-Peterson oferecem maior flexibilidade para representar sistemas intermediários, ao combinarem características de diferentes formulações clássicas. O modelo de Toth busca corrigir limitações formais associadas a Freundlich, enquanto o modelo de Temkin acrescenta uma perspectiva interpretativa relacionada aos aspectos energéticos da adsorção. Já o modelo de Fritz-Schlunder prioriza a capacidade descritiva, ao passo que o modelo de Jovanovic pode ser útil na representação de comportamentos específicos não contemplados pelas formulações mais tradicionais. Dessa forma, a escolha do modelo mais adequado deve resultar da interpretação conjunta entre qualidade de ajuste, plausibilidade físico-química e coerência com a natureza do adsorvente e da matriz tratada (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; DANAT *et al.*, 2026; MURPHY *et al.*, 2023; WANG; GUO, 2020b; WANG *et al.*, 2024b).

4.10 Modelos cinéticos de adsorção

Os modelos cinéticos são empregados para descrever a evolução temporal da adsorção e estimar a velocidade com que o sistema se aproxima do equilíbrio. Em termos aplicados, esses modelos são relevantes para o dimensionamento de reatores, estimativa de tempo de contato e discussão preliminar do mecanismo controlador. Contudo, os trabalhos científicos enfatizam que modelos cinéticos baseados em reação superficial são, em grande medida, empíricos e frequentemente não incorporam explicitamente as resistências de transferência de massa, o que limita o alcance mecanístico de suas interpretações quando utilizados isoladamente (REVELLAME *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2024a; YUH-SHAN, 2004).

Outro ponto crítico diz respeito ao uso indiscriminado de formas linearizadas. Wang *et al.* (2024) mostram que a linearização pode propagar erros às variáveis dependente e independente, ao passo que Revellame *et al.* (2020) mostram que a aparente superioridade frequente do modelo de pseudo-segunda ordem pode decorrer, em parte, de práticas de modelagem enviesadas e da análise do conjunto completo de dados, em vez de estágios cinéticos específicos. Assim, o ajuste cinético deve ser interpretado com prudência, preferencialmente com regressão não linear e análise conjunta de resíduos, coerência paramétrica e plausibilidade físico-química (REVELLAME *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2024b; YUH-SHAN, 2004).

4.10.1 Modelo de pseudo-primeira ordem (PFO)

O modelo de pseudo-primeira ordem, originalmente associado a Lagergren, é um dos mais tradicionais em cinética de adsorção (LAGERGREN, 1898; MA *et al.*, 2022; WANG *et al.*, 2024b; YUH-SHAN, 2004) e pode ser expresso na forma integrada como:

$$q_t = q_{max} \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t})$$

Em que q_t representa a quantidade adsorvida no tempo t, q_{max} corresponde à quantidade adsorvida no equilíbrio, k_1 é a constante de velocidade associada ao ajuste cinético e t representa o tempo de contato entre o adsorvato e o adsorvente (LAGERGREN, 1898; WANG *et al.*, 2024b; YUH-SHAN, 2004).

Os autores Wang *et al.* (2024) discutem que o significado físico do modelo está associado a hipóteses restritivas, como elevada concentração inicial, predominância do estágio inicial da adsorção, pequeno número de sítios ativos disponíveis e adsorção irreversível envolvendo um sítio por adsorbato. Nesse sentido, sua aplicação tende a ser mais coerente quando se pretende descrever a etapa inicial do processo, marcada por rápida ocupação dos sítios mais acessíveis (REVELLAME *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2024b).

Apesar de frequentemente apresentar ajuste inferior ao pseudo-segunda ordem (PSO) em muitos estudos, o modelo PFO não deve ser descartado. Em efluente têxtil real, Ismail *et al.* (2025) observaram que a remoção de DQO foi melhor descrita por PFO, com controle combinado por difusão externa e intrapartícula. Esse resultado evidencia que a adequação do PFO depende da natureza do sistema e do intervalo temporal analisado, e não apenas da popularidade de modelos alternativos (ISMAIL *et al.*, 2025).

4.10.2 Modelo de pseudo-segunda ordem (PSO)

O modelo de pseudo-segunda ordem é usualmente escrito como:

$$q_t = \frac{(q_{max}^2 \cdot k_2 \cdot t)}{(1 + q_{max} \cdot k_2 \cdot t)}$$

Em que q_t representa a quantidade adsorvida no tempo t, q_{max} corresponde à quantidade adsorvida no equilíbrio, k_2 é a constante de velocidade associada ao ajuste cinético e t representa o tempo de contato entre o adsorvato e o adsorvente (HO; MCKAY, 1999; REVELLAME *et al.*, 2020; WANG; GUO, 2020a; WANG *et al.*, 2024b).

A literatura associa o PSO com frequência a processos em que a etapa limitante está relacionada à interação química ou à ocupação de sítios ativos por mecanismos mais intensos do que simples partição física. Wang *et al.* (2024) assinalam que, em sua interpretação clássica, o PSO estaria mais ligado a condições de menor concentração inicial, estágios finais da adsorção, abundância de sítios ativos e uso de dois sítios por adsorbato. Ainda assim, esses pressupostos não devem ser adotados de modo automático como prova inequívoca de quimissorção (REVELLAME *et al.*, 2020; WANG; GUO, 2020a; WANG *et al.*, 2024b).

Os autores Revellame *et al.* (2020) fizeram crítica importante ao uso do PSO, argumentando que sua aparente superioridade em grande parte da literatura pode ser consequência de normas de modelagem que favorecem esse ajuste. Portanto, afirmar que o processo é quimissorptivo apenas porque PSO apresentou maior R^2 constitui simplificação indevida. Ainda assim, diversos estudos mostram bom desempenho do PSO, como na adsorção de azul de metileno por biocarvão derivado de lodo de fábrica integrada de papel e polpa celulósica modificado com $ZnCl_2$ (ZHAO *et al.*, 2021) e na remoção de corantes por biocarvão de resíduos das sementes *Aleurites moluccana* (POSTAI *et al.*, 2016).

4.10.3 Modelo de Elovich

O modelo de Elovich é um modelo cinético empírico desenvolvido originalmente para descrever a quimissorção de gases em superfícies sólidas heterogêneas, posteriormente adaptado para sistemas de adsorção em fase líquida (ELOVICH; LARIONOV, 1962), apresentada como:

$$q_t = (\frac{1}{\beta}) \cdot ln(1 + \alpha\beta t)$$

Em que q_t representa a quantidade adsorvida no tempo t, α corresponde à taxa inicial de adsorção, β é a constante relacionada à evolução da cobertura superficial ao longo do processo e t representa o tempo de contato.

Nessa formulação, α representa a taxa inicial de adsorção e β está relacionada à variação da energia de ativação com a cobertura superficial (WANG *et al.*, 2024b). De acordo com Wang *et al.* (2024), o modelo assume que a taxa de adsorção diminui exponencialmente com o aumento da quantidade adsorvida, em razão do recobrimento progressivo dos sítios ativos, além de pressupor superfície heterogênea. Os autores também destacam que se trata de modelo empírico, o que exige moderação na interpretação de seus parâmetros (WANG *et al.*, 2024b).

Na prática, o modelo de Elovich costuma ser útil quando os dados sugerem heterogeneidade energética e diminuição progressiva da velocidade com a ocupação da superfície. Entretanto, seu bom ajuste não substitui a análise conjunta com modelos difusionais e com a caracterização do adsorvente. Em estudo com nanocompósito, Prajapati e Mondal (2020) observaram que o ajuste por Elovich foi

inferior ao de outros modelos, reforçando que sua adequação depende fortemente da natureza do sistema analisado (PRAJAPATI; MONDAL, 2020).

4.10.4 Modelo de Weber-Morris

O modelo de Weber-Morris, também denominado modelo da raiz quadrada do tempo, é amplamente empregado para investigar a difusão intrapartícula, sendo expresso por:

$$q_t = C + k_i \cdot t^{0,5}$$

Em que q_t representa a quantidade adsorvida no tempo t, k_i corresponde à constante associada à difusão intrapartícula, C é o intercepto da equação, usualmente relacionado à influência da resistência externa à transferência de massa, e t representa o tempo de contato.

Na interpretação clássica, quando o gráfico de q_t em função de $t^{0,5}$ é linear e passa pela origem, admite-se que a difusão intrapartícula seja a etapa predominante no controle cinético. Quando a reta não cruza a origem, considera-se que a difusão intrapartícula não atua de forma exclusiva, havendo participação adicional de mecanismos externos de transferência de massa, como a difusão em filme. Essa leitura tem sido empregada em estudos aplicados com diferentes sistemas adsortivos que interpretaram o intercepto diferente de zero como indício de contribuição concomitante de resistência externa e difusão intrapartícula.(ISMAIL *et al.*, 2025; POSTAI *et al.*, 2016; PRAJAPATI; MONDAL, 2020).

Entretanto, essa interpretação deve ser conduzida com atenção, no estudo de Wang *et al.* (2024b) destacam que o modelo de Weber-Morris constitui apenas uma aproximação da formulação de Boyd e que sua aplicação é rigorosamente justificável apenas em tempos curtos, no regime inicial da adsorção, e sob condições específicas compatíveis com as hipóteses do modelo. Os autores também alertam que a prática, bastante difundida na literatura, de dividir o gráfico em múltiplos segmentos lineares para associá-los diretamente a etapas de mecanismo sucessivas não possui fundamento físico suficientemente rigoroso para servir, isoladamente, como prova de múltiplos mecanismos de transporte. Nessa perspectiva, o modelo deve ser

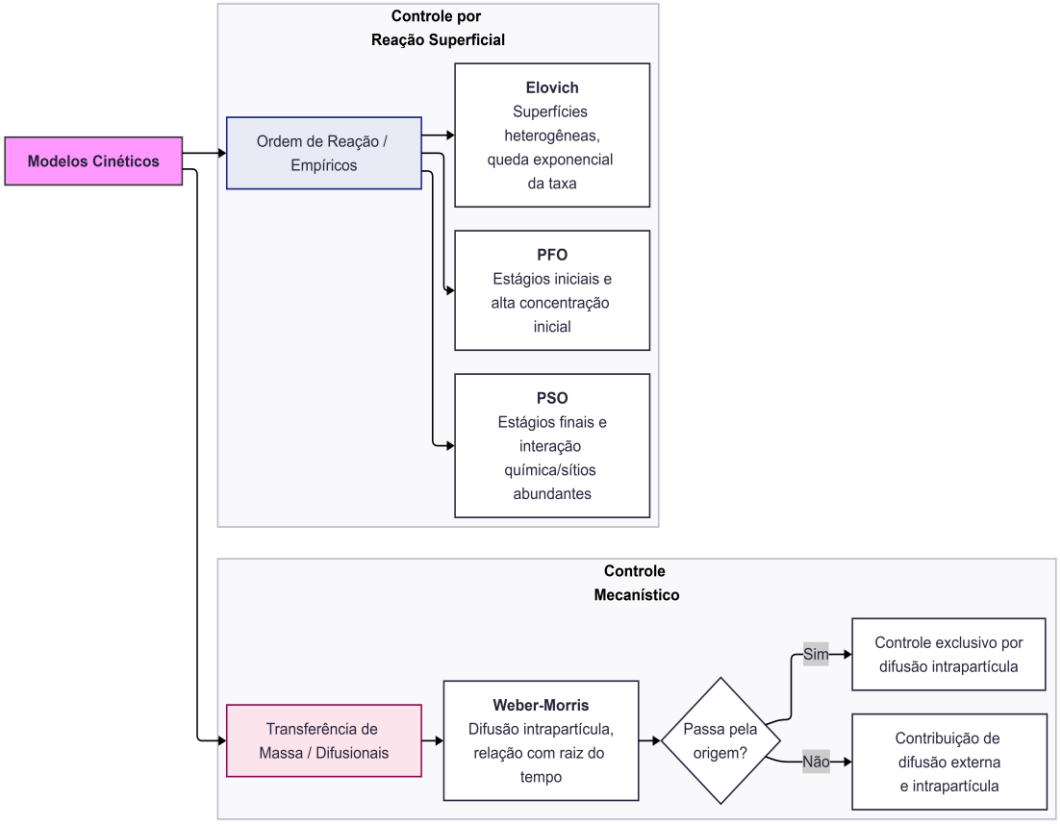
empregado principalmente como ferramenta diagnóstica e descritiva, e não como evidência conclusiva do mecanismo (WANG *et al.*, 2024b).

De modo geral, a literatura mostra que diferentes sistemas favorecem combinações distintas de modelos cinéticos. Alguns trabalhos como Zhao *et al.* (2021) relataram PSO para biocarvão de lodo de fábrica de papel e polpa celulósica modificado com $ZnCl_2$; Postai *et al.* (2016) também verificaram predominância de PSO para corantes catiônicos (Azul de metileno e Rodamina B); Ismail *et al.* (2025), por sua vez, identificaram melhor desempenho de PFO em efluente têxtil real, sob controle simultâneo de difusão externa e intrapartícula. Esses resultados evidenciam que a seleção do modelo cinético mais apropriado deve ser feita caso a caso, considerando a natureza do adsorvente, a complexidade da matriz aquosa e o estágio temporal do processo (ISMAIL *et al.*, 2025; POSTAI *et al.*, 2016; ZHAO *et al.*, 2021).

Em síntese, PFO e PSO são úteis para descrever a evolução temporal global da adsorção, mas não devem ser convertidos automaticamente em prova de mecanismo. O modelo de Elovich é particularmente informativo em superfícies heterogêneas com diminuição exponencial da taxa de adsorção, enquanto Weber-Morris é mais apropriado para examinar a possível contribuição da difusão intrapartícula. Em todos os casos, a interpretação mais robusta emerge da combinação entre ajuste não linear, análise residual, coerência paramétrica, evidências difusionais e caracterização profunda físico-química do adsorvente (REVELLAME *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2024b).

A Figura 8 apresenta um esquema didático dos principais modelos cinéticos aplicados à adsorção, com ênfase nas diferentes interpretações associadas à taxa de adsorção e aos possíveis mecanismos controladores do processo.

Figura 8 – Modelos cinéticos de adsorção.



Fonte: Autor (2026).

4.11 Economia Circular e Integração com Biorrefinaria

A economia circular é um modelo econômico que visa eliminar o desperdício, mantendo produtos e materiais em uso pelo maior tempo possível, utilizando recursos de forma mais sustentável (HAILE *et al.*, 2021; HYSA *et al.*, 2020). A consolidação de modelos de economia circular na indústria de polpa celulósica requer arranjos de biorrefinaria capazes de converter lodos e correntes secundárias em portfólios energéticos e materiais (HAILE *et al.*, 2021).

Dentre as rotas termoquímicas, a pirólise e a carbonização hidrotérmica, destacaram-se por processar os mais variados tipos de lodos da fábrica de polpa celulósica e por elevar significativamente o conteúdo energético do sólido obtido, com incremento do poder calorífico e potencial adicional de sequestro de carbono (HÄMÄLÄINEN *et al.*, 2022; SAHA *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2021b). O licor produzido apresenta aumento expressivo de carga orgânica e potencial metanogênico volumétrico, o que viabiliza acoplamento a digestão anaeróbia e reforça o fechamento de ciclos de carbono e

nutrientes no próprio parque fabril. A integração deve considerar infraestrutura local, logística e requisitos de tratamento de efluentes, mas os resultados laboratoriais e em escala piloto apontam ganhos ambientais e energéticos consistentes, inclusive com relatos de implantação em cenário nórdico. Esses achados convergem com análises setoriais que recomendam substituir aterro e incineração por rotas de valorização com menor impacto regulatório e maior retorno técnico, alinhadas ao conceito de biorrefinaria (HÄMÄLÄINEN *et al.*, 2022; KUMAR; VERMA, 2024).

O conceito de biorrefinaria integrada, no qual múltiplos processos de conversão são combinados para maximizar o aproveitamento de todos os componentes do lodo, representa a abordagem mais promissora para a valorização sustentável (AMÂNDIO *et al.*, 2022; HAILE *et al.*, 2021; HÄMÄLÄINEN *et al.*, 2022; KUMAR; VERMA, 2024; MANDAL *et al.*, 2022). Esta perspectiva de biorrefinaria amplia o escopo para biocombustíveis e bioprodutos ao articular rotas biotecnológicas e termoquímicas com cadeias de materiais avançados. Os estudos prévios encontrados descrevem a conversão de resíduos e lodos em bioetanol (MENDES *et al.*, 2014), biogás (HAILE *et al.*, 2021) e polihidroxialcanoatos (FERREIRA *et al.*, 2016), bem como a produção de nanocelulose, bioplásticos, fibras de alto desempenho e biocompósitos (HAILE *et al.*, 2021; KUMAR; VERMA, 2024), desde que a caracterização e a desconstrução das frações sejam tecnicamente validadas. Esse enquadramento circular responde às pressões regulatórias e ambientais, reduz o uso de matérias-primas virgens e minimiza passivos ao reinserir fluxos residuais em cadeias de valor. Contudo, persistem desafios, em particular a gestão de lignina e derivados clorados no efluente, cuja recuperação e transformação em insumos de maior valor demandam rotas combinadas e avaliação de riscos para evitar poluição secundária (CONDEZO *et al.*, 2023; KUMAR; VERMA, 2023).

Em paralelo, análises sistemáticas da literatura destacam oportunidades para adsorventes, biocarvões e carvões ativados a partir de lodos, inclusive para aplicações em energia, tratamento de efluentes, purificação de água e armazenamento eletroquímico, o que reforça a lógica de circularidade tecnológica no setor. Esses elementos sustentam uma síntese crítica em que integração de processos, diversificação de produtos e adequação ambiental caminham de forma

interdependente na indústria de polpa celulósica (AMÂNDIO *et al.*, 2022; HAILE *et al.*, 2021; HÄMÄLÄINEN *et al.*, 2022; KUMAR; VERMA, 2024; MANDAL *et al.*, 2022). A Figura 9 ilustra um modelo conceitual de biorrefinaria integrada para o lodo de polpa celulósica.

Figura 9 – Modelo conceitual de biorrefinaria integrada para valorização do lodo da indústria de polpa celulósica.

Fonte: Adaptado de Amândio *et al.* (2022), Haile *et al.* (2021), Kumar e Verma (2024) e Mandal *et al.* (2022).

Para consolidar criticamente a revisão de literatura, Tabela 10 organiza os eixos temáticos identificados e resume, para cada um, os achados recorrentes, as variáveis/indicadores mais usados.

Tabela 10 – Síntese temática da revisão de literatura.

Eixo temático	Escopo do que foi revisado	Síntese do que a literatura converge	Variáveis/indicadores mais usados (exemplos)
Processos da indústria (polpa celulósica) e geração de efluentes	Etapas de cozimento, recuperação química, branqueamento, lavagens e seus reflexos na geração de resíduos	O processo Kraft é eficiente, mas consume muita água e gerador de efluentes complexos; recuperação química reduz perdas, mas não elimina a carga residual	Consumo de água, geração de licor negro, teor de sólidos do licor, pH, DQO, DBO, cor, lignina, fenóis
Gestão de resíduos sólidos e efluentes	Fluxos residuais do setor: lodos, lama de cal, *dregs*, *grits*, cinzas, resíduos de madeira	O setor gera múltiplos resíduos com rotas potenciais de reaproveitamento, mas o lodo permanece entre os fluxos mais críticos por volume, custo e variabilidade	Teor de sólidos, umidade, custos de disposição, destinos industriais, composição mineral, carga orgânica
Características e volume de efluente	Faixas de geração de efluentes e composição química de correntes residuais da fábrica	Os efluentes são altamente variáveis e dependem de processo, madeira, branqueamento e fechamento hídrico; exigem tratamento multicamadas	Vazão de efluente (m^3/h), pH, turbidez, cor, DBO, DQO, lignina, fenol, sulfato, SST, toxicidade
Emissões atmosféricas e sustentabilidade setorial	Emissões odoríferas e gasosas do processo Kraft e indicadores setoriais de desempenho ambiental	A literatura reconhece impactos atmosféricos relevantes, mas também mostra avanço do setor em cogeração, uso de renováveis, redução de emissões e circularidade	TRS/H_2S, mercaptanas, NOx, SO_2, COV, CO_2 direto, energia renovável, água retornada, resíduo zero em aterro
Lodo da indústria de polpa celulósica	Tipologia dos lodos, variabilidade físico-química e importância da caracterização prévia	Não há um lodo padrão; a caracterização individual é condição prévia para escolher rota tecnológica ou destino final	Umidade, ST, SV, cinzas, COT, N, P, pH, poder calorífico, metais, relação C:N
Lodo primário (LP)	Origem, composição, desidratação, usos convencionais e rotas de valorização	LP é mais fibroso, mais fácil de desidratar e promissor como precursor carbonáceo e material para usos construtivos; responde bem a rotas termoquímicas	Fibra, celulose, análise imediata, análise elementar, $CaCO_3$, C:N, pH, SEM/EDS, FTIR, TG/DTG, parâmetros de combustão, teor de sólidos
Lodo secundário (LS)	Biomassa excedente do tratamento biológico, composição, dificuldades operacionais e potencial de valorização	LS é mais difícil de desidratar, mais úmido e biologicamente derivado; ainda assim, tem forte potencial para biogás, hidrocarvão, biocarvão e carvão ativado	Análise imediata, análise elementar, poder calorífico, SEM/EDS, FTIR, TG/DTG, teor de sólidos secos
Teor de celulose, hemicelulose e lignina	Distribuição das frações lignocelulósicas entre LP e LS e implicações para valorização	LP tende a ser mais celulósico/fibroso; LS tende a ter menor celulose e maior lignina/biomassa microbiana; isso altera desidratação, reatividade e rota de conversão	Celulose, hemicelulose, lignina, compostos aromáticos, compostos clorados, potencial de hidrólise
Conversão termoquímica	Combustão, pirólise, gaseificação, torrefação e HTC aplicadas ao lodo	As condições operacionais governam a distribuição de produtos; entre as rotas, a pirólise e a HTC aparecem como mais promissoras para materiais carbonáceos	Temperatura, taxa de aquecimento, tempo de residência, atmosfera, pressão, rendimento, análise imediata
Pirólise e engenharia do processo	Tipos de pirólise, parâmetros operacionais e tipos de reatores	A literatura converge que a pirólise é altamente sensível a temperatura, taxa de aquecimento, tempo de residência e tipo de reator; não há condição universal ótima	Temperatura final, taxa de aquecimento, tempo de residência, rendimento de biocarvão/bio-óleo/gás, S_{BET}, porosidade, tipo de reator

Adsorventes, biocarvão e carvão ativado	Produção de adsorventes a partir de LP e LS, com ou sem ativação	Há boa evidência de desempenho em remoção de cor, DQO e micropoluentes, mas ainda faltam provas de confiabilidade industrial	S_{BET}, volume de poros, grupos funcionais, capacidade adsortiva, remoção de cor, remoção de DQO, remoção de fármacos, regeneração
Rotas bioquímicas	Digestão anaeróbia, hidrólise enzimática e integração com fermentação	São rotas promissoras para energia e bioprodutos, mas limitadas pela recalcitrância do lodo e pela dependência de pré-tratamentos economicamente viáveis	Produção de biogás, teor de CH_4, AGV, potencial metanogênico, conversão a açúcares, rendimento em etanol, digestato, NPK
Aplicações em materiais de construção e agricultura	Uso de lodo, cinzas, biocarvão e hidrocarvão em cimento, concreto, cerâmica e solo	Há viabilidade técnica em várias aplicações, mas o desempenho depende de composição, histórico térmico e controle de riscos ambientais	Substituição de cimento (%), resistência à compressão, durabilidade, granulometria, calcinação, lixiviação, metais, propriedades do solo
Economia circular e biorrefinaria	Integração de rotas, coprodutos, biocombustíveis, materiais avançados e recuperação de valor	A tendência mais forte é a integração de processos em biorrefinarias flexíveis, com diversificação de produtos e reinserção de resíduos em cadeias de valor	ACV, CAPEX, OPEX, circularidade, créditos de carbono, coprodutos, fechamento de ciclos

Fonte: Autor (2026).

4.12 Lacunas, originalidade, inovação e contribuição

Apesar dos avanços das últimas décadas, a análise dos estudos prévios revisados aponta obstáculos científicos, tecnológicos e regulatórios que limitam a adoção em escala industrial das rotas de valorização do lodo, além de lacunas para aplicação como carvão ativado. O Quadro 1 organiza as principais lacunas por categoria temática e o Quadro 2 destaca pontos críticos para carvão ativado e biocarvão, cuja viabilização comercial demanda evidências adicionais de desempenho, custo e escalonamento.

Quadro 1 – Síntese das principais lacunas identificadas na literatura sobre valorização do lodo da indústria de polpa celulósica.

Categoria	Lacuna Específica	Impacto na Viabilidade
1. Caracterização e Seleção de Rota	Alta heterogeneidade (composicional e mineralógica) conforme origem (primário, secundário, misto) e processo produtivo.	Compromete a reprodutibilidade de estudos e a padronização de pré-tratamentos e rotas.
	Ausência de correlação sistemática entre parâmetros físico-químicos (cinzas, fibras, abrasividade) e a rota de valorização.	Eleva o risco de inadequação tecnológica e perda de desempenho em escala industrial.
2. Conversão Termoquímica	Predomínio de estudos em escala de bancada; escassez de dados em escala piloto e industrial.	Mantém incertezas sobre balanço energético, estabilidade operacional e integração com a planta.
	Gestão da fase aquosa da carbonização hidrotérmica (HTC) e sua integração ao tratamento de efluentes (ETE).	Risco de sobrecarga orgânica/nitrogenada na ETE, reduzindo a viabilidade ambiental do processo.
	Falta de avaliações integradas de desempenho (incluindo coprodutos e correntes líquidas).	Dificulta a mensuração de ganhos reais de sustentabilidade e a comparação entre alternativas.
3. Conversão Bioquímica	Viabilidade técnica-econômica restrita de pré-tratamentos para digestão, hidrólise e fermentação.	Compromete a atratividade econômica e o balanço energético líquido.
	Formação de inibidores que exigem etapas de detoxificação, adaptação microbiana ou codigestão.	Reduz rendimentos, eleva a complexidade operacional e limita o escalonamento.

	Fragilidade em estratégias de integração de diferentes lodos a plataformas biológicas de bioprodutos.	Resulta em baixa estabilidade de processo e incerteza quanto à reprodutibilidade.
4. Aplicações em Materiais	Carência de dados de durabilidade de longo prazo para lodos e cinzas em materiais cimentícios e geotécnicos.	Impede a conformidade normativa e restringe o uso em aplicações estruturais.
	Avaliação insuficiente do potencial de lixiviação e segurança ambiental dos novos materiais.	Eleva o risco de passivo ambiental e limita aplicações de maior valor agregado.
5. Análise Econômica e Ciclo de Vida	Escassez de estudos integrados de ciclo de vida e análise tecno-econômica específicos para o setor.	Aumenta a incerteza financeira e dificulta a tomada de decisão para investimentos.
	Falta de harmonização de fronteiras de sistema e premissas em estudos comparativos.	Impede a priorização consistente de tecnologias e a validação de benefícios ambientais.

Fonte: Autor (2026).

Quadro 2 – Lacunas para carvão ativado e biocarvão em tratamento de efluentes.

Categoria	Lacuna específica	Impacto na viabilidade
Carvão ativado / biocarvão	Validação ainda restrita em efluentes industriais reais e em operação contínua	Reduz a previsibilidade do desempenho em matriz complexa e em condição aplicada
	Estratégia pós-uso do adsorvente exaurido ainda pouco consolidada	Mantém incerteza sobre custo operacional, segurança ambiental e poluição secundária
	Reprodutibilidade do material frente à variabilidade do precursor e ao escalonamento da produção	Compromete a consistência da qualidade do adsorvente e a confiabilidade do processo
	Escassez de avaliações integradas de viabilidade técnico-econômica e ambiental	Limita comparação entre rotas e dificulta decisão de investimento

Fonte: Autor (2026).

A presente tese preenche lacunas encontradas na literatura sobre a valorização de lodos da indústria de polpa celulósica. Enquanto a maioria dos estudos disponíveis se limita ao uso isolado de lodo primário ou de lodo secundário (CALISTO *et al.*, 2014; CHAUKURA *et al.*, 2017; ODA *et al.*, 2021; REIS *et al.*, 2022a), este trabalho avança ao incorporar a razão mássica entre os biocarvões obtidos de lodo primário e lodo secundário como variável explicitamente controlada no processo de ativação, demonstrando que a composição do precursor não é um aspecto secundário, mas um

fator determinante para o desenvolvimento das propriedades texturais e adsortivas do carvão obtido. Adicionalmente, ao contrário de parcela significativa da literatura, concentrada em resíduos provenientes de fábricas integradas de celulose e papel (CALISTO *et al.*, 2014; NETTO *et al.*, 2025; REIS *et al.*, 2022a; TARELHO *et al.*, 2020; VILAS-BOAS *et al.*, 2021), esta pesquisa fundamenta-se nas informações obtidas da caracterização detalhada de lodos de uma fábrica brasileira exclusivamente de polpa celulósica, cuja composição mineral e orgânica apresenta particularidades pouco sistematizadas na literatura e com implicações diretas para a definição de rotas de aproveitamento tecnológico.

A originalidade do estudo sustenta-se, ainda, na validação do adsorvente em efluente industrial real proveniente da própria fábrica de origem dos lodos, superando abordagens restritas a soluções sintéticas e conferindo maior representatividade às condições de aplicação avaliadas. A escolha do NaOH como agente ativante não se apoia exclusivamente em sua reconhecida eficiência na geração de estrutura porosa (BEGUM *et al.*, 2023; BYAMBA-OCHIR *et al.*, 2016; HEIDARINEJAD *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2021; PREMCHAND *et al.*, 2024), mas também em sua disponibilidade no contexto industrial investigado da fábrica em questão, o que reforça a coerência técnico-operacional e a viabilidade prática da rota proposta. Dessa forma, a contribuição desta tese não se restringe à produção de um carvão ativado a partir de resíduos industriais, mas consiste em demonstrar, de forma conjunta, que a caracterização detalhada do precursor, a otimização multivariada do processo e a validação em condições reais de aplicação são capazes de sustentar uma rota tecnicamente confiável e estrategicamente relevante para a valorização de lodos no contexto da economia circular aplicada ao setor de polpa celulósica.

4.13 Perspectivas futuras e integração tecnológica identificadas

A superação das lacunas identificadas abre caminho para uma nova geração de tecnologias de valorização, principalmente, do lodo e os demais resíduos da fábrica de polpa celulósica caracterizada pela integração de processos, otimização de processos, inteligência artificial e foco na geração de produtos de alto valor agregado. As perspectivas futuras apontam para a consolidação de biorrefinarias modulares e flexíveis, capazes de se adaptar à variabilidade da matéria-prima e às demandas do mercado. O Quadro 3 resume as principais tendências e oportunidades.

Quadro 3 – Tendências emergentes e oportunidades de inovação na valorização do lodo.

Tendência	Descrição	Barreiras
1. Biorrefinarias Integradas e Flexíveis	Sistemas que combinam rotas termoquímicas e bioquímicas para maximizar a conversão de carbono e gerar múltiplos produtos (energia, químicos, materiais).	Complexidade de controle; custo elevado.
2. Carvões Ativados Funcionalizados	Desenvolvimento de biocarvão/carvões ativados com grupos funcionais específicos para adsorção seletiva de contaminantes de alta prioridade (ex: metais tóxicos).	Custo de funcionalização; especificidade vs. versatilidade.
3. Processos Híbridos de Ativação	Combinação de ativação física e química para otimizar a estrutura porosa e a química de superfície do carvão ativado, visando aplicações em efluentes complexos.	Otimização de processos por meio de MSR; custos de reagentes.
4. Digitalização e Indústria 4.0	Uso de sensores, IA para otimização em tempo real de reatores, previsão de qualidade de produtos e manutenção preditiva.	Investimento em infraestrutura digital; disponibilidade de dados.
5. Recuperação de Químicos de Plataforma	Foco na produção de químicos de alto valor (ex: ácido lático e xilitol) a partir da fração orgânica do lodo, via fermentação ou conversão catalítica.	Baixas concentrações; custos de purificação.
6. Integração com Hidrogênio Verde	Uso de H_2 verde para hidrogenólise de bio–óleo, produção de combustíveis sintéticos a partir de *syngas*.	Custo e disponibilidade de H_2 verde.
7. Mercados de Carbono e Sequestro	Quantificação e certificação do sequestro de carbono em biocarvão para geração de créditos de carbono, criando uma nova fonte de receita.	

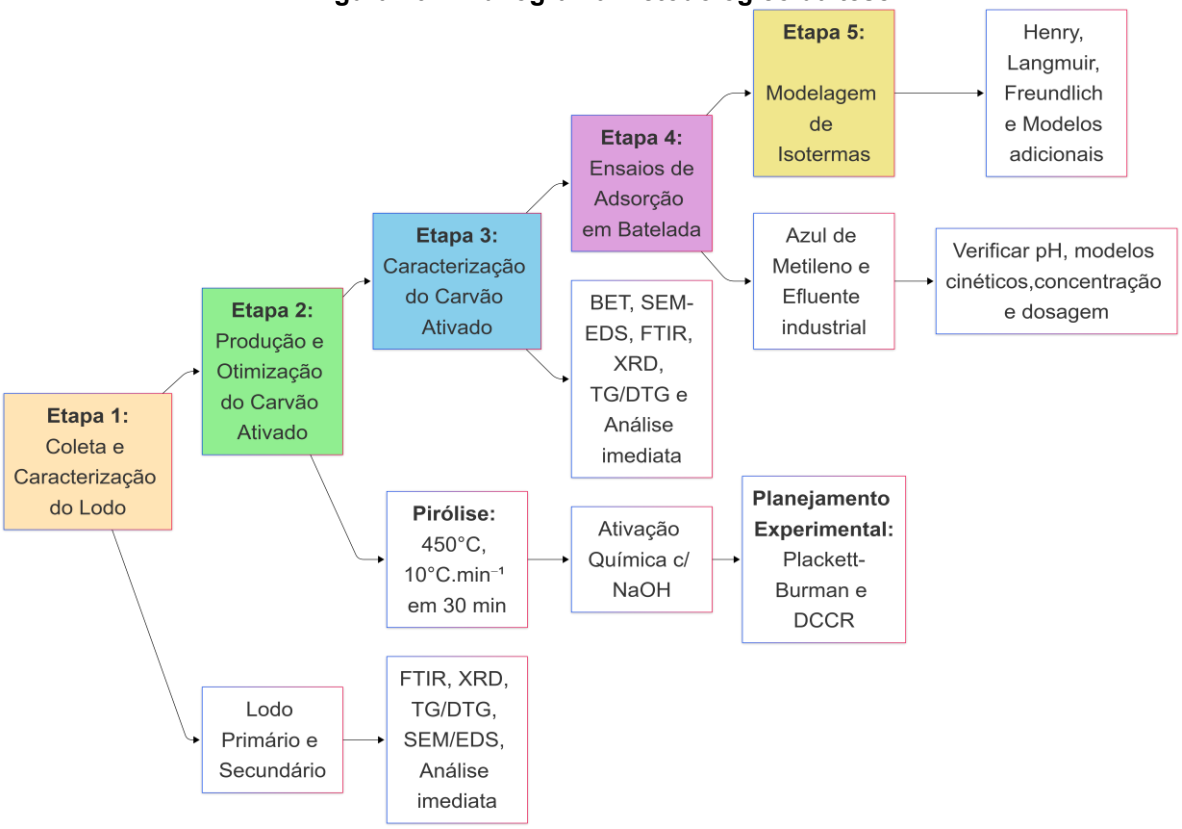
Fonte: Autor (2026).

Nesse cenário, a presente tese se insere especificamente na frente de desenvolvimento de adsorventes carbonáceos a partir de lodos da indústria de polpa celulósica, buscando demonstrar que a combinação otimizada de pirólise e ativação química de lodo primário e lodo secundário pode gerar, um material funcionalmente relevante para o tratamento de efluentes.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta tese foi dividida em cinco etapas principais, conforme a Figura 10, cada etapa foi planejada para garantir a obtenção de dados confiáveis, permitindo uma avaliação completa do potencial de valorização e aplicação do lodo da indústria de polpa celulósica.

Figura 10 – Fluxograma metodológico da tese.



Fonte: Autor (2026).

5.1 Etapa 1: Coleta, preparo e caracterização do lodo industrial

5.1.1 Coleta e preparo do lodo

As amostras de lodo primário e lodo secundário (biológico), totalizando aproximadamente 20 kg de cada material, foram coletadas uma única vez em outubro/2023 em uma indústria de polpa celulósica. A coleta foi realizada diretamente nos pontos de geração, o lodo primário no decantador primário e o lodo secundário após o tratamento biológico no decantador secundário correspondentes, utilizando plásticos previamente higienizados, sendo o material transferido imediatamente para

recipientes vedados, refrigerados e identificados. Após a coleta, as amostras foram acondicionadas para transporte ao Laboratório de Inovação e Aproveitamento de Resíduos e Sustentabilidade Energética (LARSEN), do Instituto Federal do Tocantins (IFTO), Campus Palmas, mantidas sob refrigeração até o início das etapas experimentais. Esse procedimento teve por finalidade minimizar contaminações externas e reduzir alterações físico-químicas decorrentes do transporte e do armazenamento.

5.1.2 Avaliação preliminar

A caracterização físico-química do lodo primário foi fornecida pela unidade industrial sendo realizada segundo o Manual de Métodos de Análise de Solo da Embrapa (1997) e Silva *et al.* (2011) para carbono orgânico total, a Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005) e Ezekwe *et al.* (2022) para as análises de enxofre (APHA-4500SO_4^{2-}E) e pH (APHA-4500H), e segundo a United States Environmental Protection Agency para o mercúrio total (U.S. EPA - 7471A) e metais (U.S. EPA - 3050). Outras análises como a umidade, nitrogênio Kjeldahl e dioxinas e furanos foram realizadas segundo normas de laboratórios externos contratados.

5.1.3 Caracterização das amostras de lodo industrial

A caracterização das amostras de lodo *in natura* foi conduzida no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), Campus Itabira, Minas Gerais, Brasil.

5.1.3.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios X (XRD)

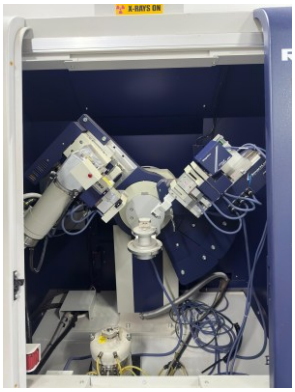
Para avaliação do FTIR foi utilizado o modelo SPECTRUM da Perkin ELMER, com uma resolução espectral de 4 cm^{-1}, com 32 varreduras, abrangendo uma faixa de varredura de 400–4000 cm^{-1}. A XRD foi realizada em um difratômetro modelo SmartLab (RIGAKU), esquematizado na Figura 11, operando no intervalo de 2θ de 5 a 95º, passo de 0,02º e aquisição de 2 segundos em cada passo. A tensão de aceleração dos elétrons de 40kV, corrente de 30mA, gerando-se raio X com

comprimento de onda do cobre (Kα - λ=1,5406 Å) e filtro de níquel. O índice de cristalinidade (CrI) foi calculado conforme a Equação 1 proposta por Jele *et al.* (2022) e Segal *et al.* (1959).

$$CrI(\%)=\frac{I_{200}-I_{am}}{I_{200}} \quad (1)$$

O qual CrI é o índice de cristalinidade (%), I_{200} é a intensidade máxima do pico mais intenso da contribuição cristalina, localizado no plano de rede (200), e I_{am} é a intensidade mínima de difração que representa o componente amorfo, situado entre os planos de rede (200) e (110) (DU *et al.*, 2020; MENDOZA *et al.*, 2021; NAM *et al.*, 2016).

Figura 11 – Difratômetro Rigaku SmartLab utilizado nas análises de difração de raios X.



Fonte: Autor (2026).

5.1.3.2 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises TGA foram realizadas com o analisador termogravimétrico Shimadzu DTG-60, ilustrado na Figura 12. Os ensaios foram conduzidos da temperatura 30–750 °C em fluxo controlado de nitrogênio e ar sintético (80% N_2 e 20% O_2), com taxa de fluxo de nitrogênio mantida em 50 mL·min^{-1} e a taxa de aquecimento de 10 °C·min^{-1}. As curvas termogravimétricas (TGA) e suas correspondentes primeiras derivadas (DTG) possibilitam a identificação de diversas temperaturas de combustão e índices associados.

Figura 12 – Analisador termogravimétrico Shimadzu DTG-60.

Fonte: Autor (2026).

A temperatura de ignição (T_{onset}), que corresponde à temperatura na qual a amostra inicia o processo de combustão, é determinada pelo método de intersecção TGA-DTG (WILK; ŚLIZ; LUBIENIECKI, 2021). Por sua vez, a temperatura máxima de pico (T_p) designa a temperatura correspondente ao ápice do perfil DTG. A temperatura de queima (T_b) representa o instante em que ocorre a estabilização da massa (TANG *et al.*, 2022). Os índices de combustão compreendem o índice de ignição (D_i), o índice de queima (D_b), o índice de combustão (S), e o índice de estabilidade da combustão (H_f), que são calculados utilizando as Equações 2–5, conforme mostrado por Casco *et al.* (2023).

$$D_i = \frac{DTG_{max}}{t_p \cdot t_{onset}} \quad (2)$$

$$D_b = \frac{DTG_{max}}{t_{0.5} \cdot t_b \cdot t_{onset}} \quad (3)$$

$$S = \frac{DTG_{max} \cdot DTG_{média}}{T_{onset}^2 \cdot T_b} \quad (4)$$

$$H_f = T_p \cdot ln\left(\frac{t_{0,5}}{DTG_{média}}\right) \times 10^{-3} \quad (5)$$

Onde DTG_{max} é a taxa máxima de combustão expressa em percentual de peso por minuto, $DTG_{média}$ é a taxa média de combustão expressa em percentual de peso por minuto, t_p representa o tempo do pico máximo em minutos, t_{onset} é o tempo de ignição também expresso em minutos e $t_{0,5}$ é o intervalo de tempo em que DTG/DTG_{max} iguala a 0,5, expresso em minutos.

5.1.3.3 Análise cinética da decomposição térmica e estimativa dos parâmetros termodinâmicos das amostras de lodo por TGA

A análise cinética fornece informações sobre o processo de combustão de uma biomassa através de dados obtidos em uma análise de termogravimétrica (TGA). Portanto, a análise cinética das amostras de lodo da indústria de polpa celulósica foi simplesmente determinada pela lei de Arrhenius, que forneceu informações sobre a taxa de reação (LIN *et al.*, 2015a). A Equação 6 utilizada para análise cinética das amostras de lodo foi fornecida abaixo:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (6)$$

Onde f(α) representa o modelo de reação e k(T) é a constante de taxa expressa pela Equação 7 da Lei de Arrhenius como:

$$k(T) = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (7)$$

Na qual A é o fator pré-exponencial (min^{-1}), E_a é a energia de ativação da reação ($kJ \cdot mol^{-1}$), R é a constante universal dos gases (0,008314 $kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) e T é a temperatura absoluta da reação (K).

Na análise de dados cinéticos em estado sólido, é possível empregar diversos métodos, que são categorizados conforme as condições experimentais e as estratégias de análise matemática utilizadas. Experimentalmente, os métodos dividem-se em isotérmicos e não isotérmicos. Os primeiros são fundamentais para o estabelecimento dos conceitos de cinética do estado sólido, embora apresentem a limitação de que a amostra necessita de tempo para alcançar a temperatura estabelecida nos experimentos (COIMBRA *et al.*, 2015). Em contrapartida, os métodos não isotérmicos são projetados para superar essa desvantagem, permitindo uma análise contínua sob condições de temperatura variável. Do ponto de vista matemático, as principais abordagens na análise de dados cinéticos são o ajuste de modelo e os métodos isoconversionais (livres de modelo). Os métodos de ajuste de modelo predominaram, especialmente em contextos isotérmicos, devido à sua capacidade de fornecer análises detalhadas sob condições controladas. Contudo, esses métodos têm perdido espaço para os métodos isoconversionais, que oferecem a vantagem de determinar parâmetros cinéticos sem o conhecimento do mecanismo de reação (KHAWAM; FLANAGAN, 2005; ZHOU *et al.*, 2024).

Os métodos isoconversionais livres de modelo são particularmente valorizados por sua capacidade de estimar a energia de ativação em função do grau de conversão (α), independente do conhecimento do mecanismo específico da reação. A premissa fundamental desses métodos é que a taxa de reação para um grau de conversão depende exclusivamente da temperatura (CEYLAN; TOPÇU, 2014). A quantidade de conversão pela perda de massa em cada etapa da análise termogravimétrica pode ser calculada de acordo com a Equação 8:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \tag{8}$$

Onde m_0 é massa inicial, m_t é a massa no determinado tempo e m_f é a massa final. Considerando a taxa de aquecimento $\beta = \frac{d_t}{d_T}$, as Equações 9 e 10 podem ser escritas na forma combinada:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \tag{9}$$

Ao aplicar a integral a uma nova Equação é obtida:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d_\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{T} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT \tag{10}$$

Para uma exploração aprofundada e detalhada sobre a análise cinética de materiais complexos referentes às Equações acima, é recomendável consultar o estudo conduzido por Burnham e Braun (1999). A resolução analítica da parte direita da Equação específica muitas vezes se mostra inviável, o que leva ao emprego de diversos modelos de aproximação para abordar as complexidades inerentes a essa Equação. Um dos métodos de ajuste de modelo frequentemente utilizado é o modelo de Coats-Redfern, que é amplamente reconhecido por sua eficácia em estimar tanto o fator pré-exponencial quanto a energia de ativação. Ao assumir que todas as transformações de fase ocorrem via reações de primeira ordem, o modelo de Coats-Redfern facilita a determinação desses parâmetros cinéticos por meio da Equação de taxa de reação de primeira ordem. Esta abordagem simplifica a análise, permitindo uma interpretação mais direta dos resultados cinéticos em sistemas complexos:

$$\ln\left[\frac{g(\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{A \cdot R}{\beta \cdot E_a}\left(1 - \frac{2R \cdot T}{E_a}\right)\right] - \frac{E_a}{R \cdot T} \tag{11}$$

A determinação da energia de ativação através do método de linearização envolve a formulação $Y = a + b \cdot x$, em que é possível obter essa energia ao plotar um gráfico do inverso da temperatura (1/T) e $\ln\left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]$. A função em questão é uma variável

que reflete a dependência em relação a diversos mecanismos de reação cinética. Esta característica é particularmente relevante ao analisar faixas de temperatura nas quais a biomassa experimenta decomposição térmica $\frac{2R\cdot T}{E_a} \ll 1$ simplificando a Equação (XIONG *et al.*, 2024). Sendo assim, a simplificação é dada de acordo com a Equação 12:

$$\ln\left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{A\cdot R}{\beta\cdot E_a}\right] - \frac{E_a}{R\cdot T} \quad (12)$$

Portanto, $Y = \ln\left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]$, $a = \ln\left[\frac{A\cdot R}{\beta\cdot E_a}\right]$, $b = -\frac{E_a}{R}$ e $x = \frac{1}{T}$. A inclinação da reta resultante no gráfico fornece a energia de ativação. Adicionalmente, o fator pré-exponencial pode ser calculado a partir do intercepto com o eixo vertical deste mesmo gráfico.

Para determinar as características termodinâmicas, como a entalpia (ΔH), a energia livre de Gibbs (ΔG), e a entropia (ΔS), foram empregados dados cinéticos calculados anteriormente. As fórmulas e as relações matemáticas utilizadas para calcular essas características termodinâmicas que são as Equações 13, 14 e 15 derivam de princípios fundamentais da termodinâmica e são aplicadas para interpretar as interações e as transformações energéticas durante as reações químicas estudadas (UDDIN MONIR *et al.*, 2024).

$$\Delta H = E_a - (R\cdot T) \quad (13)$$

$$\Delta G = E_a + \left[R\cdot T_{max}\ln\left(\frac{K_B\cdot T}{h\cdot A}\right)\right] \quad (14)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T_{max}} \quad (15)$$

Onde K_B é a constante de Boltzmann, que é igual a $1{,}381\times10^{-23}$ $m^2\cdot kg\cdot s^{-2}\cdot K^{-1}$. A T_{max} é a temperatura máxima na qual ocorre a decomposição máxima. A h é a constante de Planck que é igual a $6{,}626\times10^{-34}$ $m^2\cdot kg\cdot s^{-1}$ e R é a constante universal dos gases igual a 0,008314 $kJ\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$.

5.1.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e Espectrômetro de Dispersão de Energia (EDS)

A morfologia das amostras de lodo foi analisada por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV; SEM, do inglês *scanning electron microscopy*), utilizando o equipamento Tescan, modelo VEGA 3 LMU, conforme Figura 13, operando sob uma

tensão variável de 0,5 a 30 kV. As análises foram realizadas sem recobrimento metálico prévio, empregando o modo de baixo vácuo do equipamento, que permite a observação de materiais não condutores mediante controle da pressão na câmara de análise. A identificação da composição elementar das diversas regiões foi efetuada por meio do recurso de uma microssonda associada ao Espectrômetro de Dispersão de Energia (EDS).

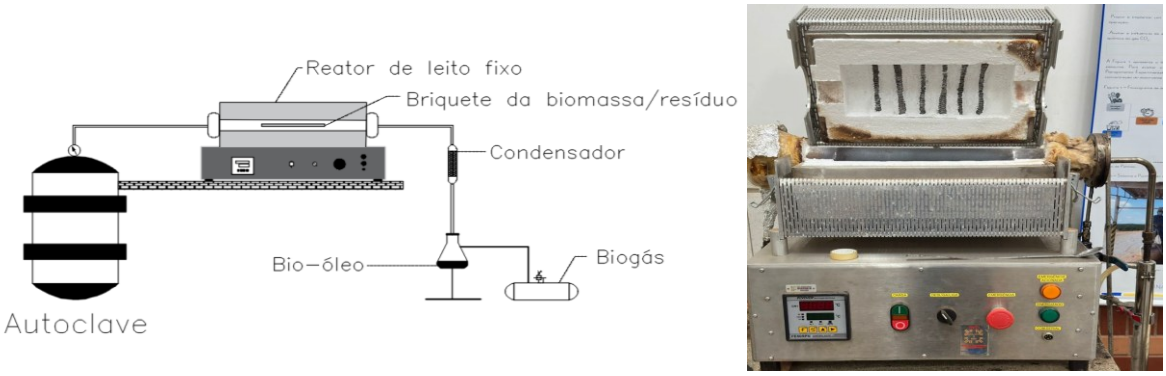
Figura 13 – Equipamento Tescan VEGA3 para microscopia eletrônica de varredura.

Fonte: Autor (2026).

5.2 Etapa 2: Produção e otimização do carvão ativado

O lodo primário e secundário foram introduzidos no reator na forma de briquete cilíndrico, com dimensões aproximadas de 20 cm de comprimento e 30 mm de diâmetro, conforme metodologia descrita por Santos *et al.* (2025) e representado na Figura 14. O processo de conversão das amostras de lodo em duas etapas sequenciais, pirólise e ativação química, utilizado um reator de leito fixo confeccionado em aço inoxidável, aquecido por um forno reclinável bipartido (FLYEVER, Modelo FE50RPN, Linha 05/50). Este sistema reacional foi operado em modo batelada empregando vapor de água aquecido como gás de arraste (Temperatura > 130 °C) conforme metodologia adaptada de Pedroza *et al.* (2022), Paz *et al.* (2023), Calisto *et al.* (2014), Muthmann *et al.* (2020) e Sousa *et al.* (2012).

Figura 14 – Representação esquemática do reator de pirólise.



Fonte: Autor (2026).

O processo de produção e ativação química dos carvões foi estruturado em etapas sequenciais, tanto em função da estratégia experimental adotada quanto de uma limitação operacional identificada nos ensaios preliminares. Inicialmente, os lodos primário e secundário foram submetidos a uma carbonização para produção do biocarvão, denominados LPC_#1 (lodo primário da carbonização inicial) e LSC_#1 (lodo secundário da carbonização inicial), sob condições padronizadas de 450 °C, taxa de aquecimento de 30 °C·min^{-1} e tempo reacional de 30 minutos (TARELHO *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2021b; ZHU *et al.*, 2019). Em uma tentativa preliminar, buscou-se realizar a impregnação simultânea dos precursores com hidróxido de sódio (NaOH) antes da pirólise, procedimento relatado na literatura como mais favorável à geração de microporos (HEIDARINEJAD *et al.*, 2020). Contudo, essa abordagem resultou na cimentação do material no interior do reator, inviabilizando a retirada do produto e comprometendo tanto o rendimento quanto as propriedades do carvão obtido. Diante dessa limitação, adotou-se uma rota alternativa.

Após a pirólise inicial, resfriamento à temperatura ambiente, os biocarvões foram submetidos à ativação química com hidróxido de sódio (NaOH) durante 60 min em temperatura de 60 °C e reinseridos no reator (KANG *et al.*, 2006; ODA *et al.*, 2021). A ativação química com NaOH foi adotada neste trabalho em razão de sua eficácia comprovada na geração de estrutura porosa bem desenvolvida e por sua disponibilidade dentro do próprio processo industrial da fábrica de polpa celulósica, o que reduz custos operacionais e favorece a viabilidade técnico-econômica da rota proposta (CALISTO *et al.*, 2014; HEIDARINEJAD *et al.*, 2020; ODA *et al.*, 2021). Os parâmetros operacionais desta etapa (temperatura, taxa de aquecimento, razão

mássica de ativação e tempo) foram variados conforme o delineamento experimental Plackett–Burman e seguidos da otimização por delineamento de composto central rotacional (DCCR). A escolha das razões mássicas baseou-se em estudos prévios que demonstraram que razões de impregnação entre 0,5 e 3,0 $g \cdot g^{-1}$ favorecem o desenvolvimento de micro e mesoporosidade em carvões derivados de biomassa residual (HEIDARINEJAD *et al.*, 2020; LEWOYEHU, 2021).

Por fim, o material resultante foi submetido a um processo de lavagem, inicialmente com solução de ácido clorídrico (HCl) 2M e, posteriormente, com água deionizada até a completa neutralização do pH (ODA *et al.*, 2021). Essa etapa de lavagem e neutralização teve por objetivo remover resíduos da ativação química e parte da fração mineral remanescente, uma vez que a lavagem, especialmente a ácida, pode modificar de forma significativa as propriedades texturais e o desempenho adsortivo do material. Ainda assim, deve-se destacar que essa etapa gera efluente ácido, que foi neutralizado e destinado ao sistema de tratamento da instalação experimental.

5.2.1 Delineamento Plackett–Burman (PB)

A seleção dos fatores independentes avaliados no delineamento experimental de triagem e otimização, fundamentou-se em trabalhos da literatura sobre produção de carvão ativado a partir de lodos e biomassas lignocelulósicas, priorizando variáveis recorrentemente identificadas como determinantes para o rendimento e as propriedades texturais e adsortivas do produto final.

A temperatura de pirólise (PBx_1) foi incluída por ser o fator de maior influência sobre a estrutura porosa e o grau de carbonização da matriz precursora, conforme amplamente reportado em estudos com lodos e resíduos similares (KUMAR; VERMA, 2024; LIU *et al.*, 2023; MÉNDEZ *et al.*, 2009; REIS *et al.*, 2022a; SOUZA *et al.*, 2021; WYSTALSKA; GROSSER, 2024; ZHU *et al.*, 2025). A taxa de aquecimento (PBx_2) foi selecionada por controlar a velocidade de desvolatilização e, consequentemente, a formação e a distribuição dos poros no carvão (KUMAR; VERMA, 2024; LIU *et al.*, 2023; MANDAL *et al.*, 2023; MÉNDEZ *et al.*, 2009; TARELHO *et al.*, 2020; ZHAO *et al.*, 2024). A razão mássica química (PBx_3) foi incorporada por determinar a extensão da ativação química e o desenvolvimento da área superficial, sendo identificada como

variável crítica em processos de ativação química (ODA *et al.*, 2021; PREMCHAND *et al.*, 2024; TSARPALI *et al.*, 2024; WANG *et al.*, 2021b). O tempo de pirólise (PBx_4) foi avaliado por afetar o grau de conversão da matriz orgânica e, em conjunto com a temperatura, definir o perfil de porosidade do material obtido (KUMAR; VERMA, 2024; LIU *et al.*, 2023; SALIMBENI *et al.*, 2023; WANG *et al.*, 2019; ZANONA *et al.*, 2023).

O número total de ensaios contou com oito experimentos do delineamento Plackett–Burman (PB) com uma repetição (r = 1) e 3 pontos centrais (cp = 3), ou seja, onze ensaios calculados por $r \cdot PB + cp = 1 \cdot 8 + 3 = 11$ experimentos (DENG *et al.*, 2017; EL-AZAZY *et al.*, 2021; PLACKETT; BURMAN, 1946; YAHAYA *et al.*, 2023). Foram selecionadas, com base em estudos prévios, cada uma em três níveis experimentais (-1, 0 e +1), de cada fator, adaptados às características específicas dos lodos estudados, apresentados na Tabela 11. As análises estatísticas foram conduzidas no software Protimiza Experimental®, a significância estatística foi avaliada ao nível de 10% (α = 0,10), enquanto a elaboração e edição dos gráficos pelo OriginPro (Learning Edition)®.

Tabela 11 – Delineamento Plackett–Burman para produção de carvão ativado.

Fator	Unidades	Nível inferior (-1)	Nível Central (0)	Nível superior (+1)
Temperatura (PBx_1)	°C	400	550	700
Taxa de aquecimento (PBx_2)	$°C \cdot min^{-1}$	10	20	30
Razão Mássica (PBx_3)	$NaOH_{(g)}$:$Iodo_{(g)}$	0,25:1	0,75:1	1,25:1
Tempo de detenção da pirólise (PBx_4)	min	30	45	60

Fonte: Autor (2026).

O balanço de massa foi conduzido conforme o protocolo descrito por Viegas *et al.* (2021). O rendimento em massa (y_1), calculado pela Equação 16, foi adotado como variável-resposta no delineamento Plackett–Burman. As variáveis respostas adicionais foram o número de iodo (y_2) um parâmetro que estima a capacidade do carvão de adsorver iodo sendo indicador de porosidade e de capacidade de adsorção conforme a norma NBR 12073 (ABNT, 1991), por fim, a área superficial específica (y_3).

$$Rendimento\ Massa(\%) = \frac{m_{carvão}}{m_{matéria-prima}} \times 100 \quad (16)$$

Onde $m_{carvão}$ é a massa (g) do carvão e $m_{matéria\text{-}prima}$ é a massa (g) do lodo empregada.

5.2.2 Delineamento composto central rotacional (DCCR)

Neste procedimento, empregou-se um delineamento de otimização de segunda ordem para otimizar três fatores no processo de produção de carvão ativado tanto para o lodo primário quanto para o lodo secundário: temperatura de pirólise (x_1), razão mássica química (x_2) e mistura proporcional entre carvão do lodo primário e do lodo secundário (x_3). O número total de ensaios contou com dezessete experimentos do DCCR com três fatores sendo otimizados ($k = 3$), uma repetição genuína ($r = 1$) e três pontos centrais ($cp = 3$), ou seja, calculados por $r \cdot (2^k + 2 \cdot k) + cp = 1 \cdot (2^3 + 2 \cdot 3) + 3 = 17$ experimentos (DENG *et al.*, 2017; EL-AZAZY *et al.*, 2021; PLACKETT; BURMAN, 1946; YAHAYA *et al.*, 2023). Foram selecionadas, com base em estudos prévios, cada uma em três níveis experimentais (-1, 0 e +1), de cada intervalo dos fatores, são apresentados na Tabela 12. As análises estatísticas foram conduzidas no software Protimiza Experimental®, a significância estatística foi avaliada ao nível de 10% (α = 0,10), enquanto a elaboração e edição dos gráficos pelo OriginPro (Learning Edition)® foram validados pelos scripts em R (Apêndice A) e Python (Apêndice B).

Tabela 12 – Delineamento Composto Central Rotacional para produção de carvão ativado.

Fator	Unidades	Nível axial inferior (-1,68)	Nível inferior (-1)	Nível central (0)	Nível superior (+1)	Nível axial superior (+1,68)
Temperatura	°C	450	500	575	650	700
Razão mássica	$NaOH_{(g)}$:$Iodo_{(g)}$	0,50:1	0,80:1	1,25:1	1,70:1	2:1
Mistura dos carvões	$\%LP_{(g)}$:$\%LS_{(g)}$	0%:100%	20%:80 %	50%:50 %	80%:20%	100%:0%

Fonte: Autor (2026).

5.3 Etapa 3: Caracterização das amostras de carvão ativado

5.3.1 Número de iodo (NI)

O número de iodo foi determinado em triplicata seguindo a NBR 12073/MB-3410 (carvão ativado pulverizado) e referenciando-se ao procedimento internacional ASTM D4607 para rastreabilidade metrológica. Em Erlenmeyer, adicionou-se a massa conhecida do adsorvente e 10 mL de HCl (1:5, v/v), aquecendo-se até ebulição suave por 30 s. Após resfriamento imediato, acrescentaram-se 100 mL de solução de iodo

0,1 N e promoveu-se agitação vigorosa para contato sólido-líquido uniforme. A suspensão foi filtrada, descartando-se os primeiros 20 mL do filtrado para minimizar efeitos de arraste. Em seguida, alíquotas de 50 mL do filtrado foram tituladas com solução de tiossulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$) 0,1 N até coloração levemente amarelada; adicionou-se então solução indicadora de amido e prosseguiu-se a titulação até o desaparecimento completo da coloração azul. O NI foi calculado conforme a norma, sendo expresso como massa de iodo adsorvida por massa de adsorvente (mg I_2 g^{-1}). O ensaio fornece um indicador relativo da macroporosidade/nível de ativação do carbono e, para algumas matrizes, pode correlacionar-se com a área específica, devendo-se considerar limitações e dependências do precursor e do processo de ativação.

5.3.2 pH do ponto de carga zero (pH_{pcz})

O pH_{pcz} foi realizado em triplicata utilizando solução suporte de NaCl 0,1 mol L^{-1} para controlar a força iônica. Para cada condição, adicionaram-se 20 mg do material a 20 mL da solução de NaCl com pH inicial ajustado para 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12 (ajustes com HCl ou NaOH 0,1 mol L^{-1}). As suspensões foram agitadas em mesa orbital por 24 h à temperatura ambiente e então filtradas, registrando-se o pH final. Construiu-se o gráfico pH_{final} *versus* $pH_{inicial}$, o pH_{pcz} foi definido como a abscissa na qual $\Delta pH = pH_{final} - pH_{incial}$ tende a zero ou, de forma equivalente, na região de invariância do pH_{final} em relação ao $pH_{inicial}$ (HAO *et al.*, 2004). O ensaio de pH_{pcz} é importante porque permite estimar o pH no qual a carga superficial líquida do material é nula, fornecendo base para interpretar o efeito do pH sobre a adsorção. A partir desse parâmetro, pode-se inferir a tendência de protonação ou desprotonação da superfície e, consequentemente, a possibilidade de atração ou repulsão eletrostática entre o adsorvente e as espécies presentes na solução. Assim, sua determinação auxilia tanto na interpretação dos mecanismos de remoção quanto na definição da faixa de pH mais favorável ao processo adsortivo (GUTIERREZ-MARTINEZ *et al.*, 2026; IBRAHIM *et al.*, 2023; POSTAI *et al.*, 2016).

5.3.3 Análise imediata

A determinação do teor de umidade foi conduzida conforme a norma ABNT NBR 8112 de 1986 (Carvão Vegetal – Análise Imediata) e Lana *et al.* (2016). Inicialmente, cadinhos vazios foram pesados (P_0) em balança analítica com precisão de 0,0001 g. Em seguida, aproximadamente 1 g de amostra foi adicionada aos cadinhos e o conjunto (cadinho + amostra) foi pesado (C). As amostras foram então submetidas à secagem em estufa a 105 ± 2 °C até massa constante. Após o resfriamento em dessecador, o conjunto foi novamente pesado (P). O teor de umidade foi calculado utilizando a Equação 17:

$$Umidade\ (\%) = \frac{[(P_0+C)-P]}{C} \times 100 \quad (17)$$

Para quantificar o material volátil, empregou-se aproximadamente 1 g de amostra previamente tarada em cadinho (P_1) foi submetida a 810 °C, em atmosfera inerte, durante 20 min em forno mufla. Após resfriado em dessecador (15 min), o conjunto foi pesado (P_2) e o teor de voláteis obtido pela Equação 18:

$$Material\ Volátil\ (\%) = \left[\frac{P_1-P_2}{C}\right] \times 100 \quad (18)$$

O teor de cinzas foi determinado calcinando-se cerca de 1 g de amostra, pesados com o cadinho vazio (P_0), a 920 °C por 20 min em presença de oxigênio. Após resfriamento, registrou-se a massa do conjunto contendo as cinzas (P_1). O teor de cinzas foi obtido a partir da Equação 19:

$$Cinzas(\%) = (P_1 - P_0) \times 100 \quad (19)$$

O teor de carbono fixo foi obtido indiretamente, subtraindo da massa total a soma das frações de umidade, cinzas e voláteis, conforme Equação 20:

$$CarbonoFixo(\%) = 100 - Umidade(\%) - MaterialVolátil(\%) - Cinzas(\%) \quad (20)$$

Por fim, o poder calorífico foi determinado por meio de correlações com a análise imediata, conforme calculado na Equação 21 (CORDERO *et al.*, 2001; NHUCHHEN; ABDUL SALAM, 2012):

$$HHV = 35430 - 183{,}5 \cdot MaterialVolátil(\%) - 345{,}3 \cdot Cinzas(\%) \quad (21)$$

5.3.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios X (XRD)

A identificação dos grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado foi realizada por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizando espectrofotômetro PerkinElmer, modelo Spectrum, à temperatura ambiente, com resolução espectral de 4 cm^{-1}, 32 varreduras e faixa de aquisição de 400 a 4000 cm^{-1}. A análise de similaridade entre os espectros FTIR das amostras obtidas no delineamento de composto central rotacional (DCCR) foi realizada por meio da correlação de Pearson. Para isso, os espectros de transmitância foram interpolados para um eixo comum de número de onda, de modo a garantir correspondência ponto a ponto entre as amostras. Em seguida, os coeficientes de correlação de Pearson (r) foram calculados para todas as combinações pareadas no software OriginPro (Learning Edition)® e Python, gerando uma matriz simétrica de correlação, posteriormente representada na forma de mapa de calor. Os valores próximos de 1,0 indicam elevada similaridade espectral e composição superficial análoga (BREBU *et al.*, 2025; HENSCHEL *et al.*, 2020; MCCALL *et al.*, 2025; YU *et al.*, 2011).

A análise de difração de raios-X (XRD) foi conduzida em um difratômetro Rigaku, modelo SmartLab, operando com radiação CuKα (λ = 1,5406 Å) e filtro de níquel. Os difratogramas foram obtidos no intervalo de 2θ de 5° a 95°, com passo de 0,02° e tempo de aquisição de 2 segundos por passo, sob tensão de aceleração de 40 kV e corrente de 30 mA. O índice de cristalinidade (CrI) foi calculado conforme descrito por Jele *et al.* (2022), Mendoza, Sermyagina e Vakkilainen (2021).

5.3.5 Análise termogravimétrica e parâmetros termodinâmicos de decomposição térmica

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um analisador termogravimétrico Shimadzu DTG-60. Os ensaios foram conduzidos da temperatura 30–750 °C em fluxo controlado de nitrogênio e ar sintético (80% N_2 e 20% O_2), com taxa de fluxo de nitrogênio mantida em 50 $mL \cdot min^{-1}$ e a taxa de aquecimento de 10 $°C \cdot min^{-1}$. As curvas de TGA e suas respectivas derivadas primeiras (DTG) permitiram a identificação das temperaturas características de combustão e a determinação de

índices associados, tais como temperatura de ignição (T_{onset}), temperatura máxima de pico (T_p) e temperatura de queima (T_b) (TANG *et al.*, 2022; WILK *et al.*, 2021). Os índices de combustão compreendem o índice de ignição (D_i), o índice de queima (D_b), o índice de combustão (S), e o índice de estabilidade da combustão (H_f), que foram calculados conforme mostrado por Casco *et al.* (2023).

A análise cinética da decomposição térmica baseou-se na aplicação da lei de Arrhenius, utilizando métodos isoconversionais para a estimativa da energia de ativação (E_a) em função do grau de conversão (α) (BURNHAM; BRAUN, 1999; COIMBRA *et al.*, 2015; LIN *et al.*, 2015b). Os parâmetros termodinâmicos, como entalpia (ΔH), energia livre de Gibbs (ΔG) e entropia (ΔS), foram calculados a partir dos dados cinéticos (UDDIN MONIR *et al.*, 2024).

5.3.6 Análise morfológica e composicional

A morfologia superficial das amostras de carvão ativado foi examinada por microscopia eletrônica de varredura (SEM), utilizando um equipamento Tescan, modelo VEGA 3 LMU, operando com tensão de aceleração variável entre 0,5 e 30 kV. As análises foram realizadas sem recobrimento metálico prévio, em modo de baixo vácuo, condição adequada para observação de materiais não condutores sem necessidade de metalização. A composição elementar, qualitativa e semiquantitativa de regiões específicas das amostras foi determinada por meio de uma microssonda acoplada a um Espectrômetro de Dispersão de Energia (EDS).

5.3.7 Determinação da área superficial específica (S_{BET}) e distribuição de poros

A área superficial específica e porosidade foram obtidas utilizando um analisador Nova 2000e (Quantachrome), apresentado na Figura 15, a 77 K (-196 °C), temperatura do nitrogênio líquido.

Figura 15 – Analisador de porosidade Nova 2000e.

Fonte: Autor (2026).

A área superficial específica foi determinada pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller), aplicado na faixa de pressão relativa de 0,05 a 0,30, na qual a equação BET apresenta comportamento linear para a maioria dos materiais porosos (JELLALI *et al.*, 2023; TOUZANI *et al.*, 2024). Segundo Sing (1985), esta faixa de pressão relativa é adequada para materiais microporosos e mesoporosos, como os carvões ativados. A Equação 22 do BET é expressa como:

$$\frac{P/P_0}{V\cdot[1-(P/P_0)]} = \frac{1}{V_m\cdot C} + \frac{C-1}{V_m\cdot C} + \frac{P}{P_0} \quad (22)$$

Onde V é o volume de gás adsorvido a pressão relativa P/P_0, V_m é o volume da monocamada e C é a constante BET relacionada à energia de adsorção da primeira camada. A área superficial específica (S_{BET}) é calculada a partir do volume da monocamada, utilizando a Equação 23:

$$S_{BET} = \frac{V_m\cdot N_A\cdot\sigma}{V_{mol}} \quad (23)$$

Onde N_A é o número de Avogadro, σ é a área ocupada por uma molécula de nitrogênio adsorvida (0,162 nm²) e V_{mol} é o volume molar do gás nas condições padrão.

5.4 Etapa 4: Ensaios de adsorção e modelagem cinética

5.4.1 Ensaio de adsorção com azul de metileno

Neste estudo, empregou-se inicialmente o azul de metileno (AM), um corante catiônico amplamente utilizado como composto modelo em ensaios de adsorção. Para isso, foi preparada uma solução estoque com concentração de 1000 $mg\cdot L^{-1}$, a partir da qual foram obtidas, por diluição, as soluções de trabalho utilizadas em cada condição experimental. Os ensaios de adsorção de AM foram conduzidos em sistema batelada, empregando-se 0,5 g de adsorvente em 50 mL de solução de AM, nas concentrações

de 5–500 mg·L⁻¹, sob agitação de 140 rpm em mesa orbital, à temperatura ambiente durante 60 min. O pH das soluções foi mantido próximo da neutralidade (faixa de 6,5–7,0), conforme ilustrado na Figura 16.

Figura 16 – Mesa orbital para experimentos de adsorção.

Fonte: Autor (2026).

As leituras de absorbância foram realizadas em um comprimento de onda de 660 nm (BOLLINGER *et al.*, 2025; PATRA *et al.*, 2021; PEDROZA *et al.*, 2023; SOMSIRIPAN; SANGWICHIEN, 2023) utilizando um espectrofotômetro de bancada DR-6000 (Hach). As concentrações foram determinadas por meio da curva de calibração previamente estabelecida abrangendo a faixa de 0,00–10,00 mg·L⁻¹. A capacidade de adsorção foi calculada utilizando a Equação 24, enquanto as eficiências de remoção, em termos percentuais, foram obtidas por meio da Equação 25.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m} \tag{24}$$

$$Remoção(\%) = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \tag{25}$$

O parâmetro q_e (Capacidade de adsorção, mg·g⁻¹) representa a capacidade de adsorção no equilíbrio; C_o (mg·L⁻¹) corresponde à concentração inicial da solução de azul de metileno; C_e (mg·L⁻¹) é a concentração de equilíbrio do adsorvato; V (L) refere-se ao volume da solução; e m (g) indica a massa do adsorvente utilizado (DIMBO *et al.*, 2024; OZCELIK *et al.*, 2025; PEDROZA *et al.*, 2023).

5.4.2 Coleta e ensaios de adsorção com o efluente de uma fábrica de polpa celulósica

O efluente industrial utilizado nos ensaios foi coletado da mesma fábrica de polpa celulósica para o lodo em junho de 2025. Após a coleta, o material foi acondicionado em recipientes apropriados, refrigerados e transportados ao laboratório do Grupo de Estudos e Aplicações de Processos de Separação Por Membranas (GEAPS), no

Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), armazenado sob refrigeração até a realização das análises e dos ensaios de adsorção. A ETE era de lodos ativados por aeração prolongada. Coletaram-se 20 L de efluente do decantador primário após correções de pH e suplementação com nitrogênio e fósforo, que foi caracterizado quanto a pH, DQO e cor segundo o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA *et al.*, 2017). A coleta foi realizada no período seco, por meio de amostragem pontual. Ressalta-se que a caracterização é representativa das condições operacionais no período de coleta, podendo haver variações sazonais e decorrentes de ajustes no processo produtivo (BAJPAI, 2015b; MAGNANTI *et al.*, 2018).

O efeito do pH inicial da solução na capacidade de remoção foi averiguado na faixa de pH 3, 5, 7 e 11, ajustado com soluções de HCl 0,1M ou NaOH 0,1M, mantendo-se constantes a concentração inicial do efluente, a dosagem de adsorvente (0,4 g·L^{-1}) e o tempo de contato (24 horas). Para determinar a capacidade de adsorção, massas de 0,2; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 g de adsorvente foram adicionadas a 30 mL do efluente em pH 7 para simular a ETE da fábrica. As suspensões foram agitadas em 140 rpm por 24 h, à temperatura ambiente, em triplicata. Por sua vez, a cinética foi avaliada em tempos de 30, 45, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 480, 600 e 720 minutos empregando a melhor massa de adsorção e em pH 7. A escolha do pH 7 foi fundamentada na intenção de reproduzir, de forma mais próxima possível, as condições operacionais reais. Após a agitação, todas as amostras em triplicatas foram filtradas em papel filtro (0,45 µm) para remover o carvão, e a DQO e a cor remanescentes foram determinadas (APHA *et al.*, 2017). As eficiências de remoção e a quantidade adsorvida no equilíbrio (q_e) foram calculadas pelas Equação 26 e Equação 27.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m} \tag{26}$$

$$Remoção(\%) = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \tag{27}$$

O parâmetro C_0 é a concentração inicial de DQO (mg·L^{-1}) ou cor (unidades de cor, UC), C_e é a concentração no equilíbrio (mg·L^{-1} ou UC), V é o volume de solução (L) e m é a massa de adsorvente (g) (ODA *et al.*, 2021).

5.4.3 Modelos cinéticos de adsorção

A modelagem cinética foi utilizada para descrever a evolução temporal da adsorção, a partir da relação entre o tempo de contato e a quantidade adsorvida em cada instante, q_t. Nesse contexto, q_t representa a quantidade adsorvida no tempo t, enquanto q_{max} representa a quantidade adsorvida no equilíbrio. Os modelos empregados estão apresentados no Quadro 4.

Quadro 4 – Modelos cinéticos de adsorção utilizados no estudo, respectivas equações e significado das variáveis.

Modelo	Equação	Significado das variáveis e parâmetros
Pseudo-primeira ordem, forma integrada	$q_t = q_{max} \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t})$	q_t é a quantidade adsorvida no tempo t; q_{max} é a quantidade adsorvida no equilíbrio; k_1 é a constante da taxa de pseudo-primeira ordem; t é o tempo de contato.
Pseudo-segunda ordem, forma integrada	$q_t = \frac{(q_{max}^2 \cdot k_2 \cdot t)}{(1 + q_{max} \cdot k_2 \cdot t)}$	q_t é a quantidade adsorvida no tempo t; q_{max} é a quantidade adsorvida no equilíbrio; k_2 é a constante da taxa de pseudo-segunda ordem; t é o tempo de contato.
Elovich, forma integrada	$q_t = (\frac{1}{\beta}) \cdot ln(1 + \alpha\beta t)$	q_t é a quantidade adsorvida no tempo t; α é a taxa inicial de adsorção; β é a constante do modelo; t é o tempo de contato.
Weber-Morris	$q_t = C + k_i \cdot t^{0,5}$	q_t é a quantidade adsorvida no tempo t; k_i é a constante de difusão intrapartícula; C é a constante associada ao efeito da camada limite; t é o tempo de contato.

Fonte: Adaptado de Wang e Guo (2020).

Os parâmetros dos modelos de equilíbrio e cinética foram estimados por regressão não linear, com base nos pares experimentais C_e e q_e, para as isotermas, e nos pares t e q_t, para os modelos cinéticos. Para os modelos cinéticos, foram considerados a soma de quadrados dos resíduos, o coeficiente de determinação, o coeficiente de determinação ajustado quando disponível, o qui-quadrado e a análise de variância do modelo. Esse procedimento foi adotado para verificar a presença de dispersão aleatória, tendências sistemáticas e possíveis sinais de inadequação estrutural das equações ajustadas. A literatura recomenda esse tipo de avaliação integrada, uma vez que a seleção de modelos de adsorção não deve ser baseada exclusivamente em valores elevados de R^2, mas sim na convergência entre qualidade global do ajuste, estabilidade paramétrica e plausibilidade físico-química das estimativas (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; WANG; GUO, 2020b; WANG *et al.*, 2024b).

5.5 Etapa 5: Modelagem das isotermas

O equilíbrio de adsorção foi avaliado a partir da relação entre a concentração de equilíbrio na fase líquida (C_e) e a quantidade adsorvida no equilíbrio (q_e). Para descrever o comportamento do sistema adsorvente–adsorbato e comparar a capacidade preditiva e interpretativa das diferentes formulações, os dados experimentais foram ajustados, por regressão não linear, aos modelos de Henry, Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson, Fritz-Schlunder, Toth, Temkin e Jovanovic (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; REIS *et al.*, 2022a; WANG; GUO, 2020b). Os parâmetros dos modelos foram determinados no software R e OriginPro©, a significância do modelo foi feita pela análise de variância (ANOVA) e a qualidade do ajuste foi avaliada pelos coeficientes de determinação (R^2), qui-quadrado (χ^2) e pela soma de quadrado dos resíduos (SQE). A escolha desses modelos permitiu contemplar abordagens lineares, empíricas, híbridas e fundamentadas em diferentes hipóteses de homogeneidade e heterogeneidade superficial, possibilitando análise mais abrangente do sistema de adsorção em efluente real da indústria de polpa celulósica (KUMAR *et al.*, 2021; WANG; GUO, 2020b). Além disso, os dados cinéticos foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem (PFO), pseudo-segunda ordem (PSO) e Elovich, a fim de estimar as constantes de velocidade e o tempo necessário para atingir o equilíbrio, bem como ao modelo de Weber-Morris, para avaliar a participação da difusão intrapartícula no mecanismo de adsorção (PEZOTI *et al.*, 2016; PRAJAPATI; MONDAL, 2020; XU *et al.*, 2021; YUH-SHAN, 2004).

5.5.1 Modelos de isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram empregadas para descrever o comportamento do sistema na condição de equilíbrio. De modo geral, C_e representa a concentração do adsorbato na fase líquida no equilíbrio, enquanto q_e representa a quantidade adsorvida por unidade de massa do adsorvente (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; WANG; GUO, 2020b). Os demais parâmetros variam conforme a formulação adotada e estão apresentados no Quadro 5.

Quadro 5 – Modelos de isotermas de adsorção utilizados no estudo, respectivas equações e significado das variáveis.

Modelo	Equação	Significado das variáveis e parâmetros
Henry	$q_e = K_H \cdot C_e$	q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio; C_e é a concentração de equilíbrio na fase líquida; K_H é a constante de Henry, associada ao regime linear de adsorção em baixas concentrações.
Langmuir	$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + (K_L \cdot C_e)}$	q_{max} é a capacidade máxima aparente de adsorção em monocamada; K_L é a constante de Langmuir, relacionada à afinidade entre adsorbato e adsorvente; C_e é a concentração de equilíbrio; q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio.
Freundlich	$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$	K_F é a constante associada à capacidade adsortiva aparente; 1/n é o parâmetro relacionado à intensidade da adsorção e à heterogeneidade da superfície; C_e é a concentração de equilíbrio; q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio.
Sips	$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_S \cdot C_e^{n_S}}{1 + (K_S \cdot C_e)^{n_S}}$	q_{max} é a capacidade máxima aparente; K_S é a constante de Sips, relacionada à afinidade do sistema; n_S é o expoente de heterogeneidade; C_e é a concentração de equilíbrio; q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio.
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{(K_R \cdot C_e)}{1 + (a_R \cdot C_e)^g}$	K_R é a constante de Redlich-Peterson; a_R é um parâmetro relacionado à afinidade; g é o expoente empírico do modelo; C_e é a concentração de equilíbrio; q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio.
Fritz-Schlunder	$q_e = \frac{(q_{max} \cdot K_{FS} \cdot C_e)}{[1 + (q_{max} \cdot C_e \cdot n_{FS})]}$	q_{max} é a capacidade máxima aparente; K_{FS} é a constante do modelo; n_{FS} é o parâmetro empírico; C_e é a concentração de equilíbrio; q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio.
Toth	$q_e = \frac{(q_{max} \cdot K_T \cdot C_e)}{[1 + (K_T \cdot C_e)^{1/T}]}$	q_{max} é a capacidade máxima aparente; K_T é a constante de Toth, relacionada à afinidade do sistema; T é o parâmetro de heterogeneidade; C_e é a concentração de equilíbrio; q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio.
Temkin	$q_e = \left(\frac{R \cdot T}{b_T}\right) \cdot ln(A_T \cdot C_e)$	R é a constante universal dos gases; T é a temperatura absoluta; A_T é a constante de equilíbrio de Temkin; b_T é a constante relacionada ao calor de adsorção; C_e é a concentração de equilíbrio; q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio.
Jovanovic	$q_e = q_{max} \cdot (1 - \varepsilon^{-K_J \cdot C_e})$	q_{max} é a capacidade máxima aparente; K_J é a constante do modelo de Jovanovic; C_e é a concentração de equilíbrio; q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio.

Fonte: Adaptado de Wang e Guo (2020).

O modelo de Henry foi empregado como referência para o regime linear de adsorção, sendo especialmente útil em baixas concentrações, quando a superfície ainda se encontra distante da saturação. O modelo de Langmuir foi utilizado para representar adsorção em monocamada com saturação aparente da superfície, enquanto o modelo de Freundlich foi adotado como formulação empírica para superfícies heterogêneas. Os modelos de Sips e Redlich-Peterson foram incluídos por combinarem características de Langmuir e Freundlich, permitindo maior flexibilidade na descrição de sistemas intermediários entre homogeneidade e heterogeneidade superficial. O modelo de Fritz-Schlunder foi aplicado como formulação empírica de maior flexibilidade, ao passo que o modelo de Toth foi utilizado para acomodar desvios em relação ao comportamento ideal previsto por Langmuir. O modelo de Temkin foi empregado para representar a redução progressiva do calor de adsorção com o aumento da cobertura superficial, e o modelo de Jovanovic foi adotado como alternativa à isoterma de Langmuir, com aproximação exponencial à saturação da superfície (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; AYAWEI *et al.*, 2017; BRDAR *et al.*, 2012; MURPHY *et al.*, 2023; WANG; GUO, 2020b; WANG *et al.*, 2024b). Materiais e Métodos.

Com o objetivo de assegurar a rastreabilidade metodológica e facilitar a compreensão do encadeamento experimental, a Tabela 13 apresenta uma síntese das Etapas 1 a 5 descritas na seção de Materiais e Métodos.

Tabela 13 – Síntese do delineamento metodológico: etapas experimentais, técnicas analíticas e variáveis-resposta.

Etapa	Objetivo	Entradas (materiais/amostras)	Procedimentos-chave (o que é feito)	Técnicas/equipamentos (como mede)	Variáveis-resposta / entregáveis
1. Coleta, preparo e caracterização do lodo	Definir baseline do precursor (LP e LS) e sua variabilidade	Lodo primário (LP) e secundário/biológico (LS)	Coleta/preparo + avaliação preliminar + caracterização físico-química e estrutural	FTIR, XRD (SmartLab), TGA/DTG, SEM/EDS (Tescan)	Propriedades do lodo (composição/estrutura/estabilidade térmica) para orientar ativação
2. Produção e otimização do carvão ativado	Obter carvões e otimizar condições	Carvão ativado ($\%LP_{(g)}$:$\%LS_{(g)}$), ativador, condições termoquímicas	Produção de carvões + triagem e otimização por planejamento experimental	Plackett–Burman (PB) e DCCR para seleção/otimização	Respostas-alvo de performance (rendimento, NI, S_{BET}) e condição ótima
3. Caracterização dos carvões ativados	Caracterizar produto final (química, textura, superfície)	Carvões produzidos (Planejamento PB e DCCR)	Ensaios padronizados + análises estruturais e texturais	NI, pH_{pcz}, análise imediata, FTIR/XRD, TGA/termodinâmica, SEM/EDS, S_{BET} e distribuição de poros (Nova 2000e)	Parâmetros de qualidade do adsorvente e correlações estrutura–desempenho
4. Ensaios de adsorção e cinética	Testar desempenho adsortivo em modelo e efluente real	Solução de azul de metileno + efluente industrial de fábrica de polpa	Ensaios em batelada (cinética), definição de condições e coleta de dados	Mesa orbital; análises de qualidade do efluente antes/depois; protocolos de adsorção e cinética	Remoções (cor/DQO e/ou corante), capacidades (q), análise cinéticas
5. Modelagem de isotermas	Interpretar mecanismo e prever desempenho	Dados experimentais da Etapa 4	Ajuste de modelos e comparação de qualidade de ajuste	Modelos de isotermas e modelos adicionais para sistemas heterogêneos	Parâmetros de modelo, escolha do melhor ajuste e implicações associadas ao modelo

Fonte: Autor (2026).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Etapa 1: Caracterização das amostras de lodo

6.1.1 Avaliação preliminar físico-química do lodo primário

A caracterização preliminar desse resíduo, apresentada na Tabela 14, baseou-se em laudos analíticos fornecidos pela própria indústria de polpa celulósica utilizada neste estudo. Esses resultados indicam que o material apresenta elevada umidade, da ordem de 75%, e pH levemente alcalino (8,3), evidenciando tratar-se de um resíduo predominantemente aquoso, porém com fração sólida relevante do ponto de vista químico e mineral (BAJPAI, 2015b; CALISTO *et al.*, 2014; CASCO *et al.*, 2023). Tais parâmetros são compatíveis com os dados publicados por Simão *et al.* (2018), apontou que o lodo primário oriundo de uma indústria de papel e celulose possui um teor de umidade superior a 50% em massa, com variações de pH entre 6,6 e 8,8.

Tabela 14 – Características físico-químicas do lodo primário de uma fábrica de polpa celulósica.

Parâmetros	Resultado	Unidade
Umidade	75	% $m \cdot m^{-1}$
pH	8,3	-
Carbono Orgânico Total	20,4	% $m \cdot m^{-1}$
Enxofre	0,08	% $m \cdot m^{-1}$
Nitrogênio Kjeldahl Total	< 0,036	% $m \cdot m^{-1}$
C:N	566,67	-
Mercúrio Total	0,1	$mg \cdot kg^{-1}$
Alumínio Total	3046	$mg \cdot kg^{-1}$
Boro Total	< 3	$mg \cdot kg^{-1}$
Cádmio Total	< 1	$mg \cdot kg^{-1}$
Cobalto Total	< 2	$mg \cdot kg^{-1}$
Cromo Total	19	$mg \cdot kg^{-1}$
Cobre Total	10	$mg \cdot kg^{-1}$
Ferro Total	4023	$mg \cdot kg^{-1}$
Manganês Total	67	$mg \cdot kg^{-1}$
Molibdênio Total	< 5	$mg \cdot kg^{-1}$
Sódio Total	5162	$mg \cdot kg^{-1}$
Níquel Total	11	$mg \cdot kg^{-1}$
Chumbo Total	< 10	$mg \cdot kg^{-1}$
Zinco Total	42	$mg \cdot kg^{-1}$
Arsênio Total	< 10	$mg \cdot kg^{-1}$
Selênio Total	< 10	$mg \cdot kg^{-1}$
Óxido de Cálcio (CaO)	34613	$mg \cdot kg^{-1}$
Óxido de Magnésio (MgO)	1783	$mg \cdot kg^{-1}$
Óxido de Potássio (K_2O)	613	$mg \cdot kg^{-1}$
Óxido de Fósforo V (P_2O_5)	479	$mg \cdot kg^{-1}$
Dioxinas e furanos	Não detectado	

Fonte: Autor (2026).

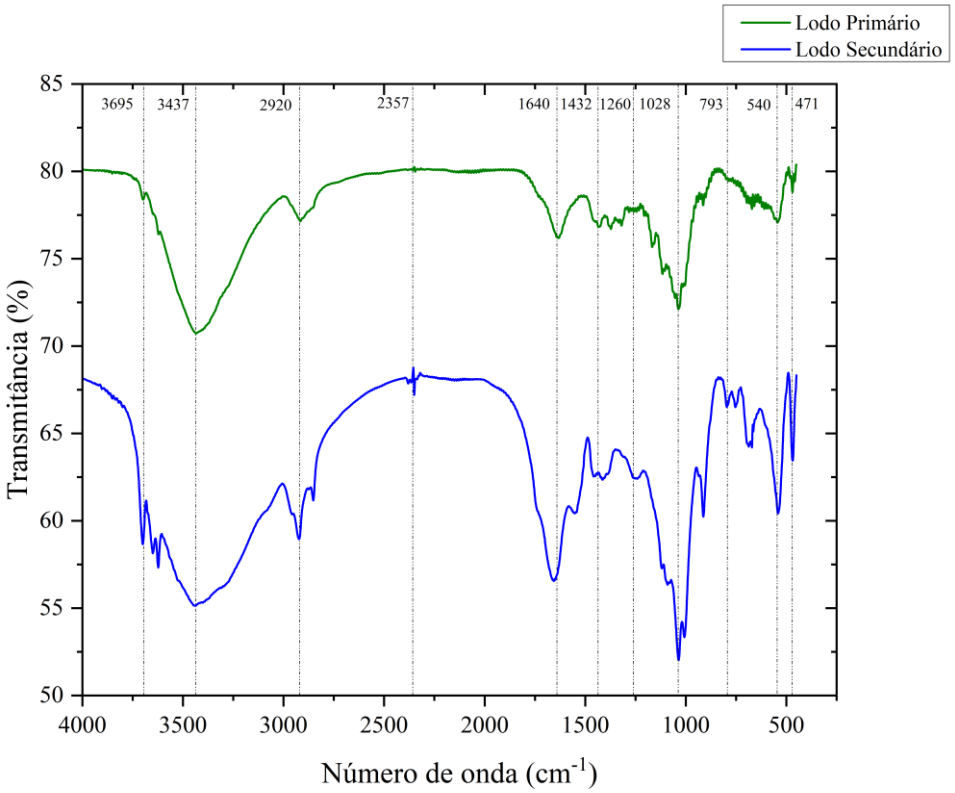
A Tabela 14 também mostra que o lodo possui carbono orgânico total de 20,4% e nitrogênio Kjeldahl total inferior a 0,036%, resultando em elevada relação C:N. Esse comportamento é coerente com um material rico em sólidos fibrosos e matéria orgânica estrutural, com baixa contribuição de compostos nitrogenados (BAJPAI, 2015b; CASCO *et al.*, 2023; MÉNDEZ *et al.*, 2009; TURNER *et al.*, 2022b). Assim, os dados sugerem predomínio de frações lignocelulósicas e de sólidos sedimentáveis oriundos do processo industrial, em consonância com a natureza esperada para o lodo primário oriundo de uma fábrica de polpa celulósica em sistemas de lodos ativados. Adicionalmente, nesta amostra são detectados potássio, sódio e metais traços, resíduos provenientes do processo de recuperação de produtos químicos (SIMÃO *et al.*, 2018).

Dada a elevada umidade desse resíduo, sua aplicação em qualquer estratégia de gerenciamento requer, inicialmente, uma etapa de desidratação total ou parcial, de modo a reduzir volume, massa transportada e limitações operacionais associadas ao manuseio. Além disso, a composição do lodo, caracterizada por elevada relação carbono/nitrogênio (C:N = 566,67) e pela presença de fósforo, indica potencial de aproveitamento agrícola como fonte complementar de macronutrientes. Entretanto, essa destinação depende de tratamento prévio capaz de ajustar de forma mais adequada a relação C:N, uma vez que o desequilíbrio entre esses elementos pode restringir a disponibilidade de nutrientes e comprometer a eficiência do material (FAUBERT *et al.*, 2017).

6.1.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 17 exibe as bandas de transmitância obtidas por espectroscopia de transformada de Fourier no infravermelho (FTIR) de diversos grupos funcionais, auxiliando na interpretação dos espectros das amostras de lodo (YAO *et al.*, 2017).

Figura 17 – Espectros FTIR de lodo primário (verde) e secundário (azul) da indústria de polpa celulósica.



Fonte: Autor (2026).

O espectro FTIR da amostra do lodo primário apresenta picos em torno de 3437 e 2920 cm^{-1}, associado à presença de grupos funcionais hidroxila (OH) e alquilas (C—H), respectivamente, sugerindo uma rica presença de compostos orgânicos biodegradáveis (ABDULLAH *et al.*, 2015). O pico em 3437 cm^{-1} sugere polissacarídeos, como celulose e hemicelulose. A faixa entre 3200 e 3600 cm^{-1} está associada a grupos hidroxila e N—H (MÉNDEZ *et al.*, 2009; PEDROZA *et al.*, 2014). Os picos entre 3500-4000 cm^{-1}, correspondem aos grupos hidroxila, presença de caulinita e à água (ABDULLAH *et al.*, 2015). O pico em 2920 cm^{-1} indica fragmentos acil de hemicelulose e grupos metileno alifático (ABDULLAH *et al.*, 2015; BEGUM *et al.*, 2023; MÉNDEZ *et al.*, 2009). A série de bandas entre 1500 e 1000 cm^{-1}, incluindo picos em 1436 cm^{-1}, 1260 cm^{-1} e 1028 cm^{-1}, sugerem vibrações esqueléticas e deformações nos anéis aromáticos, indicando a presença de $CaCO_3$ e grupos funcionais em polissacarídeos, como C—O e grupos fenólicos (ABDULLAH *et al.*, 2015; AKHTAR; SARMAH, 2018; BEGUM *et al.*, 2023; MÉNDEZ *et al.*, 2009). Notam-se, ainda, na banda 1260 cm^{-1}, picos típicos de lignina. Em suma, a presença de diversos grupos funcionais característicos da celulose hemicelulose e lignina sugerem

ao lodo primário um potencial para produção de energia, especialmente pelo conteúdo de lignina ao favorecer o incremento do poder calorífico superior (YAO *et al.*, 2017).

O lodo biológico apresenta um perfil espectral semelhante ao lodo primário, com menor intensidade nas bandas relacionadas a OH e C═O, indicando menos compostos carbonílicos. As bandas em torno de 3300 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento dos grupos OH e N—H, associadas a proteínas e compostos nitrogenados (BAJPAI, 2015b; PEDROZA *et al.*, 2014; VON SPERLING, 2015b). O pico em 2920 cm^{-1} sinaliza o alongamento C—H dos grupos CH_2, indicando aminoácidos. A banda em 1640 cm^{-1} caracteriza as vibrações de deformação dos grupos OH ligados à água e os estiramentos C═O em compostos carbonílicos (ABDULLAH *et al.*, 2015; BEGUM *et al.*, 2023; MÉNDEZ *et al.*, 2009). Os picos em torno de 3680–3695 cm^{-1}, 1030–1005 cm^{-1} e 912-865 cm^{-1} são atribuídos ao alongamento OH, vibrações Si—O—Si e flexão OH, respectivamente, associadas à caulinita (NIINIPUU *et al.*, 2020). Um pico em torno de 1028 cm^{-1} está relacionado ao estiramento C—O de polissacarídeos (AKHTAR; SARMAH, 2018; BEGUM *et al.*, 2023). A banda de alongamento C≡C de alcinos é evidente na região de 2250-2500 cm^{-1} (AKHTAR; SARMAH, 2018). Uma banda intensa em 915 cm^{-1} é atribuída à curvatura C—O fora do plano dos carbonatos. A vibração de estiramento C—S ocorre entre 700 e 600 cm^{-1}. Gel de hidrato de silicato de cálcio é confirmado entre 793 e 1028 cm^{-1}, e compostos bromados são detectados na faixa de 600-500 cm^{-1} (ABDULLAH *et al.*, 2015; AKHTAR; SARMAH, 2018; BEGUM *et al.*, 2023; MÉNDEZ *et al.*, 2009). Esta composição sugere o lodo biológico como uma fonte de nutrientes para o solo devido à presença de alcinos, amidas e ácidos carboxílicos, e também para produção de bioplásticos pelo conteúdo de polissacarídeos detectados (HAILE *et al.*, 2021). A intensa presença de grupos hidroxila da água, aminoácidos e compostos alifáticos pode favorecer seu uso em aplicações de recuperação de energia, como a digestão anaeróbica (BEGUM *et al.*, 2023).

A Tabela 15 organiza, de forma sintética, as principais bandas FTIR atribuídas aos lodos primário e biológico in natura, reunindo as faixas espectrais, as atribuições de grupos funcionais/minerais e a interpretação qualitativa indicada.

Tabela 15 – Principais bandas FTIR e atribuições para lodos primário e secundário.

Região / pico (cm^{-1})	Lodo primário — atribuição e interpretação	Lodo secundário — atribuição e interpretação
3500–4000	Bandas atribuídas a O–H (hidroxilas), água e contribuição mineral (p.ex., caulinita).	Picos em 3680–3695 cm^{-1} associados à O–H de caulinita (estiramento).
3200–3600 / ≈3437	O–H / N–H: hidroxilas e/ou aminas; em ~3437 sugere presença de polissacarídeos (celulose/hemicelulose) e água ligada.	Bandas ≈3300 cm^{-1} atribuídas a O–H / N–H, associadas a proteínas e compostos nitrogenados; menor intensidade sugere menor contribuição relativa de OH/C=O.
≈2920	C–H alifático ($–CH_2$/$–CH_3$): fragmentos acil/hemicelulose e metileno alifático, indicando carga orgânica biodegradável.	C–H (CH_2): associado a constituintes orgânicos (p.ex., aminoácidos), indicando fração orgânica alifática.
2250–2500	—	Banda atribuída a C≡C (alcinos), sugerindo contribuição de compostos com ligações triplas na matriz.
≈1640	—	Banda associada à deformação de O–H (água) e/ou estiramento C=O (carbonílicos).
1500–1000	Conjunto de bandas do “fingerprint”: vibrações esqueléticas/aromáticas; evidências de $CaCO_3$ e grupos de polissacarídeos (C–O) e fenólicos; em 1260 podem ocorrer sinais típicos de lignina.	Região também presente; em 1030–1005 atribuída a vibrações Si–O–Si (caulinita) e/ou contribuições orgânicas (C–O); em ~1028 sugere C–O de polissacarídeos.
≈915 / 912–865	—	≈912–865 cm^{-1}: flexão O–H associada à caulinita; ≈915 cm^{-1}: curvatura C–O fora do plano de carbonatos.
793–1028	—	Faixa atribuída à presença de gel C–S–H (hidrato de silicato de cálcio).
700–600	—	Estiramento C–S (compostos sulfurados) e/ou contribuições inorgânicas de baixa frequência.
600–500	—	Indícios atribuídos a compostos bromados na matriz (interpretação qualitativa).
Síntese funcional	Predomínio de marcadores de polissacarídeos/lignina e sinais de minerais (p.ex., carbonatos), sustentando potencial de recuperação energética; lignina pode contribuir para maior HHV.	Presença de sinais associados a proteínas/compostos nitrogenados e minerais (caulinita/carbonatos), sugerindo potencial de uso agronômico e/ou rotas biotecnológicas (p.ex., bioplásticos), além de aplicações energéticas (p.ex., digestão anaeróbica).

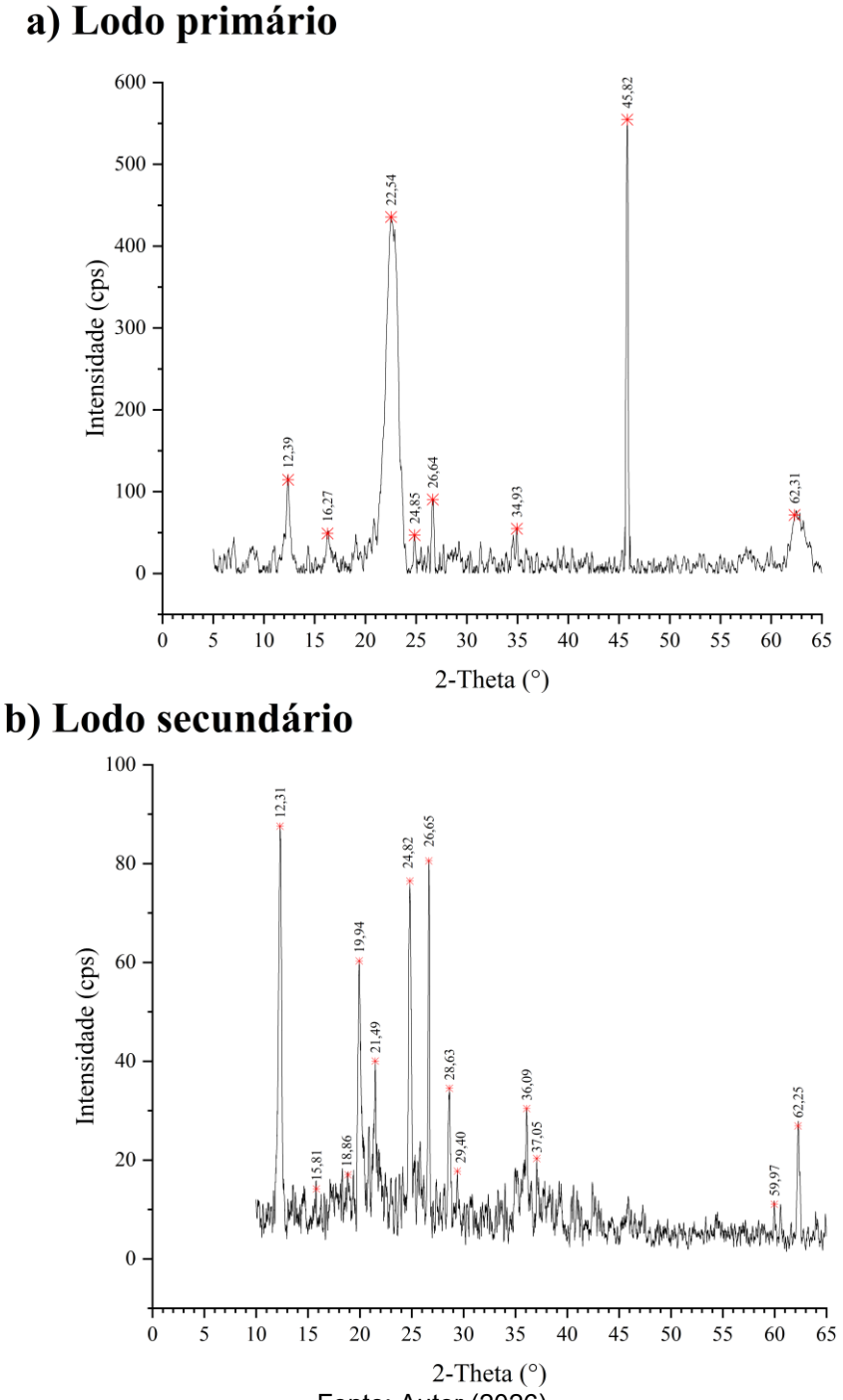
Fonte: Abdullah *et al.* (2015), Akhtar e Sarmah (2018), Bajpai (2015b), Begum *et al.* (2023), Haile *et al.* (2021), Méndez *et al.* (2009), Niinipuu *et al.* (2020), Pedroza *et al.* (2014), Von Sperling (2015b) e Yao *et al.* (2017).

6.1.3 Difração de raios X (XRD)

Os difratogramas de raios X do lodo primário, apresentados na Figura 18a, mostram reflexões em 2θ = 12,39° e 25,54°, além de picos menos intensos em 16,27° e 34,93°, compatíveis com a presença de celulose (ADU *et al.*, 2018; IOELOVICH, 2021). Observa-se também uma reflexão pronunciada em aproximadamente 45,82°, que pode ser atribuída à fase quartzo (SiO_2), associada ao plano cristalográfico (201) (REIS *et al.*, 2022b; ZHAO; ZHANG, 2022). Os picos menores 24,85º, 26,64º e 34,93º são compatíveis com a presença de carbonato de cálcio, possivelmente relacionados, respectivamente, aos planos de rede (110), (112) e (114) (CHONG *et al.*, 2014). A reflexão em 62,31° sugere ainda a ocorrência de caulinita, atribuída ao plano (060), resultado que se mostra coerente com as evidências obtidas anteriormente por FTIR (PÖYKIÖ *et al.*, 2018; REIS *et al.*, 2022a).

Na Figura 18b, o lodo biológico apresenta picos em 12,31° e 21,49°, indicando celulose com estrutura cristalina. Os picos em 18,86°, 19,94°, e 24,82° sugerem componentes amorfos ou outras fases cristalinas menores (BACCILE *et al.*, 2013). A presença de picos em 26,65°, 28,63°, e 29,40° confirma a existência de calcita. Além disso, traços de minerais como talco e clinocloro são encontrados em ambas as amostras de lodo, associados ao processo de obtenção do produto final nas fábricas de polpa celulósica (MENDOZA *et al.*, 2021; PÖYKIÖ *et al.*, 2018; TURNER *et al.*, 2022a; YAO *et al.*, 2017).

Figura 18 – Difratogramas de raios X de amostras de: (a) lodo primário e (b) lodo secundário.



Fonte: Autor (2026).

De acordo com o espectro de XRD, o índice de cristalinidade (CrI) do lodo primário foi de 89,16%, indicando predominância de celulose Iβ e presença de celulose II. Este valor é semelhante aos 88% relatados por Mendoza, Sermyagina e Vakkilainen (2021). Outros estudos como Du *et al.* (2020) e Jele *et al.* (2022) ambos encontraram valores de aproximadamente 53,8%, enquanto o trabalho de Pöykiö, Watkins e Dahl (2018) encontrou um CrI de 44,8%. O estudo realizado por Adu *et al.* (2018) reportou

índices entre 67% e 69% em suas amostras de lodo. Para o lodo biológico deste estudo, o CrI foi de 42,87%, com variações significativas na literatura (MENDOZA *et al.*, 2021; PÖYKIÖ *et al.*, 2018).

Corroborando o comportamento cristalográfico observado para os lodos deste estudo, Mendoza *et al.* (2021) notaram que para lodos primário e biológico (secundário) de indústria de polpa celulósica, difratogramas com picos intensos associados a frações cristalinas e assinatura típica de celulose, destacando máximos em torno de $2\theta \approx 12,6°$ e 22,5° e elevada contribuição de ligações do tipo celulose Iβ, além de uma fração mineral predominantemente composta por calcita, evidenciada por picos em aproximadamente $2\theta \approx 26,9°$ e 28,8°. Dessa forma, os resultados reforçam que ambas as amostras de lodo (primário e secundário) possuem atributos favoráveis à produção de carvões, o lodo primário, pela predominância de constituintes celulósicos potencialmente convertíveis em uma matriz carbonácea estruturada, e o lodo biológico, por apresentar uma organização menos cristalina e, portanto, susceptível a rearranjos durante carbonização/ativação, além de conter frações orgânicas que contribuem para a formação do carbono sólido; por outro lado, a presença de minerais como carbonatos exige controle e/ou pós-tratamentos, pois pode afetar simultaneamente o rendimento, o teor de cinzas e o desenvolvimento da porosidade do carvão ativado (MENDOZA *et al.*, 2021).

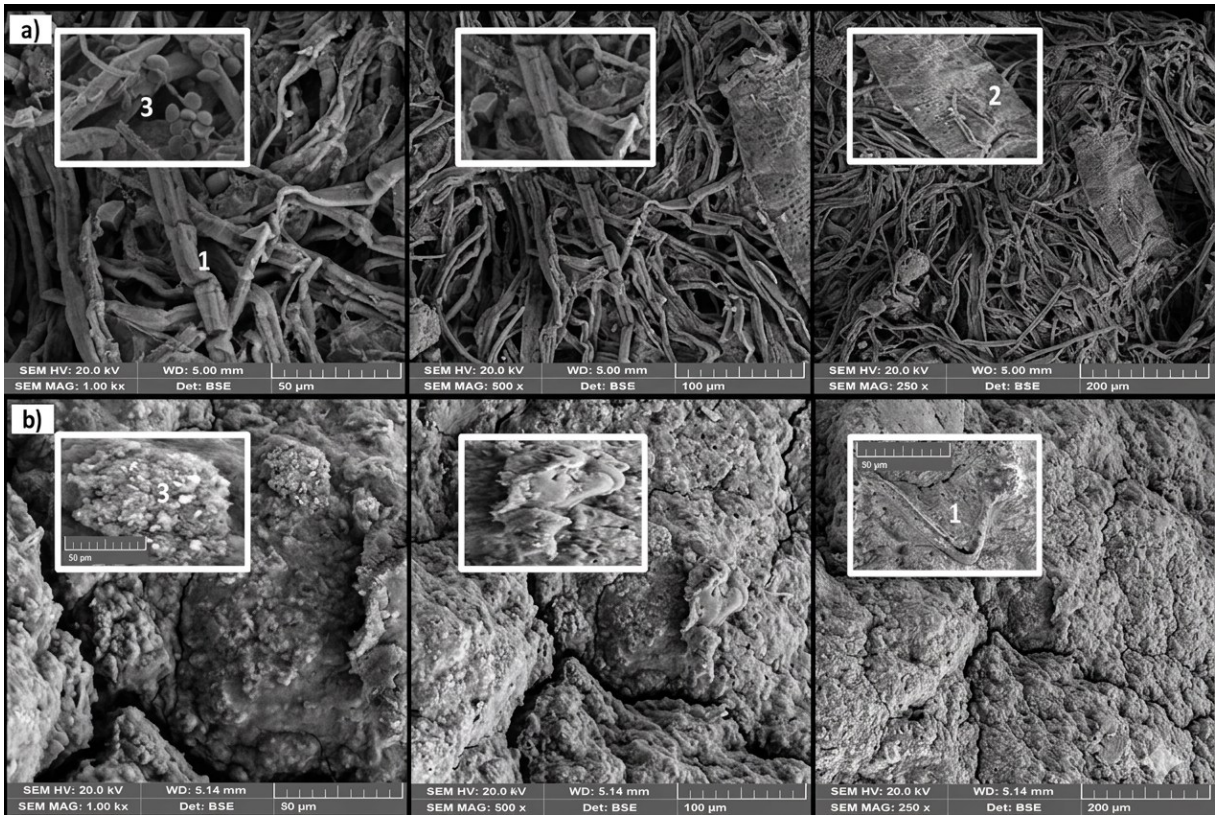
Embora o foco desta tese seja a valorização dos lodos para a produção de carvão ativado, os resultados de XRD também permitem inferir possíveis aplicações alternativas desses resíduos. A presença de estruturas cristalinas atribuídas à celulose pode representar uma limitação em rotas bioquímicas, como a produção de biogás e bioetanol, pois frequentemente exige pré-tratamentos para aumentar a solubilização e a acessibilidade da matéria orgânica (DEY *et al.*, 2021; FIOREZE, 2021). Além disso, traços minerais identificados no difratograma podem interferir negativamente em processos fermentativos, demandando etapas adicionais de condicionamento, como lavagem ou tratamentos químicos, o que aumenta a geração de resíduos e pode comprometer a viabilidade industrial (ALKASRAWI *et al.*, 2021; BOSHOFF *et al.*, 2016; SALAMEH *et al.*, 2020). Assim, apesar de existirem estudos indicando o uso desses lodos para produção de biogás, sua consolidação em escala

industrial ainda depende da superação de desafios tecnológicos, operacionais e econômicos (BOKHARY *et al.*, 2022; LARSSON *et al.*, 2015).

6.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A Figura 19, referente à Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), propicia uma análise morfológica, composição, superfície topográfica e associações de fases a partir da resposta da interação de um fino feixe de elétrons com a área e o microvolume analisado das amostras de lodo primário e secundário. Cada uma dessas amostras foi submetida no detector *backscattering electrons* (BSE) a 20kV, a fim de proporcionar um exame comparativo direto, considerando os distintos graus de detalhamento.

Figura 19 – Micrografias SEM em ampliações de 1000x, 500x e 250x de: a) lodo primário e b) lodo secundário.



Fonte: Autor (2026).

As micrografias da Figura 19a, referentes ao lodo primário, evidenciam uma estrutura predominantemente fibrosa, composta por fibras longas, relativamente homogêneas e com superfície lisa a levemente irregular. Em maior ampliação (1000x), observam-se com mais nitidez os contornos individuais das fibras, enquanto nas ampliações de 500x e 250x destaca-se a organização global da matriz, caracterizada por arranjo

denso e entrelaçado. Esse aspecto morfológico é compatível com a predominância de material fibroso remanescente do processamento da madeira, em concordância com a natureza esperada do lodo primário gerado na indústria de polpa celulósica (CALISTO *et al.*, 2014; CASCO *et al.*, 2023; MÉNDEZ *et al.*, 2009; ODA *et al.*, 2021). As irregularidades na superfície das fibras indicam possíveis degradações. As partículas minerais como carbonato de cálcio, caulim e alúmen também são visíveis, constituindo o conteúdo inorgânico (cinzas) que pode ser prejudicial na produção de pellets e biocombustíveis, mas útil na construção civil como componente de cimento e concreto (VASHISTHA *et al.*, 2019), fabricação de tijolos (SINGH *et al.*, 2018) e preparação de cerâmica (MYMRIN *et al.*, 2015).

As micrografias da Figura 19b mostram o lodo secundário com micropartículas densas, irregulares e compactas, típicas de materiais ricos em matéria orgânica e microrganismos (CASCO *et al.*, 2023; MÉNDEZ *et al.*, 2009; ODA *et al.*, 2021). A ampliação de 1000x destaca as partículas individuais e suas interconexões, enquanto as ampliações menores mostram a compactação global. A estrutura heterogênea do lodo secundário, com áreas de diferentes densidades, sugere uma composição variada devido à presença de diversos tipos de matéria orgânica e minerais. Essa heterogeneidade pode afetar suas propriedades, como capacidade de retenção de água e estabilidade térmica (CALISTO *et al.*, 2014; MÉNDEZ *et al.*, 2009; ODA *et al.*, 2021).

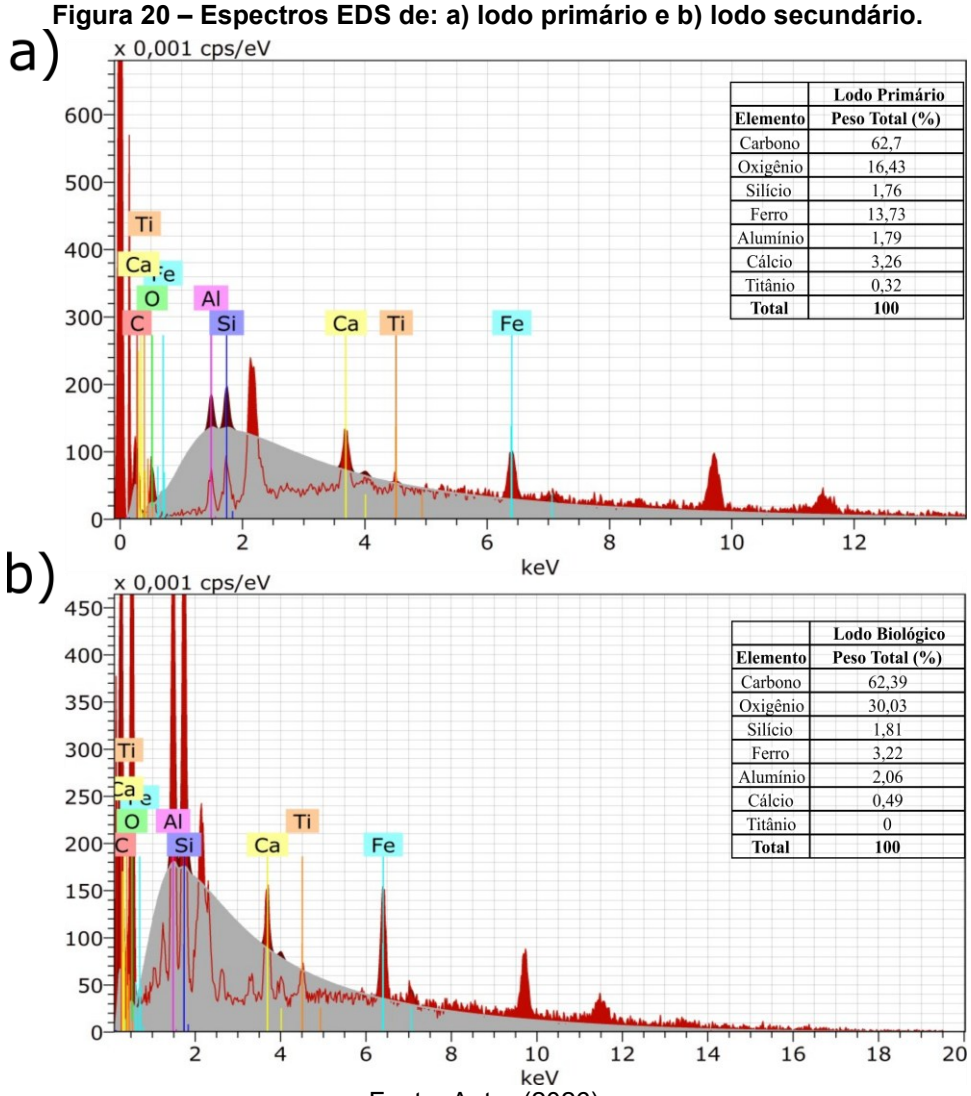
Em comparação, observa-se que as diferenças entre os lodos primário e secundário têm implicações importantes nas propriedades físicas e químicas, bem como para suas aplicações em processos de tratamento e recuperação de recursos. A estrutura fibrosa do lodo primário sugere aplicações que requerem alta resistência mecânica e estabilidade estrutural (GOEL; KALAMDHAD, 2017; HAILE *et al.*, 2021; TORRES *et al.*, 2023), enquanto a estrutura granular do lodo secundário pode ser interessante em processos de tratamento secundário, como compostagem ou digestão anaeróbica, devido à sua alta reatividade e interação com microrganismos (KUMAR; VERMA, 2024; XUE *et al.*, 2019). Portanto, a análise SEM complementa as observações de FTIR, XRD e EDS, confirmando as diferenças composicionais e estruturais entre o

lodo primário e o lodo secundário (BONILLA *et al.*, 2018; VELUCHAMY; KALAMDHAD, 2017).

6.1.5 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)

A Figura 20 apresenta os resultados da análise elementar do lodo primário e secundário efetuada por meio de uma microssonda associada ao Espectrômetro de Dispersão de Energia. O lodo primário (Figura 20a) mostra alta concentração de carbono e oxigênio, junto com ferro e pequenas quantidades de silício, alumínio, cálcio e titânio. A elevada presença de carbono e oxigênio indica a predominância de celulose e compostos orgânicos no lodo primário, já que a celulose, principal componente da madeira e resíduos de polpa celulósica, é formada por cadeias de carbono e oxigênio. O ferro identificado na amostra pode estar associado ao arraste de partículas minerais, à presença de impurezas da biomassa ou ainda ao desgaste e à corrosão de equipamentos ao longo da linha de processo. O silício, por sua vez, sugere a presença de material mineral silicatado, possivelmente relacionado a impurezas da madeira, solo aderido à matéria-prima ou partículas inorgânicas carreadas para o sistema de tratamento. O cálcio, em concentrações elevadas, é compatível com a presença de compostos cálcicos oriundos do circuito químico da fábrica, resultado coerente com os picos atribuídos à calcita na análise de XRD. O alumínio pode estar relacionado tanto à fração mineral do resíduo quanto ao eventual uso de insumos químicos no tratamento de efluentes, enquanto o titânio, presente em baixa concentração, deve ser interpretado com cautela, podendo estar associado a impurezas minerais ao longo da cadeia produtiva (FAUBERT *et al.*, 2019; TURNER *et al.*, 2022b).

Figura 20 – Espectros EDS de: a) lodo primário e b) lodo secundário.



	Lodo Primário
Elemento	**Peso Total (%)**
Carbono	62,7
Oxigênio	16,43
Silício	1,76
Ferro	13,73
Alumínio	1,79
Cálcio	3,26
Titânio	0,32
Total	**100**

	Lodo Biológico
Elemento	**Peso Total (%)**
Carbono	62,39
Oxigênio	30,03
Silício	1,81
Ferro	3,22
Alumínio	2,06
Cálcio	0,49
Titânio	0
Total	**100**

Fonte: Autor (2026).

A análise EDS do lodo secundário (Figura 20b) revela uma alta concentração de carbono e oxigênio, junto com ferro, silício, alumínio e cálcio, sem detecção de titânio. A elevada concentração de carbono e oxigênio sugere uma matriz rica em matéria orgânica, incluindo restos de microrganismos e matéria orgânica decomposta. A maior concentração de oxigênio em relação ao lodo primário indica a presença significativa de compostos oxigenados, como ácidos orgânicos e outros resíduos secundários (MEYER; EDWARDS, 2014; TURNER *et al.*, 2022b). A presença de silício pode indicar materiais silicatados, enquanto o ferro pode ser derivado de impurezas ou processos secundários. O alumínio pode ser resultado de compostos minerais ou aditivos usados no tratamento do lodo. A menor concentração de cálcio em comparação ao lodo primário sugere uma maior remoção deste composto no

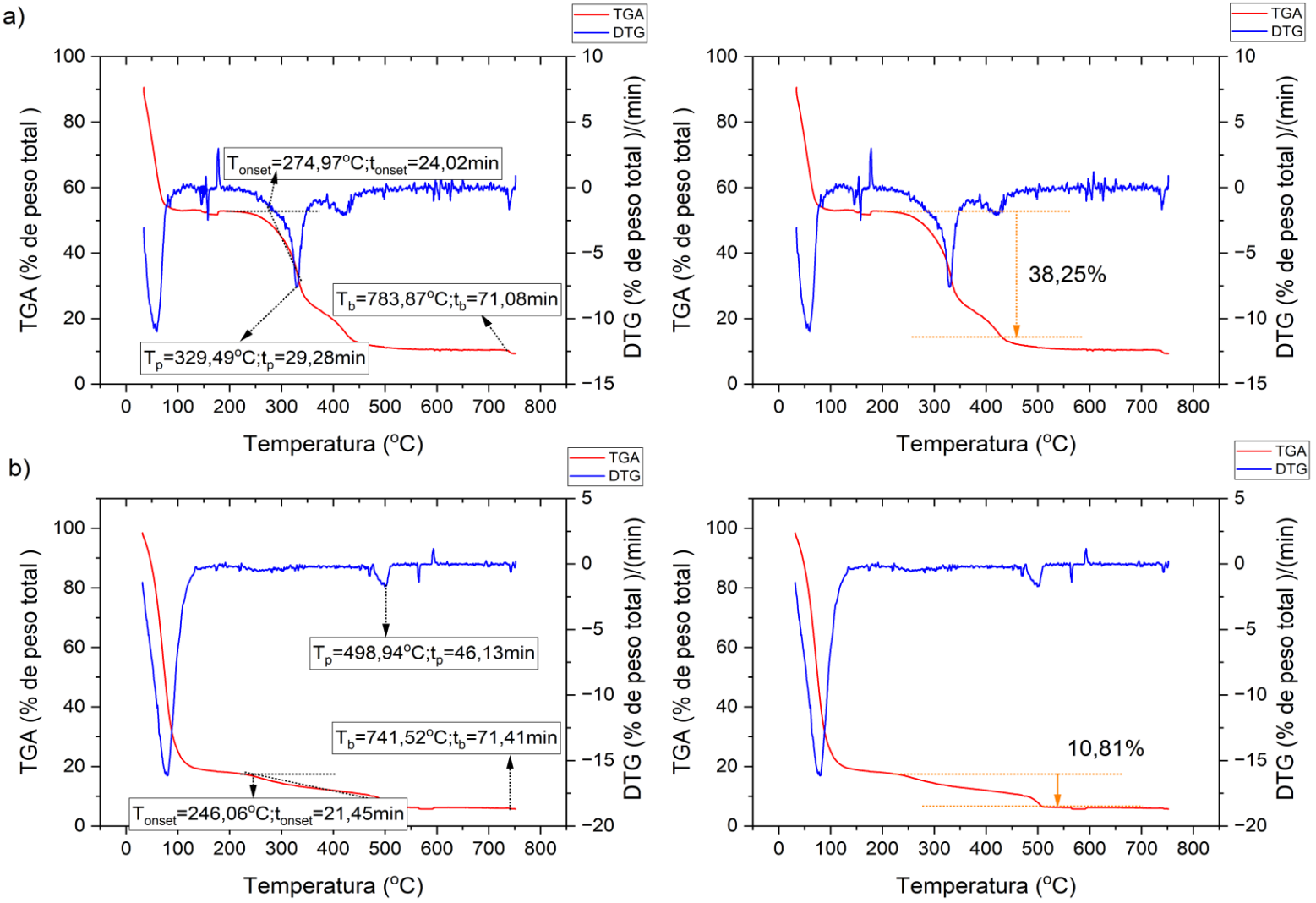
tratamento primário do efluente (INGALE; NEMADE, 2023; KEERTHANA DEVI *et al.*, 2023; YARAS, 2020).

6.1.6 Estabilidade térmica e perfil de decomposição dos lodos e sua relevância para a etapa de carbonização

A Figura 21 ilustra os gráficos termogravimétricos (TGA) e suas respectivas primeiras derivadas (DTG), realizadas com o analisador termogravimétrico, representativos da perda de massa e da taxa de perda de massa das amostras de lodo. A análise dessas curvas e a interpretação de parâmetros como a temperatura de ignição (T_{onset}), a temperatura de pico (T_p) e a temperatura de queima completa (T_b) fornecem um detalhamento das dinâmicas de combustão (COIMBRA *et al.*, 2015; LIN *et al.*, 2015a; TANG *et al.*, 2022; WANG *et al.*, 2021b).

O processo de combustão do lodo primário e secundário é segmentado em três etapas. A primeira etapa, entre 23 e 120 °C, corresponde à desidratação do lodo, na qual a água fisicamente adsorvida é eliminada, juntamente com a desvolatilização e combustão inicial. A segunda etapa, entre 200 e 400 °C, envolve a combustão da biomassa e a degradação térmica de carboidratos, como hemiceluloses e celulose. A terceira etapa é caracterizada pela combustão final do material (LIN *et al.*, 2015a; RODRIGUES *et al.*, 2021; TORRES *et al.*, 2020).

Figura 21 – Curvas TGA (vermelho) e DTG (azul) sob atmosfera de 80% N_2 e 20% O_2: a) lodo primário e b) lodo secundário.



Fonte: Autor (2026).

Para lodo de polpa celulósica de *Eucalyptus*, a degradação da lignina ocorre entre 100 e 900 °C (RODRIGUES *et al.*, 2021). Durante a degradação térmica do lodo primário em atmosfera oxidante, ocorrem dois eventos de perda de massa. O primeiro, com temperatura máxima em torno de 75 °C, está relacionado à perda de água da amostra. O segundo evento, em torno de 350 °C, está ligado à degradação térmica de materiais orgânicos, como celulose, hemicelulose e parte da lignina. Outro pico, observado em 783,87 °C, está associado à decomposição da lignina. Esta fase também envolve a combustão do carbonato de cálcio e outros minerais, como clinocloro e talco, resultando na formação de um semi-coque aromático e em intensas reações de núcleos policíclicos aromáticos com resíduos de decomposição e cinzas (YAO *et al.*, 2017).

Este comportamento é consistente com os estudos realizados por Coimbra *et al.* (2015), que identificaram duas perdas de peso no lodo primário: queima de componentes combustíveis e decomposição da carga mineral. A celulose decompõe-se em torno de 327 °C (600 K), enquanto o carbonato de cálcio queima em temperaturas relativamente altas. O conteúdo volátil provoca um aumento na temperatura de pico (T_p) no DTG e retarda o tempo de ignição do lodo primário (LIN *et al.*, 2015a). Essa variação na T_{onset} sugere que os voláteis influenciam significativamente os parâmetros térmicos, ajustando a queima e a eficiência energética do processo de combustão.

A análise termogravimétrica do lodo secundário revelou uma perda inicial de massa devido à evaporação da água, seguida por uma segunda perda de aproximadamente 10,85% que ocorreu próximo a 350 °C, associada à decomposição da fração orgânica mais instável. A curva de decomposição deste lodo é menos íngreme que a do lodo primário, indicando menor perda de peso devido ao menor teor de celulose, uma vez que maior teor celulósico leva a maior reatividade da biomassa nesta fase (BURHENNE *et al.*, 2013; CHEN *et al.*, 2022; ZOGHLAMI; PAËS, 2019). A fase final de combustão inicia-se a 741,52 °C. Este comportamento foi semelhante ao estudo de Oda *et al.* (2021) que identificou duas principais perdas de massa: perda de água entre 50 e 172 °C e decomposição da matéria orgânica com picos a 298 e 317 °C para taxas de aquecimento de 3,5 e 15 $°C \cdot min^{-1}$, respectivamente. As taxas de

aquecimento mais elevadas resultaram em menor perda de massa na primeira etapa e maior velocidade de degradação na segunda etapa.

Outro estudo avaliou a termogravimetria do lodo secundário de fábricas de polpa celulósica Kraft e sulfito. Hovey, Allen e Tran (2017) observaram, a 250 °C, uma perda significativa de massa devido à emissão e queima de voláteis, seguida de estabilização no fluxo de calor, indicando equilíbrio entre calor absorvido e liberado. A 460 °C, para o lodo secundário sulfito, e a 535 °C, para o lodo secundário Kraft, houve um aumento no fluxo de calor e redução de peso, caracterizando a combustão final dos sólidos remanescentes.

Embora o foco desta tese esteja na pirólise dos lodos, as análises de TGA e DTG em atmosfera de 80% N_2 e 20% O_2, foram empregadas como ferramenta complementar para comparar o comportamento térmico e o potencial de aproveitamento energético dos lodos. A temperatura de ignição (T_{onset}) e os índices de combustibilidade apresentados na Tabela 16 são úteis para discutir a reatividade do material sob combustão, mas não devem ser interpretados como parâmetros centrais da etapa de pirólise. A T_{onset}, indica a temperatura mínima para iniciar a combustão; valores menores facilitam a ignição (COIMBRA *et al.*, 2015). O lodo secundário possui menor temperatura de ignição (246,06 °C) comparado ao lodo primário (274,97 °C), que requer maior temperatura e tempo devido ao maior conteúdo volátil. A diferença no desempenho de combustão deve-se à composição e propriedades dos lodos. O lodo secundário tem proteínas que se decompõem facilmente pelo calor, facilitando a ignição inicial, enquanto o lodo primário contém hemicelulose, celulose e lignina, exigindo maiores temperaturas para quebrar suas ligações químicas (LIU *et al.*, 2024).

Tabela 16 – Parâmetros de combustão do lodo da indústria de polpa celulósica sob atmosfera de 80% N_2 e 20% O_2.

Parâmetro	Este estudo		Casco *et al.* (2023)		Coimbra *et al.* (2015)	
	Lodo Primário	Lodo Secundário	Lodo Primário	Lodo Secundário	Lodo Primário	Lodo Secundário
Temperatura de ignição, T_{onset} (°C)	274,97	246,06	266,00	256,00	207,85	201,85
Tempo de ignição, t_{onset} (min)	24,02	21,45	50,27	47,30	-	-
Temperatura de queima completa, T_b (°C)	738,87	741,52	531,00	534,00	760,85	721,85
Tempo de queima completa, t_b (min)	71,08	71,41	103,17	102,67	-	-
Temperatura máxima de pico, T_p (°C)	329,49	498,94	320,00	272,00	317,85	550,85
Tempo máximo de pico, t_p (min)	29,28	46,13	61,00	51,83	-	-
Taxa máxima de combustão, DTG_{max} (%perda total/min)	7,04	2,43	6,00	1,56	28,24	5,44
Taxa média de combustão, $\lvert DTG_{média}$ (%perda total/min)$\rvert$	1,12	1,28	1,54	0,60	-	-
Faixa de tempo de $\lvert DTG/DTG_{max}=0.5$, $t_{0,5}$ (min)$\rvert$	12,53	56,15	56,50	45,83	-	-
(1) Índice de ignição, D_i (%perda total)/(min³·10⁻³)	10,01	2,46	1,96	0,64	-	-
(2) Índice de queima completa, D_b (%perda total)/(min³·10⁻⁵)	26,98	1,32	1,69	0,64	-	-
(3) Índice de combustão, S (%perda total² /(min²·°C³·10⁻⁸)	14,13	6,94	24,59	2,67	-	-
(4)Índice de estabilidade de combustão, H_f (°C·10³)	0,80	1,89	1,15	1,18	-	-

(1)$D_i=DTG_{max}/(t_p \cdot t_i)$; (2)$D_b=DTG_{max}/(t_{0,5} \cdot t_p \cdot t_b)$; (3)$S=(DTG_{max} \cdot DTG_{média})/(T_{onset}^2 \cdot T_b)$; (4)$H_f=T_p \cdot \ln(t_{0,5}/ DTG_{média})$

Fonte: Autor (2026).

Em relação à temperatura de queima completa (T_b) e ao tempo necessário para atingir essa queima (t_b), ambos são essenciais para determinar a capacidade da biomassa para uma combustão eficiente. Por isso, temperaturas mais altas e tempos mais curtos são indicativos de uma queima mais completa e eficaz (COIMBRA *et al.*, 2015). Conforme mostrado na Tabela 16, o lodo primário é mais eficiente na queima completa em comparação ao lodo secundário. O lodo primário apresenta maior taxa de combustão máxima (7,04 %·min^{-1}) e uma temperatura de pico moderada (329,49 °C), ideal para uma queima rápida e intensa. Em contraste, o lodo secundário, apesar da temperatura de pico mais elevada (498,94 °C), tem menor taxa de combustão (2,43%·min^{-1}), limitando sua aplicabilidade em processos que requerem alta demanda energética contínua.

Os índices de ignição, queima completa, combustão e estabilidade destacam a superioridade do lodo primário em termos de ignição rápida e queima eficiente e estável em relação ao lodo secundário (COIMBRA *et al.*, 2015; TORRES *et al.*, 2023). Casco *et al.* (2023) reportam que a carbonização térmica eleva T_p no DTG e retarda ligeiramente o tempo de ignição para ambos os lodos. O lodo primário, após tratamento térmico, apresenta redução significativa nos índices de ignição (D_i), queima (D_b) e combustão (S), facilitando sua inflamação devido ao maior conteúdo volátil. Em comparação, o lodo secundário apresenta um leve aumento nos índices de combustibilidade após o tratamento térmico.

A Tabela 17 apresenta os resultados dos parâmetros cinéticos da decomposição térmica do lodo primário e secundário, utilizando o método de integração de Coats-Redfern, aplicado com uma taxa de aquecimento de β = 10 °C·min^{-1} e grau de conversão (α) de 0,1—0,4. Observa-se uma diminuição na energia de ativação (E_a) para o lodo primário (E_a inicial 96,16kJ·mol^{-1} em α = 0,1) à medida que o grau de conversão α aumenta, alcançando um valor mínimo de 7,71 kJ·mol^{-1} em α = 0,4. Este declínio sugere que superar a barreira energética para a combustão do lodo primário se torna progressivamente mais fácil com o avanço da conversão (CEYLAN; TOPÇU, 2014).

Tabela 17 – Parâmetros cinéticos de decomposição térmica dos diferentes tipos de lodo da indústria de polpa celulósica.

α	Lodo Primário			
	Equação (y=a+b·x)	**R^2**	**E_a (kJ·mol⁻¹)**	**A (min⁻¹)**
0,1	y=22,96-11565,55x	0,9917	96,16	$6,66\times10^{8}$
0,2	y=8,04-6818,02x	0,9985	56,69	$2,01\times10^{3}$
0,3	y=2,28-4936,57x	0,9983	41,04	$4,39\times10^{0}$
0,4	y=-9,61-927,76x	0,6662	7,71	$1,16\times10^{3}$
α	**Lodo Secundário (Biológico)**			
	Equação (y=a+b·x)	**R^2**	**E_a (kJ·mol⁻¹)**	**A (min⁻¹)**
0,1	y=13,98-8892,89x	0,9965	73,94	$1,02\times10^{6}$
0,2	y=8,87-7240,06x	0,9998	60,19	$4,74\times10^{3}$
0,3	y=7,92-6923,41x	0,9995	57,56	$1,67\times10^{3}$
0,4	y=7,39-6744,96x	0,9999	56,08	$9,32\times10^{2}$

Fonte: Autor (2026).

O fator pré-exponencial (A) do lodo primário é alto em α = 0,1 ($6,66\times10^{8}$ min^{-1}), indicando alta frequência de colisões entre as moléculas. Em contraste, o lodo secundário apresenta A menor ($1,02\times10^{6}$ min^{-1} em α = 0,1) (NAQVI *et al.*, 2019a). A combustão do lodo primário é facilitada pelo menor teor de água e pela rápida combustão de carboidratos, como hemiceluloses (BURHENNE *et al.*, 2013; GREENHALF *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2007). A diminuição da E_a, altos valores de R^2 e alto fator pré-exponencial indicam que o lodo primário se adapta melhor a condições variáveis de combustão, tornando a operação mais eficiente e econômica (ZHANG *et al.*, 2015).

A Tabela 18 apresenta os parâmetros termodinâmicos de decomposição térmica dos diferentes tipos de lodo, destacando a entalpia de reação (ΔH), a energia livre de Gibbs (ΔG) e a entropia (ΔS), complementando os dados cinéticos da Tabela 17. A ΔH do lodo primário diminui de 93,54 kJ·mol⁻¹ em α = 0,1 para 4,84 kJ·mol⁻¹ em α = 0,4, indicando maior eficiência energética em estágios avançados de combustão (NAQVI *et al.*, 2019a). Em contraste, o lodo secundário mantém valores de ΔH relativamente altos e consistentes (73,93–56,07 kJ·mol⁻¹).

Tabela 18 – Parâmetros termodinâmicos dos diferentes tipos de lodo da indústria de polpa celulósica.

Lodo Primário					
α	**T(K)**	**T_{max} (K)**	**ΔH (J·mol^{-1})×(10^3)**	**∆G (J·mol^{-1})×(10^4)**	**∆S (J·mol^{-1}·K^{-1})**
0,1	314,10	318,95	93,54	120,53	-0,08
0,2	323,00	327,00	54,00	116,31	-0,19
0,3	331,01	334,96	38,29	119,25	-0,24
0,4	345,70	356,52	4,84	74,55	-0,20
Lodo Secundário					
α	**T(K)**	**T_{max} (K)**	**ΔH (J·mol^{-1})×(10^3)**	**∆G (J·mol^{-1})×(10^4)**	**∆S (J·mol^{-1}·K^{-1})**
0,1	319,30	325,38	73,93	94,16	-0,06
0,2	329,40	333,21	60,19	97,68	-0,11
0,3	336,20	339,15	57,56	99,87	-0,13
0,4	341,80	344,35	56,07	101,57	-0,13

Fonte: Autor (2026).

A ΔG do lodo primário diminui de 120,53 × 10⁴ J·mol⁻¹ em α = 0,1 para 74,55 × 10⁴ J·mol⁻¹ em α = 0,4, aumentando a espontaneidade da reação. Enquanto, o lodo secundário começa com ΔG de 94,16 × 10⁴ J·mol⁻¹ e atinge 101,57 × 10⁴ J·mol⁻¹ em α = 0,4. A ΔS negativa sugere maior organização no estado ativado. O lodo primário apresenta ΔS de -0,08 J·mol⁻¹·K⁻¹ em α = 0,1 a -0,20 J·mol⁻¹·K⁻¹ em α = 0,4, enquanto o lodo secundário varia de -0,06 J·mol⁻¹·K⁻¹ a -0,13 J·mol⁻¹·K⁻¹ (NAQVI *et al.*, 2019a).

Os resultados destacam o lodo primário como mais eficiente para combustão, devido à redução significativa na E_a e ΔH e aumento na espontaneidade da reação (ΔG). Ideal para produção de pellets pela alta densidade energética e rápido tempo de combustão (JIANG *et al.*, 2016; RODRIGUES *et al.*, 2021), o alto teor de cinzas pode afetar negativamente o poder calorífico e a eficiência (DODDAPANENI; KIKAS, 2023; RODRIGUES *et al.*, 2021).

Embora a rota central desta tese seja a pirólise seguida de ativação química para obtenção de adsorventes, a análise termogravimétrica dos lodos *in natura* foi mantida como etapa complementar de caracterização térmica. Sua relevância, neste contexto, não está na seleção de uma rota de combustão, mas na comparação da estabilidade térmica, da desvolatilização e da decomposição das frações orgânicas e minerais dos lodos primário e secundário. Essas informações são úteis para compreender o comportamento dos precursores durante o aquecimento, interpretar diferenças esperadas na formação do material carbonizado e sustentar, do ponto de vista térmico, a discussão sobre a influência da composição de cada lodo na etapa de carbonização.

6.1.7 Potencialidades dos lodos da indústria de polpa celulósica na produção de carvão ativado

Os lodos possuem potencial para diversas aplicações de alto valor agregado, apesar dos desafios tecnológicos, ambientais e econômicos. A produção de carvão ativado a partir desses lodos é uma alternativa atrativa devido à disponibilidade contínua da matéria-prima e à composição química favorável. Em 2023, o mercado mundial de carvão ativado foi avaliado em USD 4,4 bilhões, com previsão de crescimento para USD 8,4 bilhões até 2030, impulsionado pelo uso em setores como tratamento de águas residuárias e indústrias de alimentos, bebidas, automotiva, farmacêutica e médica (MARKETS AND MARKETS, 2024). O Brasil foi o segundo maior exportador de carvão ativado em 2022, com USD 8,04 milhões, mas a demanda interna de USD 46 milhões indica um mercado potencial para a produção de carvão ativado a partir de lodos de polpa celulósica (OEC, 2022).

Os lodos primário e secundário possuem características favoráveis para a produção de carvão ativado por meio de pirólise (COIMBRA *et al.*, 2019; ODA *et al.*, 2021; REIS *et al.*, 2022b). O lodo primário, com alta concentração de carbono e estrutura fibrosa homogênea, é ideal para aplicações que requerem alta resistência mecânica e estabilidade estrutural (JARIA *et al.*, 2019). O lodo secundário, com maior conteúdo de oxigênio e estrutura granular, pode produzir carvão ativado com menor teor de cinzas, ideal para aplicações de alta pureza (REIS *et al.*, 2022b).

Além de produzir carvão ativado, seu aproveitamento dentro da indústria de polpa celulósica pode beneficiar os processos, a característica da polpa e melhorar a qualidade dos efluentes tratados. Assim, o tratamento setorial com carvão ativado na etapa de branqueamento da polpa, pode eventualmente remover metais que consomem reagentes de branqueamento e prejudicam a qualidade da polpa (CONDEZO *et al.*, 2023) Uma inserção de carvão ativado no tratamento secundário pode aumentar a eficiência de remoção de compostos recalcitrantes (ADESIDA *et al.*, 2022; HU *et al.*, 2015). A aplicação do carvão ativado como tratamento terciário também pode contribuir na remoção de compostos recalcitrantes e de cor. Finalmente, a utilização de carvão ativado em filtros de água pode garantir a eliminação de

substâncias que afetam o sabor, odor e a presença de compostos orgânicos e inorgânicos (CONDEZO *et al.*, 2023).

Por último, a composição química do lodo primário, destacado na Tabela 14, vislumbra seu potencial comercial na produção de biocarvão. Altos teores de cálcio (34613 $mg \cdot kg^{-1}$), magnésio (1783 $mg \cdot kg^{-1}$), potássio (613 $mg \cdot kg^{-1}$) e fósforo (479 $mg \cdot kg^{-1}$) mostram a viabilidade do lodo na produção de biocarvão, como alternativa sustentável na correção de pH dos solos e como fertilizante agrícola (ADEKIYA *et al.*, 2022; BILIAS *et al.*, 2023; KUMAR; VERMA, 2024).

6.2 Síntese integrativa da Etapa 1

Ressalta-se que os resultados e a discussão apresentados nesta Etapa 1, relativos aos lodos primário e secundário, já foram publicados em revista científica, conforme documento reproduzido no Anexo A e no artigo correspondente ao DOI 10.1515/npprj-2024-0059. Em síntese, a caracterização dos lodos mostrou perfis complementares para valorização termoquímica. O lodo primário apresentou aptidão como precursor carbonáceo, enquanto o lodo secundário contribuiu principalmente para a modulação composicional e mineral da mistura. Esses resultados sustentaram a adoção da rota de pirólise com ativação química e subsidiaram a etapa de triagem e otimização.

6.3 Etapa 2: Delineamento Plackett–Burman (PB) do carvão ativado de lodo primário (LP)

O delineamento Plackett–Burman (PB) é amplamente empregado como etapa de triagem (*screening*) para identificar, com número reduzido de experimentos, quais variáveis de processo exercem maior influência sobre respostas de interesse, orientando a seleção racional de fatores para posterior etapa de otimização (HINKELMANN; KEMPTHORNE, 2005; PLACKETT; BURMAN, 1946; SELVAMUTHU; DAS, 2018). O delineamento foi aplicado à produção de carvão ativado derivado de lodo primário (LP), considerando uma rota conduzida em etapas sequenciais. Inicialmente, o lodo primário foi submetido à carbonização para obtenção do biocarvão precursor. Em seguida, esse material previamente carbonizado foi submetido ao planejamento do PB, de modo que a pirólise/carbonização e a ativação não ocorreram simultaneamente, mas em série. A adoção dessa estratégia decorreu dos ensaios preliminares descritos em Materiais e Métodos, nos quais a tentativa de realizar a impregnação com hidróxido de sódio (NaOH) antes da carbonização resultou em cimentação do material no interior do reator, dificultando sua remoção e comprometendo o rendimento e a qualidade do carvão obtido.

O PB avaliou quatro fatores operacionais: temperatura (PBx_1), taxa de aquecimento (PBx_2), razão mássica (PBx_3) e tempo de pirólise (PBx_4). As respostas analisadas foram rendimento (PBy_1) que reflete o grau de conversão, número de iodo (PBy_2) que é associado à microporosidade acessível e área superficial específica S_{BET} (PBy_3) que quantifica a área superficial disponível, com forte relação com o desenvolvimento textural (REIS *et al.*, 2020; WYSTALSKA; GROSSER, 2024). A Tabela 19 apresenta os fatores e níveis reais e codificados do PB.

Tabela 19 – Fatores e níveis avaliados no delineamento PB do LP.

Fator	Unidade	Nível inferior (-1)	Nível central (0)	Nível superior (+1)
Temperatura	(°C)	400	550	700
Taxa de aquecimento	($°C \cdot min^{-1}$)	10	20	30
Razão mássica	$NaOH_{(g)}$:$Lodo_{(g)}$	0,25:1	0,75:1	1,25:1
Tempo de detenção da pirólise	(min)	30	45	60

Fonte: Autor (2026).

O planejamento experimental na Tabela 20 foi composta por ensaios nos níveis −1 e +1 (LP-01 a LP-08) e ponto central (LP-09 a LP-11).

Tabela 20 – Delineamento Plackett–Burman para produção do carvão ativado (LP): valores reais (níveis codificados).

Ensaios	Fator				Respostas		
	PBx_1	PBx_2	PBx_3	PBx_4	PBy_1 (%)	PBy_2 ($mgI_2 \cdot g^{-1}$)	PBy_3 ($m^2 \cdot g^{-1}$)
LP-01	700 (**+1**)	10 (**–1**)	0,25:1 (**–1**)	60 (**+1**)	82,5	234,89	175,88
LP-02	700 (**+1**)	30 (**+1**)	0,25:1 (**–1**)	30 (**–1**)	79,58	248,4	179,29
LP-03	700 (**+1**)	30 (**+1**)	1,25:1 (**+1**)	30 (**–1**)	67,85	217,05	179,31
LP-04	400 (**–1**)	30 (**+1**)	1,25:1 (**+1**)	60 (**+1**)	60,95	137,2	108,34
LP-05	700 (**+1**)	10 (**–1**)	1,25:1 (**+1**)	60 (**+1**)	63,54	143,92	169,2
LP-06	400 (**–1**)	30 (**+1**)	0,25:1 (**–1**)	60 (**+1**)	84,58	126,12	19,41
LP-07	400 (**–1**)	10 (**–1**)	1,25:1 (**+1**)	30 (**–1**)	73,3	156,26	88,41
LP-08	400 (**–1**)	10 (**–1**)	0,25:1 (**–1**)	30 (**–1**)	89,14	122,8	21,37
LP-09 (PC)	550 (**0**)	20 (**0**)	0,75:1 (**0**)	45 (**0**)	83,45	229,33	130,48
LP-10 (PC)	550 (**0**)	20 (**0**)	0,75:1 (**0**)	45 (**0**)	88,18	255,54	138,21
LP-11 (PC)	550 (**0**)	20 (**0**)	0,75:1 (**0**)	45 (**0**)	86,16	244,42	132,04

Fonte: Autor (2026).

O rendimento variou de 60,95% (LP-04) a 89,14% (LP-08), evidenciando que mudanças no rigor das condições termoquímicas (temperatura, tempo e grau de impregnação alcalina) impactam diretamente a conversão da matriz carbonácea (SANTOS *et al.*, 2025). Em processos de ativação, incrementos de temperatura e/ou aumento da razão mássica ($NaOH_{(g)}$:$lodo_{(g)}$) tendem a intensificar reações de desvolatilização e gaseificação, reduzindo o rendimento e favorecendo a abertura de poros, comportamento amplamente reportado na literatura para carvões ativados derivados de biomassa, resíduos agroindustriais e lodos (HEIDARINEJAD *et al.*, 2020; ODA *et al.*, 2021; REIS *et al.*, 2022a; SEREDYCH; BANDOSZ, 2006).

6.3.1 Rendimento de massa (%, PBy_1) nas amostras LP

A análise estatística dos efeitos principais dos fatores sobre o rendimento de massa (PBy_1), apresentado na Tabela 21, evidenciou que o modelo linear apresenta curvatura estatisticamente significativa ao nível de significância 10% ($\alpha = 0,10$), confirmando que a resposta não varia de forma estritamente linear dentro do domínio experimental e que há comportamento não linear relevante que deve ser encontrado por modelos de segunda ordem em etapa subsequente de otimização (HINKELMANN; KEMPTHORNE, 2005; RODRIGUES; IEMMA, 2014; SELVAMUTHU; DAS, 2018).

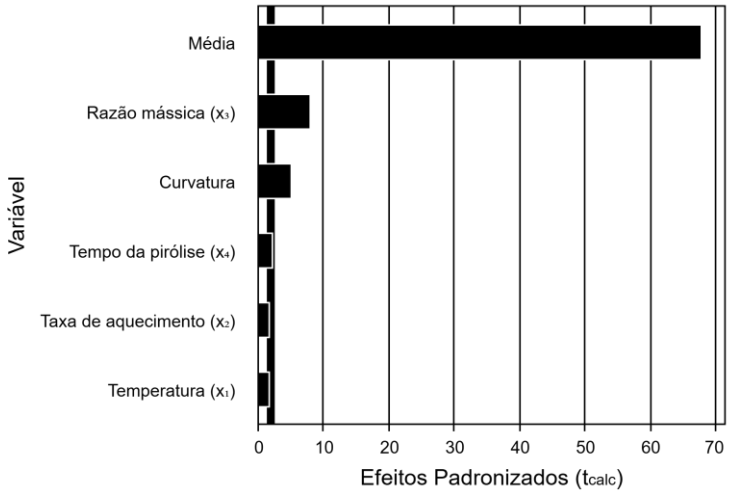
Tabela 21 – Efeitos estimados para o rendimento (PBy_1) do LP ao nível de 10% de significância.

Nome	Efeito	Erro Padrão	$t_{calculado}$	p-valor
Média	75,18	1,11	67,83	0,0000
Curvatura	21,50	4,24	5,07	**0,0039**
Temperatura (PBx_1)	-3,63	2,22	-1,64	0,1629
Taxa de aquecimento (PBx_2)	-3,88	2,22	-1,75	0,1405
Razão mássica (PBx_3)	-17,54	2,22	-7,91	**0,0005**
Tempo de detenção da pirólise (PBx_4)	-4,57	2,22	-2,06	**0,0940**

Fonte: Autor (2026).

O gráfico de Pareto (α = 0,10) na Figura 22 e a Tabela 21 de efeitos indicam que a razão mássica química (PBx_3) é o fator dominante sobre o rendimento, ao passo que o tempo de pirólise (PBx_4) também apresenta significância ao nível de 10% e a temperatura (PBx_1) e taxa de aquecimento (PBx_2) são marginalmente significantes.

Figura 22 – Diagrama de Pareto para o rendimento (PBy_1) do LP ao nível de 10% de significância.



Fonte: Autor (2026).

Esses resultados indicam que o aumento da intensidade da ativação química, expresso pela maior proporção ativador/matriz, e o prolongamento do tempo de residência intensificam a perda de massa do sólido e reduzem o rendimento. Em contraste, temperatura (PBx_1) e taxa de aquecimento (PBx_2) apresentaram efeitos negativos de menor magnitude e marginalmente significativos no intervalo avaliado (p = 0,1629 e p = 0,1405, respectivamente), o que sugere que, nessa janela operacional, a remoção de frações reativas foi controlada predominantemente pela intensidade da ativação e pelo tempo de tratamento, exercendo o regime térmico influência secundária sobre o rendimento (SHARMA *et al.*, 2024).

O comportamento de PBx_3 é coerente com o mecanismo de ativação alcalina. O aumento da carga de ativador intensifica reações e gaseificação parcial do carbono, favorece desvolatilização e rearranjos da matriz e amplia a solubilização e a remoção de frações inorgânicas durante as etapas de lavagem, reduzindo a massa residual e, consequentemente, o rendimento (PAHNILA *et al.*, 2023). Essa tendência é encontrada para lodos industriais, nos quais a rota e a severidade de ativação alteram simultaneamente a textura e o balanço de massa (SEREDYCH; BANDOSZ, 2006). Para Netto *et al.* (2025), ao otimizar biocarvões ativados com H_3PO_4 e KOH, observaram rendimentos ainda mais baixos após ativação e pós-tratamento, em torno de 27,53–56,44% para a série com H_3PO_4 e 15,95–29,47% para a série com KOH, reforçando que a rota de ativação, o tipo de biomassa/resíduo e o pós-processamento, em especial a lavagem e a remoção de cinzas, impactam diretamente o rendimento final reportado.

O efeito do tempo de pirólise (PBx_4), também é fisicamente consistente. Em uma revisão de literatura realizada por Sharma *et al.* (2024) que revisou vários estudos e tratou sobre os fatores que influenciam a produção de biocarvão há pouca menção de alteração no rendimento de carvão com o aumento do tempo de residência, particularmente em baixas temperaturas de pirólise. Observou-se que um tempo de residência mais longo aumenta o rendimento de bio-óleo devido ao tempo prolongado de pirólise, o que, em última análise, diminui o rendimento de carvão. Em outros casos, um longo tempo de residência pode promover o craqueamento secundário, levando a um menor rendimento de bio-óleo e a reações de policondensação aprimoradas para formar carvão adicional, aumentando, eventualmente, o rendimento (SHARMA *et al.*, 2024). Em contrapartida, sabe-se que um tempo de residência de sólidos mais longo diminui o rendimento de biocarvão devido às profundas reações de craqueamento do carvão induzidas pelos elementos das cinzas (CASTRO *et al.*, 2013).

Embora a temperatura tenha sido apenas marginalmente significativa ao nível de 10%, o sinal negativo observado para PBx_1 e PBx_2 é compatível com a tendência descrita na literatura, nas quais temperatura, taxa de aquecimento e tempo modulam o balanço entre rendimento e evolução estrutural, mas podem se tornar estatisticamente

secundários quando a variabilidade é dominada pela etapa de ativação química (PAHNILA *et al.*, 2023).

Ao comparar rendimentos entre estudos, em biomassa lignocelulósica, Pedroza *et al.* (2023) reportaram rendimentos de carvão ativado entre 21,6% e 71,12%, dependendo das condições térmicas, valores que podem se aproximar de lodos em condições menos severas, mas tendem a ser inferiores quando a matriz de lodo preserva elevada fração mineral no sólido final. Em contrapartida, há sistemas em que rendimentos ao redor de 25% quando a ativação é mais agressiva e o precursor é mais reativo e menos mineralizado (SANTOS *et al.*, 2025). Portanto, o rendimento médio observado neste PB de síntese de carvão ativado a partir do lodo primário (≈78,11%) posiciona-se acima de muitas faixas encontradas na literatura. Esse comportamento pode estar associado à elevada fração mineral do lodo primário desta indústria de polpa celulósica, que aumenta a massa residual (ALVES *et al.*, 2025).

6.3.2 Número de iodo (mg $I_2 \cdot g^{-1}$, PBy_2) nas amostras LP

A análise estatística dos efeitos principais das variáveis sobre o número de iodo na Tabela 22, revelou que apenas uma variável dos efeitos principais apresentou efeito estatisticamente significativo ao nível de significância de 10% (α = 0,10) e o PBy_2 apresenta curvatura estatisticamente significativa, confirmando comportamento não linear dentro do domínio avaliado e a necessidade de modelagem de segunda ordem (HINKELMANN; KEMPTHORNE, 2005; RODRIGUES; IEMMA, 2014; SELVAMUTHU; DAS, 2018).

Tabela 22 – Efeitos estimados para o número de iodo (PBy_2) do LP ao nível de 10% de significância.

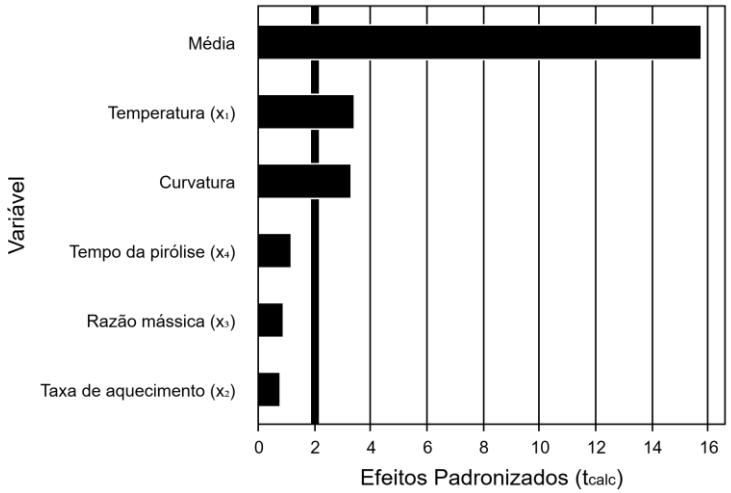
Nome	Efeito	Erro Padrão	$t_{calculado}$	p-valor
Média	173,33	11,00	15,76	0,0000
Curvatura	139,54	42,13	3,31	**0,0212**
Temperatura (PBx_1)	75,47	22,00	3,43	**0,0186**
Taxa de aquecimento (PBx_2)	17,72	22,00	0,81	0,4571
Razão mássica (PBx_3)	-19,44	22,00	-0,88	0,4173
Tempo de detenção da pirólise (PBx_4)	-25,59	22,00	-1,16	0,2972

Fonte: Autor (2026).

O gráfico de Pareto (α = 0,10) na Figura 23 e a Tabela 22 de efeitos indicam que devido à significância de PBx_1, temperaturas mais elevadas favorecem aromatização

e reestruturação carbonácea, além de intensificar mecanismos de ativação que ampliam a microporosidade, o que tende a elevar o número de iodo (REIS *et al.*, 2022a; SOUZA *et al.*, 2021).

Figura 23 – Diagrama de Pareto para o número de iodo (PBy_2) do LP ao nível de 10% de significância.



Fonte: Autor (2026).

O efeito positivo de PBx_1 é consistente com a interpretação clássica do número de iodo como métrica indireta da microporosidade e da acessibilidade a poros de menor diâmetro (NUNES; GUERREIRO, 2011; SPENCER *et al.*, 2024). Em temperaturas mais elevadas a remoção de voláteis remanescentes é favorecida, intensificando reorganizações estruturais do carbono e podendo aumentar a abertura de poros previamente bloqueados por alcatrões e frações orgânicas parcialmente carbonizadas (SPENCER *et al.*, 2024). Em matrizes derivadas de resíduos, esse efeito pode ser parcialmente contrabalançado pela fração mineral, que tende a limitar a evolução porosa e a reduzir a fração efetivamente carbonácea do sólido. Ainda assim, dentro do espaço experimental avaliado, a temperatura permanece como o fator que melhor explica a variação de PBy_2, o que é coerente com a literatura especializada que descreve a temperatura como variável central na definição do equilíbrio entre desenvolvimento de porosidade e degradação de massa em biocarvão e carvões ativados (MISHRA; MOHANTY, 2018; PAHNILA *et al.*, 2023).

Os valores de número de iodo obtidos situam-se em faixa intermediária típica de materiais derivados de resíduos sob ativação moderada, porém abaixo do desempenho de carvões ativados altamente microporosos produzidos a partir de precursores lignocelulósicos sob condições de ativação mais severas (PEDROZA *et*

al., 2023). Carvões ativados de biomassa lignocelulósica frequentemente atingem números de iodo muito superiores, como 701–820 mg I_2 g^{-1} em material ativado a partir de espiga de milho (PEDROZA *et al.*, 2023) e cerca de 381 mg I_2 g^{-1} em carvão ativado de coroa de abacaxi (SANTOS *et al.*, 2025). Essa diferença é compatível com a mineralogia do lodo primário utilizado e com a maior facilidade de desenvolvimento de microporos em precursores com menor teor de cinzas; além disso, o tipo e a concentração do agente ativante exercem influência direta sobre o grau de microporosidade desenvolvido, sendo agentes como KOH reconhecidos por promover maior abertura de microporos em relação a outros ativantes químicos, enquanto agentes como H_3PO_4 e $ZnCl_2$ tendem a favorecer estruturas mesoporosas (MIAN *et al.*, 2023).

6.3.3 Área superficial específica, S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$, PBy_3) nas amostras LP

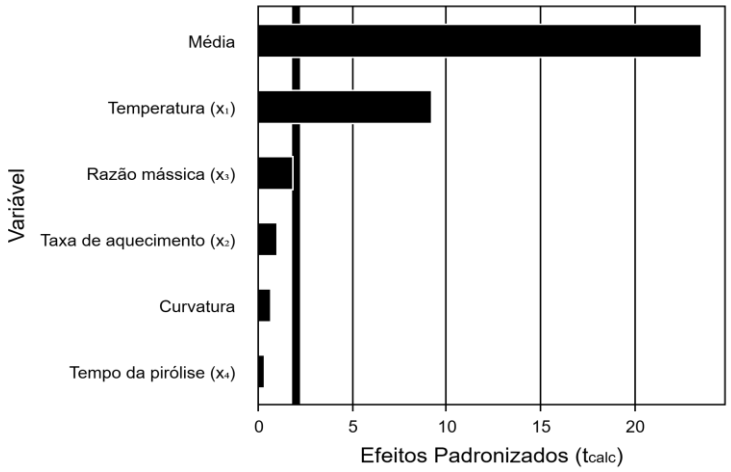
A análise estatística dos efeitos principais das variáveis sobre a área superficial específica (S_{BET}, PBy_3) na Tabela 23 e no gráfico de Pareto na Figura 24, revelou que a temperatura (PBx_1) e a razão mássica (PBx_3) foram os principais fatores que apresentaram efeitos estatisticamente significativos ao nível de significância de 10% ($\alpha = 0,10$) e a curvatura não foi estatisticamente significativa, o que sugere que, para S_{BET}, a variação observada pode ser descrita de modo aproximadamente linear dentro desta faixa experimental, ainda que a etapa seguinte de otimização por superfície de resposta permaneça pertinente para capturar regiões de máximo e possíveis interações não detectadas na triagem (HINKELMANN; KEMPTHORNE, 2005; RODRIGUES; IEMMA, 2014; SELVAMUTHU; DAS, 2018).

Tabela 23 – Efeitos estimados para área superficial específica (PBy_3) do LP ao nível de 10% de significância.

Nome	Efeito	Erro Padrão	$t_{calculado}$	p-valor
Média	117,65	9,31	12,63	0,0001
Curvatura	31,85	35,67	0,89	0,4128
Temperatura (PBx_1)	116,54	18,63	6,26	**0,0015**
Taxa de aquecimento (PBx_2)	7,87	18,63	0,42	0,6901
Razão mássica (PBx_3)	37,33	18,63	2,00	**0,0989**
Tempo de detenção da pirólise (PBx_4)	1,11	18,63	0,06	0,9548

Fonte: Autor (2026).

Figura 24 – Diagrama de Pareto para área superficial específica (PBy_3) do LP ao nível de 10% de significância.



Fonte: Autor (2026).

Na Tabela 23, o efeito positivo de PBx_1 é consistente com a evolução estrutural de carbonáceos obtidos por pirólise e ativação química (CALISTO *et al.*, 2014; ODA *et al.*, 2021; REIS *et al.*, 2022a). Temperaturas mais elevadas favorecem a remoção de voláteis remanescentes, reduzem bloqueios de poros por condensáveis e promovem maior reorganização da matriz, o que tende a ampliar a acessibilidade da área superficial específica (S_{BET}). Este ganho costuma ocorrer sob a influência da fração mineral e de fases inorgânicas que podem tanto catalisar transformações quanto limitar a geração de porosidade efetiva, tornando a temperatura um controlador importante da formação de poros, sobretudo quando a ativação química não é suficientemente severa para superar restrições impostas por cinzas e sais inorgânicos (PAHNILA *et al.*, 2023). A contribuição de PBx_3 e seu efeito positivo observado é coerente com o papel do ativador em intensificar a abertura de poros, o que é compatível com o encontrado na literatura na qual a ativação eleva a porosidade, ou seja, a área superficial específica do carvão ativado tem um impacto significativo na reação C–O durante a ativação, facilitando uma cinética mais rápida ao expor mais sítios ativos, aumentando assim a quantidade de poros (SHARMA *et al.*, 2024; SPENCER *et al.*, 2024).

Os valores obtidos de S_{BET} deste PB reforçam a coerência dos resultados aos encontrados na literatura. Em biocarvão de lodo de esgoto obtido por pirólise com ativação física e química (KOH em razão mássica de 1:1), Wystalska e Grosser (2024) reportaram S_{BET} em torno de 11,09 $m^2\ g^{-1}$ a 400 °C e cerca de 40,97–45,53 $m^2\ g^{-1}$

entre 500 e 700 °C, evidenciando que o aumento de temperatura eleva a área específica, mas frequentemente mantém o material em patamares modestos quando a ativação não é o fator predominante (WYSTALSKA; GROSSER, 2024). Em estudo diretamente comparável por utilizar lodo primário de indústria de polpa celulósica, Calisto *et al.* (2014) produziram carvões por pirólise de lodo primário e observaram aumento expressivo da área superficial específica (S_{BET}) com aumento de temperatura e tempo, reportando, S_{BET} de 209,12 m² g⁻¹ para a condição de 800 °C e 150 min, enquanto condições menos severas apresentaram áreas inferiores, como 120,86 m² g⁻¹ em 800 °C e 10 min e 94,39 m² g⁻¹ em 600 °C e 10 min, evidenciando a forte dependência do desenvolvimento textural com a severidade térmica mesmo sem ativação química. Outro estudo que realizou uma otimização na síntese de carvão ativado com lodo de esgoto, relatou S_{BET} ainda mais elevadas para ativação química com $ZnCl_2$ e H_2SO_4, variando aproximadamente de 187,5 a 307,0 m² g⁻¹ e de 184,3 a 297,1 m² g⁻¹, respectivamente, indicando que rotas e agentes ativantes mais agressivos podem superar limitações e conduzir a áreas superficiais específicas superiores às tipicamente observadas em biocarvões não ativados quimicamente (SHEHA *et al.*, 2013). Por outro lado, materiais de biomassa lignocelulósica frequentemente atingem S_{BET} muito maiores, como o adsorvente com área superficial específica acima de 500 m² g⁻¹, o que destaca que o precursor e sua mineralogia exercem papel decisivo na amplitude máxima de área específica atingível e no desempenho final do carvão ativado (FERRAZ; YUAN, 2020; LIU *et al.*, 2012; SANTOS *et al.*, 2025).

6.3.4 Definição de faixas-alvo para maximização de rendimento, número de iodo e S_{BET} das amostras de LP

No presente caso, mostra-se que as respostas variaram em faixas amplas, com rendimento de 60,95–89,14%, número de iodo de 122,80–255,54 mg $I_2 \cdot g^{-1}$ e área superficial específica (S_{BET}) de 19,41–179,31 $m^2 \cdot g^{-1}$. A leitura conjunta dos efeitos principais e dos máximos observados permite definir estratégias operacionais por resposta, mantendo a interpretação como triagem e reconhecendo o caráter concorrente entre desempenho textural e massa retida.

Para maximizar o rendimento (y_1), a combinação mais direta no domínio avaliado é operar com baixa intensidade de ativação química, com razão mássica ativante/precursor de 0,25:1 e menor tempo de residência, condição materializada em LP-08 (400 °C, 10 °C·min^{-1}, 0,25:1 e 30 min), que atingiu 89,14%, expressando o papel dominante da intensidade de ativação química na penalização de massa durante as etapas de reação e pós-tratamento, comportamento coerente com tendências consolidadas para ativação alcalina e para lodos com elevado teor mineral (PAHNILA *et al.*, 2023; SHEHA *et al.*, 2013; SPENCER *et al.*, 2024).

Para maximizar o número de iodo (y_2), a melhor resposta foi observada no ponto central LP-10 (550 °C, 20 °C·min^{-1}, 0,75:1 e 45 min), com 255,54 mg I_2·g^{-1}, sugerindo que, neste sistema, a capacidade associada a microporos e sítios acessíveis responde de modo não linear ao regime de ativação e temperatura, em linha com a curvatura típica de sistemas carbonáceos ativados e com a necessidade de superfícies suficientemente desenvolvidas sem excesso de colapso estrutural ou bloqueio por cinzas (NETTO *et al.*, 2025; NUNES; GUERREIRO, 2011).

Para maximizar a área superficial específica (y_3), o melhor desempenho ocorreu em LP-03 (700 °C, 30 °C·min^{-1}, 1,25:1 e 30 min), alcançando 179,31 m²·g^{-1}, o que é consistente com a promoção de reações de gaseificação e geração de poros em condições de maior intensidade de ativação, ainda que com redução do rendimento para 67,85% na mesma condição, refletindo o compromisso entre desenvolvimento textural e massa residual (PAHNILA *et al.*, 2023).

Admitindo-se que aplicações ambientais exigem balanço entre custo por massa, área e capacidade adsortiva, um caminho conservador dentro do domínio explorado é operar em região intermediária de temperatura e intensidade de ativação, entre 550 e 700 °C, 20 e 30 °C·min^{-1}, razão mássica 0,25:1 a 0,75:1 e 30 a 45 min, elegendo o ponto central LP-10 quando a prioridade for maximizar o número de iodo com rendimento ainda satisfatório, ou migrando para 700 °C e 30 min quando o objetivo for maximizar a S_{BET} com redução moderada de rendimento, compatível com a lógica de otimização multiobjetivo discutida para adsorventes de base carbonácea (MISHRA *et al.*, 2024).

6.4 Análise do delineamento Plackett–Burman (PB) para produção de carvão ativado do lodo secundário (LS)

Assim como o PB do lodo primário (LP), o planejamento experimental ocorreu com 11 ensaios, sendo 8 corridas do delineamento PB e 3 pontos centrais (PC), avaliando-se como variáveis resposta o rendimento em massa (PBy_1), o número de iodo (PBy_2) e a área superficial específica (PBy_3). A Tabela 24 apresenta os experimentos e ensaios estabelecidos no PB do LS que tiveram as mesmas condições operacionais do LP.

Tabela 24 – Delineamento Plackett–Burman (PB) para produção de carvão ativado do lodo secundário (LS) com os valores reais seguidos dos níveis codificados (entre parênteses).

Ensaios	Fator				Respostas		
	PBx_1	PBx_2	PBx_3	PBx_4	PBy_1 (%)	PBy_2 ($mgI_2 \cdot g^{-1}$)	PBy_3 ($m^2 \cdot g^{-1}$)
LS-01	700 (**+1**)	10 (**–1**)	0,25:1 (**–1**)	60 (**+1**)	47,74	157,53	61,89
LS-02	700 (**+1**)	30 (**+1**)	0,25:1 (**–1**)	30 (**–1**)	55,04	136,75	142,30
LS-03	700 (**+1**)	30 (**+1**)	1,25:1 (**+1**)	30 (**–1**)	29,45	149,74	60,99
LS-04	400 (**–1**)	30 (**+1**)	1,25:1 (**+1**)	60 (**+1**)	37,02	339,32	31,83
LS-05	700 (**+1**)	10 (**–1**)	1,25:1 (**+1**)	60 (**+1**)	30,87	108,18	51,45
LS-06	400 (**–1**)	30 (**+1**)	0,25:1 (**–1**)	60 (**+1**)	70,16	336,72	78,66
LS-07	400 (**–1**)	10 (**–1**)	1,25:1 (**+1**)	30 (**–1**)	29,09	245,83	27,01
LS-08	400 (**–1**)	10 (**–1**)	0,25:1 (**–1**)	30 (**–1**)	56,68	386,06	142,8
LS-09 (PC)	550 (**0**)	20 (**0**)	0,75:1 (**0**)	45 (**0**)	46,24	214,66	62,84
LS-10 (PC)	550 (**0**)	20 (**0**)	0,75:1 (**0**)	45 (**0**)	45,08	170,51	46,68
LS-11 (PC)	550 (**0**)	20 (**0**)	0,75:1 (**0**)	45 (**0**)	46,22	141,95	67,87

Fonte: Autor (2026).

6.4.1 Rendimento de massa (%, PBy_1) nas amostras LS

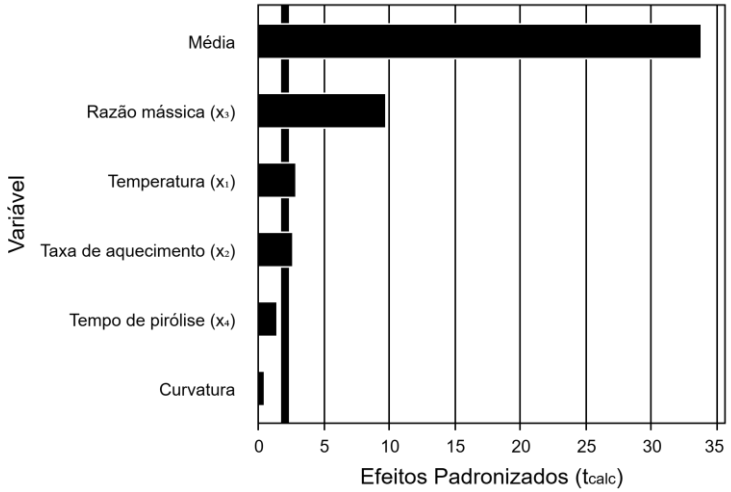
O rendimento de massa representa um parâmetro crucial na avaliação da viabilidade econômica do processo de produção de carvão ativado (PEDROZA *et al.*, 2014; SANTOS *et al.*, 2025). A análise estatística dos efeitos principais dos fatores sobre o rendimento de massa (PBy_1), apresentado na Tabela 25, revelou que três variáveis apresentaram efeitos estatisticamente significativos ao nível de significância 10% (α = 0,10). O gráfico de Pareto na Figura 25, para o rendimento de massa corrobora a análise dos efeitos, evidenciando a magnitude e significância estatística de cada variável.

Tabela 25 – Análise dos efeitos principais dos fatores sobre o rendimento de massa (y1) das amostras LS.

Parâmetro	Efeito	Erro padrão	$t_{calculado}$	p-valor
Média	44,51	1,32	33,81	0,0000
Curvatura	2,68	5,04	0,53	0,6177
Temperatura (PBx_1)	-7,46	2,63	-2,83	**0,0365**
Taxa de aquecimento (PBx_2)	6,82	2,63	2,59	**0,0488**
Razão mássica (PBx_3)	-25,80	2,63	-9,80	**0,0002**
Tempo de detenção da pirólise (PBx_4)	3,88	2,63	1,47	0,2003

Fonte: Autor (2026).

Figura 25 – Diagrama de Pareto para o rendimento (PBy1) do LS ao nível de 10% de significância.



Fonte: Autor (2026).

A razão mássica (PBx_3) exibiu o maior efeito negativo (–25,80) e o menor p-valor (0,0488), indicando que o incremento da ativação química ($NaOH_{(g)}$:$lodo_{(g)}$) de 0,25 para 1,25 reduz o rendimento de massa (ODA *et al.*, 2021). Esse resultado decorre da maior degradação da fração orgânica e inorgânica (carbonatos de cálcio, caulim, sílica/quartzo, talco e traços metálicos) do lodo em presença de concentrações elevadas de NaOH, que intensificam a volatilização de compostos e diminuem a fração sólida recuperada (ABD EL-HAMID *et al.*, 2022; ALVES *et al.*, 2025; ODA *et al.*, 2021; PREMCHAND *et al.*, 2024).

A temperatura de pirólise (PBx_1) apresentou efeito negativo (–7,46) significativo (p = 0,0365), indicando que a elevação da temperatura diminui o rendimento de massa, isso decorre da maior volatilização de constituintes orgânicos e da decomposição de estruturas carbonáceas (OZCELIK *et al.*, 2025). Estes resultados foram similares aos que foram encontrados por Pedroza *et al.* (2023) com rendimento de 21,61–71,12% empregando sabugo de milho para a produção de carvão ativado e também do

trabalho realizado por Oda *et al.* (2021) que sintetizaram carvão ativado com NaOH a partir de lodo secundário de uma indústria de polpa celulósica obtendo rendimentos de 50,21–66,60%. De modo específico, Netto *et al.* (2025) obtiveram rendimentos de carvão ativado para lodo biológico de uma indústria de polpa celulósica, de 61–81% (média 68,59%) ativado com KOH, enquanto a ativação com H_3PO_4 resultou em média 62,27%. O menor rendimento sob ativação alcalina (KOH) foi atribuído à degradação mais intensa da estrutura carbonácea, em consonância com a redução observada neste estudo ao aumentar a razão mássica de $NaOH_{(g)}$:$lodo_{(g)}$; adicionalmente, as temperaturas de 450–500 °C são compatíveis com a tendência de diminuição de rendimento.

Por sua vez, a taxa de aquecimento (PBx_2) exerceu efeito positivo (6,82) significativo ($p = 0,0488$). Acelerar o aquecimento de 10 °C·min⁻¹ para 30 °C·min⁻¹ aumentou o rendimento. Esse resultado, aparentemente contraintuitivo, pode relacionar-se ao menor tempo de exposição do material a faixas de temperatura intermediárias, restringindo reações de volatilização prolongadas (MA *et al.*, 2024).

6.4.2 Número de iodo (mg I_2·g⁻¹, PBy_2) nas amostras LS

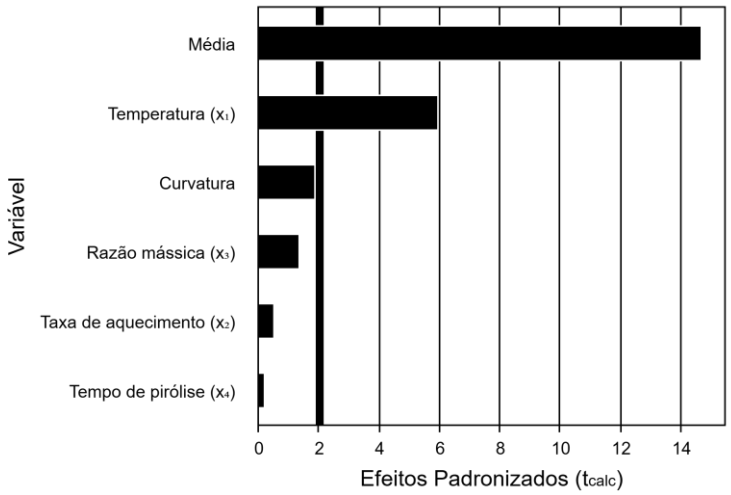
A análise estatística dos efeitos principais das variáveis sobre o número de iodo, na Tabela 26, revelou que apenas uma variável apresentou efeito estatisticamente significativo ao nível de significância de 10% ($\alpha = 0,10$). O diagrama de Pareto do número de iodo, na Figura 26, corrobora esses achados, identificando a temperatura como o único fator significativo dentro do intervalo experimental considerado.

Tabela 26 – Análise dos efeitos principais dos fatores sobre o número de iodo (PBy_2) das amostras LS.

Parâmetro	Efeito	Erro padrão	$t_{calculado}$	p-valor
Média	232,52	15,84	14,68	0,0000
Curvatura	-113,62	60,67	-1,87	0,1200
Temperatura (PBx_1)	-188,93	31,68	-5,96	**0,0019**
Taxa de aquecimento (PBx_2)	16,23	31,68	0,51	0,6302
Razão mássica (PBx_3)	-43,50	31,68	-1,37	0,2281
Tempo de detenção da pirólise (PBx_4)	5,84	31,68	0,18	0,8609

Fonte: Autor (2026).

Figura 26 – Diagrama de Pareto para o número de iodo (PBy_2) do LS ao nível de 10% de significância.



Fonte: Autor (2026).

A temperatura de pirólise (PBx_1) exerceu um efeito negativo (–188,93) significativo (p = 0,0019), indicando que a elevação de temperatura diminui o número de iodo. Este comportamento pode decorrer de sinterização gradual e colapso de microporos em temperaturas mais altas, o que reduz os sítios disponíveis para adsorção de iodo (SANTOS *et al.*, 2025). Souza *et al.* (2021) avaliaram temperaturas de pirólise entre 300 e 600 °C em biocarvão de lodo de esgoto e observaram alterações estruturais marcantes com o incremento térmico, na qual houve maior aromaticidade e estabilidade do carbono, acompanhadas de perdas de elementos voláteis, assim contribuindo para a redução da capacidade de adsorção. Já Cardoso *et al.* (2019) relataram resultados análogos em carvões ativados provenientes de lodo de estação de tratamento de água.

O número de iodo (PBy_2), uma forma de avaliar a capacidade de adsorção de materiais porosos, especialmente em relação à sua microporosidade, demonstrou uma capacidade de adsorção, especialmente em ensaios como o LS-08 (386,06 $mgI_2 \cdot g^{-1}$) e LS-04 (339,32 $mgI_2 \cdot g^{-1}$). Estes resultados são particularmente relevantes quando confrontados com os dados apresentados por Netto *et al.* (2025), em que o carvão otimizado ativado com H_3PO_4 atingiu 510,66 $mgI_2 \cdot g^{-1}$ e o ativado com KOH alcançou 328,44 $mgI_2 \cdot g^{-1}$. Embora os valores do ácido sejam superiores, os ensaios LS-08 e LS-04 superaram as médias dos carvões ativados com KOH reportadas neste estudo. A amplitude dos resultados experimentais indica um potencial, sugerindo que

as condições empregadas em LS-08 e LS-04 favorecem a formação de uma estrutura porosa com alta afinidade por iodo.

Comparativamente, Oda *et al.* (2021) reportaram números de iodo para carvões ativados com NaOH variando de 178–405 $mgI_2 \cdot g^{-1}$. Os resultados se alinham com a faixa superior dos valores encontrados por Oda *et al.* (2021), inclusive superando em alguns ensaios. A variabilidade observada nos ensaios do delineamento, bem como a diferença entre LS-08 e LS-05 (108,18 $mgI_2 \cdot g^{-1}$), sublinha a sensibilidade do processo aos parâmetros experimentais, um aspecto também abordado por Netto *et al.* (2025) e Oda *et al.* (2021) que discutiram a influência da ativação e pirólise nas propriedades do carvão.

6.4.3 Área superficial específica, S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$, PBy_3) nas amostras LS

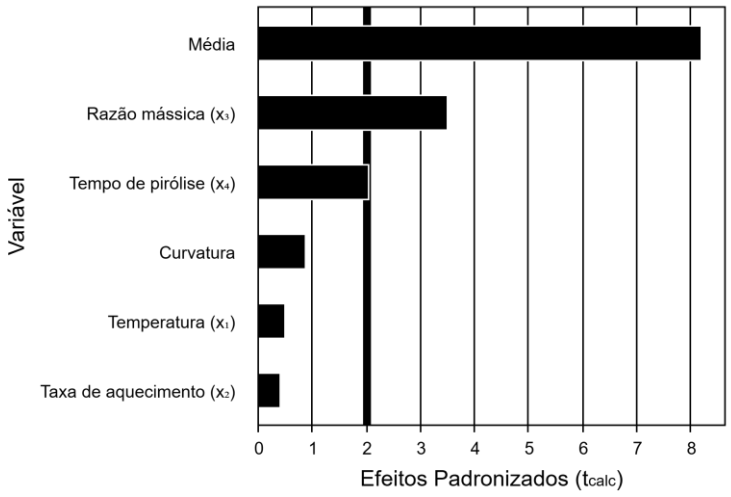
A Tabela 27 apresenta a análise estatística dos efeitos principais dos fatores sobre a área superficial específica (S_{BET}, PBy_3). Dois fatores apresentaram efeitos estatisticamente significativos ao nível de significância de 10% (α = 0,10). O diagrama de Pareto do PBy_3, na Figura 27, mostra as variáveis mais significativas.

Tabela 27 – Análise dos efeitos principais dos fatores sobre o S_{BET} das amostras LS.

Parâmetro	Efeito	Erro padrão	$t_{calculado}$	p-valor
Média	74,62	9,11	8,19	0,0004
Curvatura	-30,97	34,88	-0,89	0,4152
Temperatura (PBx_1)	9,08	18,21	0,50	0,6392
Taxa de aquecimento (PBx_2)	7,66	18,21	0,42	0,6916
Razão mássica (PBx_3)	-63,59	18,21	-3,49	**0,0174**
Tempo de detenção da pirólise (PBx_4)	-37,32	18,21	-2,05	**0,0958**

Fonte: Autor (2026).

Figura 27 – Diagrama de Pareto para área superficial específica (PBy_3) do LS ao nível de 10% de significância.



Fonte: Autor (2026).

A razão mássica (PBx_3) exerceu o impacto negativo mais expressivo sobre a área superficial (-63,59 $m^2 \cdot g^{-1}$), com elevada significância (p = 0,0174). Elevar a PBx_3 de 0,25:1 para 1,25:1 ocasionou diminuição de S_{BET}, possivelmente em virtude do colapso ou obstrução de poros induzido pela degradação excessiva do precursor em meio altamente alcalino. Tendência análoga foi descrita por Oda *et al.* (2021), Reis *et al.* (2022) e Wang *et al.* (2021), na qual o carvão ativado produzido, a partir de lodo de fábrica de polpa celulósica, lodo de papel e lodo municipais respectivamente, teve uma redução da porosidade como consequência da superdosagem de agentes químicos. O tempo de pirólise (PBx_4) também apresentou efeito negativo (-37,32 $m^2 \cdot g^{-1}$) significativo ao nível de 10 % (p = 0,0958). Estender o aquecimento de 30 min para 60 min favorece a sintetização e reorganização estrutural, reduzindo a área acessível (PEDROZA *et al.*, 2022; PREMCHAND *et al.*, 2024).

Os carvões ativados deste estudo exibiram S_{BET} entre 27,00 e 142,80 $m^2 \cdot g^{-1}$, intervalo inferior aos ≈800 $m^2 \cdot g^{-1}$ obtidos por Casco *et al.* (2023) com ativação por H_3PO_4 e um processo termoquímico de carbonização hidrotérmica, sendo a diferença atribuível ao agente ativante mais agressivo e ao processo de carbonização. Os valores obtidos são comparáveis aos 20–150 $m^2 \cdot g^{-1}$ registrados por Souza *et al.* (2021) para lodo de esgoto doméstico e aos dados de Cardoso *et al.* (2019) para lodo de estação de tratamento de água (ETA). É importante contextualizar que o lodo secundário de indústria de polpa celulósica, utilizado neste estudo, apresenta composição distinta destes materiais (ALVES *et al.*, 2025). Esta diferença composicional explica a

variabilidade nas propriedades texturais desenvolvidas, sendo os valores obtidos neste estudo consistentes com os 25–180 $m^2 \cdot g^{-1}$ reportados por Oda *et al.* (2021) para lodo secundário de indústria de polpa celulósica sob condições similares de ativação com NaOH e superiores aos encontrados por Netto *et al.* (2025) com carvão ativado a partir do lodo secundário de uma fábrica de polpa celulósica com áreas S_{BET} de 3,34 $m^2 \cdot g^{-1}$ para o ativado com H_3PO_4 e 15,04 $m^2 \cdot g^{-1}$ para o ativado com KOH ambos em condições otimizadas.

Dentre os onze ensaios, o experimento LS-08 em 400 °C, taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}, razão mássica de 0,25:1 e 30 min de residência térmica resultou nas condições mais favoráveis para o número de iodo de 386,06 mg $I_2 \cdot g^{-1}$, área superficial S_{BET} de 142,80 $m^2 \cdot g^{-1}$ e rendimento em massa de 56,68%. Tal convergência de desempenho confirma o papel das condições brandas de pirólise e da menor dosagem alcalina na preservação da microporosidade. Esse resultado é coerente com o que observou Santos *et al.* (2025) para carvão obtido da casca e coroa do abacaxi empregando triagem estatística análoga.

A predominância de uma temperatura moderada (400 °C) combinada ao menor tempo de residência reforça achados de Reis *et al.* (2022), que destacaram a suscetibilidade dos microporos de lodo celulósico ao colapso em regimes mais severos, e de Pedroza *et al.* (2023), que atribuem à exposição prolongada o sinterizar progressivo da matriz carbonosa. Do ponto de vista econômico, além do ganho textural, temperaturas mais baixas e ciclos mais curtos reduzem a demanda de utilidades (calor/eletricidade); contribuindo para OPEX (custos operacionais recorrentes) menores e melhorando indicadores como VPL (valor presente líquido) e IRR (taxa interna de retorno) sem perda de desempenho; na literatura estudos corroboram a viabilidade técnica nessa faixa operacional (BANERJEE *et al.*, 2024; LEÓN *et al.*, 2020; PAHNILA *et al.*, 2023). Os materiais produzidos nessas condições exibem distribuição de poros centrada em 1–2 nm, tornando-os adequados à captura de moléculas pequenas como gases ácidos e corantes de baixo peso molecular, conforme reportado por Wystalska e Grosser (2024) ao avaliarem a remoção de compostos nitrogenados em meio aquoso com carvões.

6.4.4 Definição de faixas-alvo para maximização de rendimento, número de iodo e S_{BET} das amostras de LS

Do ponto de vista de circularidade, a conversão de lodos em adsorventes segue a lógica discutida por Mendoza *et al.* (2021) que converteu lodo secundário de uma fábrica de polpa celulósica em carvão ativado por carbonização hidrotérmica, alinhado aos princípios da economia circular ao deslocar a demanda por carvões ativados convencionais de madeira ou carvão mineral. A análise dos efeitos principais permitiu definir estratégias para cada variável resposta: 1) para maximizar o rendimento, recomenda-se pirólise a 400 °C, taxa de aquecimento de 30 °C·min⁻¹, razão mássica 0,25:1 em 60 min; 2) para o número de iodo, mantêm-se 400 °C e 30 °C·min⁻¹, com 0,25:1 e 60 min. Para a S_{BET}, a combinação desloca-se para 400 °C, 10 °C·min⁻¹, 0,25:1 e 30 min. Admitindo-se que aplicações ambientais exigem balanço entre rendimento, área e capacidade adsortiva, propõe-se um ponto intermediário (400–550 °C, 30 °C·min⁻¹, 0,25:1, 30–45 min), convergente com o compromisso (MISHRA *et al.*, 2024).

6.5 Delineamento composto central rotacional (DCCR)

Esta seção apresenta a otimização das condições de ativação química dos carvões obtidos a partir dos delineamentos PB anteriores com fixação da taxa de aquecimento em 30 °C·min⁻¹ e em 30 min de tempo de residência para síntese do carvão ativado proposto pelo DCCR. Os lodos primário e secundário *in natura* foram previamente pirolisados em condição fixa (450 °C; 30 °C·min⁻¹; 30 min), gerando os biocarvões (LPC_#1 para o lodo primário e LSC_#1 para o lodo secundário) que, posteriormente, foram submetidos à ativação química e mistura segundo o DCCR. Orientados pelos delineamentos Plackett–Burman do LP e do LS juntamente com a fixação dos fatores de taxa de aquecimento e tempo de residência da pirólise, avaliou-se o efeito de três fatores de processo: temperatura de ativação (x_1), razão mássica de ativação (x_2) e proporção mássica de LP e LS na mistura $\%LP_{(g)}$:$\%LS_{(g)}$ (x_3) sobre as respostas rendimento (y_1), número de iodo (y_2) e área superficial específica (y_3; S_{BET}).

A estratégia de misturar os carvões sintetizados dos lodos primário e secundário se justifica como alternativa de ganho tecnológico, pois permite ajustar a matéria-prima

por balanceamento entre uma matriz mais fibrosa e carbonizável (primário) e uma matriz mais heterogênea e mineralizada (secundário), reduzindo a variabilidade do resíduo, mitigando o impacto de cinzas/minerais sobre a formação de poros e, simultaneamente, simplificando a gestão de duas correntes inevitáveis em uma rota integrada de valorização, com potencial de converter um passivo operacional em produto de maior valor como carvão ativado (MENDOZA *et al.*, 2021).

6.5.1 Planejamento experimental e codificação

O delineamento de composto central rotacional (DCCR) foi constituído por três variáveis dependentes (k = 3), 8 pontos fatoriais (2^k), 6 pontos axiais $(2^k)^{1/4}$ com α = ±1,6667, e 3 repetições no ponto central, totalizando 17 ensaios. As variáveis independentes avaliadas foram: temperatura de ativação (x_1), razão mássica de ativação (x_2) e proporção de mistura mássica dos biocarvões $\%LP_{(g)}$:$\%LS_{(g)}$ (x_3). As respostas analisadas foram rendimento (y_1), número de iodo (y_2) e área superficial específica (y_3; S_{BET}). A transformação de níveis reais em codificados seguiu a expressão $x_i = (X_i - X^0)/\Delta X$, em que X_0 é o valor do ponto central e ΔX é o passo de variação (ANTONY, 2023; HINKELMANN; KEMPTHORNE, 2005; RODRIGUES; IEMMA, 2014). Os fatores, em seus níveis reais e codificados, estão na Tabela 28, e a matriz do DCCR é apresentada na Tabela 29.

Tabela 28 – Valores reais e codificados dos fatores do DCCR.

Fator	Unidade	Nível axial inferior (-1,68)	Nível inferior (-1)	Nível central (0)	Nível Superior (+1)	Nível axial superior (+1,68)
Temperatura	°C	450	500	575	650	700
Razão mássica	$NaOH_{(g)}$:$Iodo_{(g)}$	0,50:1	0,80:1	1,25:1	1,70:1	2,00:1
Mistura	$\%LP_{(g)}$:$\%LS_{(g)}$	0%:100%	20%:80%	50%:50%	80%:20%	100%:0%

Fonte: Autor (2026)

Tabela 29 – Planejamento experimental do DCCR com os valores reais e codificados dos fatores e as respostas experimentais.

Ensaios	Fatores			Respostas		
	Temperatura (°C, x_1)	Razão mássica ($NaOH_{(g)}$:$Iodo_{(g)}$, x_2)	Mistura mássica ($\%LP_{(g)}$:$\%LS_{(g)}$, x_3)	Rendimento (%, y_1)	Número de iodo (mg $I_2 \cdot g^{-1}$, y_2)	S_{BET} (mg·g^{-1}, y_3)
LPLS-01	500	0,80:1	20%:80%	65,35	102,32	170,86
LPLS-02	650	0,80:1	20%:80%	67,38	116,84	182,67
LPLS-03	500	1,70:1	20%:80%	80,59	229,22	254,46
LPLS-04	650	1,70:1	20%:80%	77,85	259,21	275,50
LPLS-05	500	0,80:1	80%:20%	64,98	106,88	182,70
LPLS-06	650	0,80:1	80%:20%	70,35	124,01	194,71
LPLS-07	500	1,70:1	80%:20%	72,34	175,56	223,85
LPLS-08	650	1,70:1	80%:20%	83,35	301,02	311,11
LPLS-09	450	1,25:1	50%:50%	69,8	140,75	199,43
LPLS-10	700	1,25:1	50%:50%	80,01	269,72	289,88
LPLS-11	575	0,50:1	50%:50%	65,95	100,87	176,28
LPLS-12	575	2,00:1	50%:50%	82,34	279,31	289,59
LPLS-13	575	1,25:1	0%:100%	69,26	169,79	214,89
LPLS-14	575	1,25:1	100%:0%	64,17	147,09	208,79
LPLS-15 (PC)	575	1,25:1	50%:50%	77,82	227,76	238,44
LPLS-16 (PC)	575	1,25:1	50%:50%	79,43	247,81	250,92
LPLS-17 (PC)	575	1,25:1	50%:50%	80,29	217,61	221,60

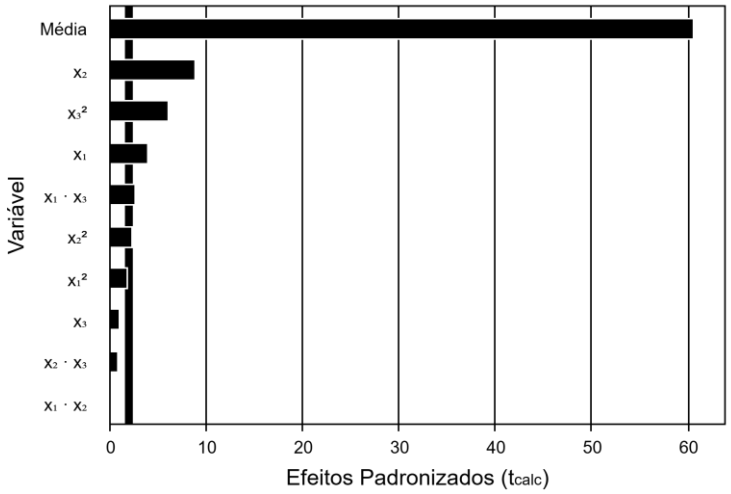
Fonte: Autor (2026).

É possível notar uma dispersão significativa nas respostas, o rendimento variou de 64,17–92,34%, o número de iodo de 100,87–301,02 mg $I_2 \cdot g^{-1}$ e a área superficial específica S_{BET} de 170,86–311,11 $m^2 \cdot g^{-1}$. A média das três repetições no ponto central forneceu os valores de referência para $\bar{y}_1$ = 79,18±1,26%, $\bar{y}_2$ = 231,06±15,37 mg $I_2 \cdot g^{-1}$ e $\bar{y}_3$ = 236,98±14,80 $m^2 \cdot g^{-1}$. A variabilidade (CV) no ponto central foi baixa para o rendimento (CV = 1,59%) e moderada para o número de iodo (CV = 6,65%) e S_{BET} (CV = 6,24%), indicando boa reprodutibilidade experimental (ANTONY, 2023; HINKELMANN; KEMPTHORNE, 2005; RODRIGUES; IEMMA, 2014).

6.5.2 Análise dos efeitos do rendimento (y_1) referentes ao DCCR

O gráfico de Pareto na Figura 28 apresenta as variáveis mais significativas. Em seguida, os dados experimentais foram ajustados a um modelo polinomial completo de segunda ordem, seguido pela reparametrização via *backward elimination* (α = 0,10) para remover termos não significativos (ANTONY, 2023; HINKELMANN; KEMPTHORNE, 2005; RODRIGUES; IEMMA, 2014).

Figura 28 – Diagrama de Pareto para o rendimento (y_1) do DCCR ao nível de 10% de significância.



Fonte: Autor (2026).

A análise estatística dos efeitos principais das variáveis do modelo reparametrizado para o rendimento, na Tabela 30, foram sete termos significativos ao nível de significância de 10% (α = 0,10), resultando em um coeficiente de determinação R^2 = 95,22% e $R^2_{ajustado}$ = 93,99%, indicando um ajuste excelente. O contraste entre R^2 e $R^2_{ajustado}$ sugere uma leve diminuição de capacidade preditiva ao prever pontos

afastados do centro, algo comum em DCCR (CHENG *et al.*, 2014; HINKELMANN; KEMPTHORNE, 2005; RODRIGUES; IEMMA, 2014).

Tabela 30 – Coeficientes de regressão do rendimento de massa (y_1) do DCCR.

Nome	Efeito	Erro Padrão	$t_{calculado}$	p-valor
Média	79,10	1,22	64,65	0,000
x_1	2,40	0,57	4,19	0,002
x_1^2	-1,22	0,63	-1,94	0,082
x_2	5,39	0,57	9,38	0,000
x_2^2	-1,49	0,63	-2,36	0,040
x_3^2	-4,12	0,63	-6,52	0,000
$x_1 \cdot x_3$	2,14	0,75	2,85	0,017

Fonte: Autor (2026).

A análise dos efeitos evidencia que o fator $NaOH_{(g)}$:$Iodo_{(g)}$ (x_2) é o termo dominante (maior $|t_{calculado}|$), seguido de curvatura da mistura x_3^2 e do termo linear de temperatura (x_1). A interação $x_1 \cdot x_3$ aparece como efeito relevante, a mistura (x_3) depende do nível de temperatura (x_1), o que é coerente com os resultados da caracterização apresentados anteriormente, de que LP e LS apresentam composições (orgânica/mineral) e respostas termoquímicas diferentes (MENDOZA *et al.*, 2021; SOUZA *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2021b). Na literatura, os trabalhos de pirólise/ativação com resíduos reportam curvaturas em rendimento com severidade e composição do precursor, incluindo efeitos de temperatura, impregnação por agente químico e atmosfera de processo (PAHNILA *et al.*, 2023; PEDROZA *et al.*, 2014; PREMCHAND *et al.*, 2024). O rendimento neste estudo variou de 64,17–83,35%, valores consideravelmente próximos aos que foram encontrados por Netto *et al.* (2025), que obtiveram rendimentos de 61–81% e por Oda *et al.* (2021), que reportaram rendimentos de 50,21–66,60% ambos para carvão ativado de lodo biológico de polpa celulósica. Houve crescimento de rendimento com x_2 (coeficiente linear positivo), porém com retorno decrescente (coeficiente quadrático negativo x_2^2). Em sistemas de ativação química, esse comportamento pode refletir um equilíbrio entre consumo/oxidação e dissolução de frações orgânicas e retenção/precipitação de frações minerais/sais após neutralização e lavagem (ODA *et al.*, 2021; REIS *et al.*, 2022a; SHEHA *et al.*, 2013).

A curvatura negativa em x_3^2 sugere que rendimentos mais elevados tendem a ocorrer em misturas intermediárias, em vez de extremos 0% ou 100% LP, o que está alinhado

com a hipótese de sinergia composicional (frações fibrosas/minerais do LP e frações biológicas do LS) em condições de ativação alcalina (MENDOZA *et al.*, 2021; NETTO *et al.*, 2025). O modelo reparametrizado a partir das variáveis significativas ao nível de 10% de significância em função das variáveis codificadas é descrito como: $Rendimento(\%) = 79{,}10 + 2{,}40x^{1} - 1{,}22x^{12} + 5{,}39x^{2} - 1{,}49x^{22} - 4{,}12x^{32} + 2{,}14x^{1}x^{3}$

A análise de variância (ANOVA) do modelo de regressão para o rendimento (y_1), na Tabela 31, mostra que o modelo foi significativo (p = 0,000) e que a falta de ajuste não foi significativa ao nível de significância de 10% (α = 0,10) indicando adequação do ajuste no domínio experimental avaliado (CHENG *et al.*, 2014; HINKELMANN; KEMPTHORNE, 2005; RODRIGUES; IEMMA, 2014).

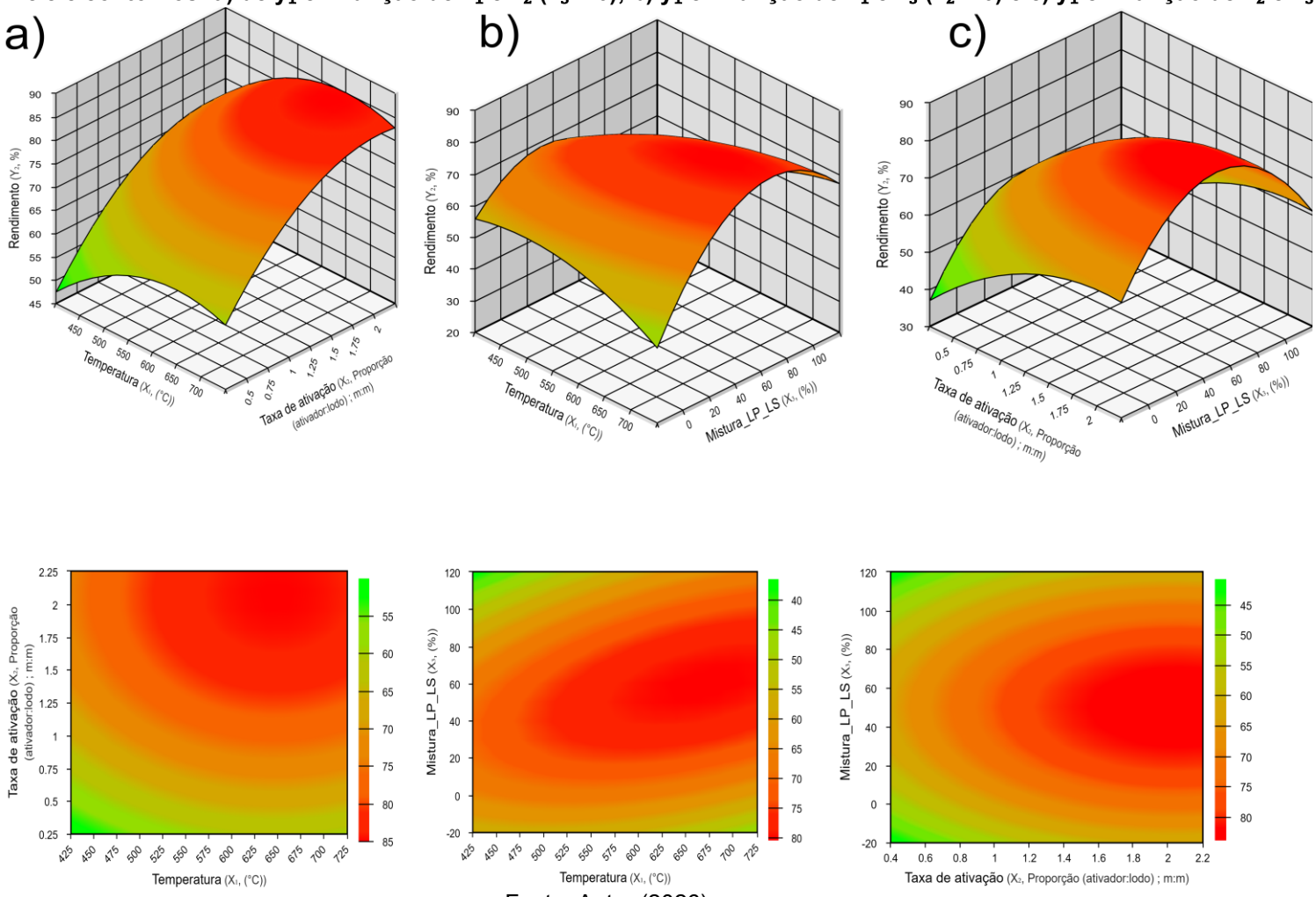
Tabela 31 – ANOVA para o modelo de regressão do rendimento (y_1).

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{calculado}$	p-valor
Regressão	672,14	4	168,03	25,92	**0,0000**
Resíduos	77,80	12	6,48		
Falta de Ajuste	74,66	10	7,47	4,75	0,1864
Erro Puro	3,14	2	1,57		
Total	749,94	16			
R^2 = 0,9399					

Fonte: Autor (2026).

Uma vez que o modelo satisfaz os critérios de significância da regressão e ausência de falta de ajuste é possível determinar as superfícies juntamente com os contornos representados na Figura 29 (RODRIGUES; IEMMA, 2014).

Figura 29 – Superfície e contornos: a) de y_1 em função de x_1 e x_2 (x_3 = 0); b) y_1 em função de x_1 e x_3 (x_2 = 0) e c) y_1 em função de x_2 e x_3 (x_1 = 0).



Fonte: Autor (2026).

A leitura integrada das superfícies e curvas de contorno evidencia que o rendimento (y_1) aumenta de forma sistemática com a elevação da razão mássica $NaOH_{(g)}$:$Iodo_{(g)}$ devido à forma linear (x_2), na Figura 29a, contudo, esse aumento não é linear ao longo de todo o domínio com retorno decrescente em razão de x_2^2 ou seja, incrementos sucessivos de hidróxido de sódio (NaOH) passam a produzir ganhos progressivamente menores em y_1, até que a resposta tenda a estabilizar. Esta tendência de diminuição do rendimento à medida que aumenta o agente catalisador químico é encontrada na literatura, principalmente, nos trabalhos de Seredych e Bandosz (2006) e Oda *et al.* (2021).

No que se refere ao fator mistura ($\%LP_{(g)}$:$\%LS_{(g)}$), a Figura 29b e Figura 29c mostram que a resposta é governada predominantemente por curvatura o coeficiente negativo de x_3^2 caracteriza uma penalização dos extremos composicionais (0%:100% ou 100%:0%), com uma região mais favorável em torno de misturas intermediárias. Em termos físico-químicos, isso sugere que a combinação %LP:%LB atua como mecanismo de “ajuste” do balanço entre frações orgânicas reativas (associadas ao lodo secundário/biológico) e frações minerais/fibrosas (frequentemente mais pronunciadas no lodo primário), modulando simultaneamente a intensidade de perdas por desvolatilização/consumo e a contribuição gravimétrica de inorgânicos no sólido final (MENDOZA *et al.*, 2021; SOUZA *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2021b).

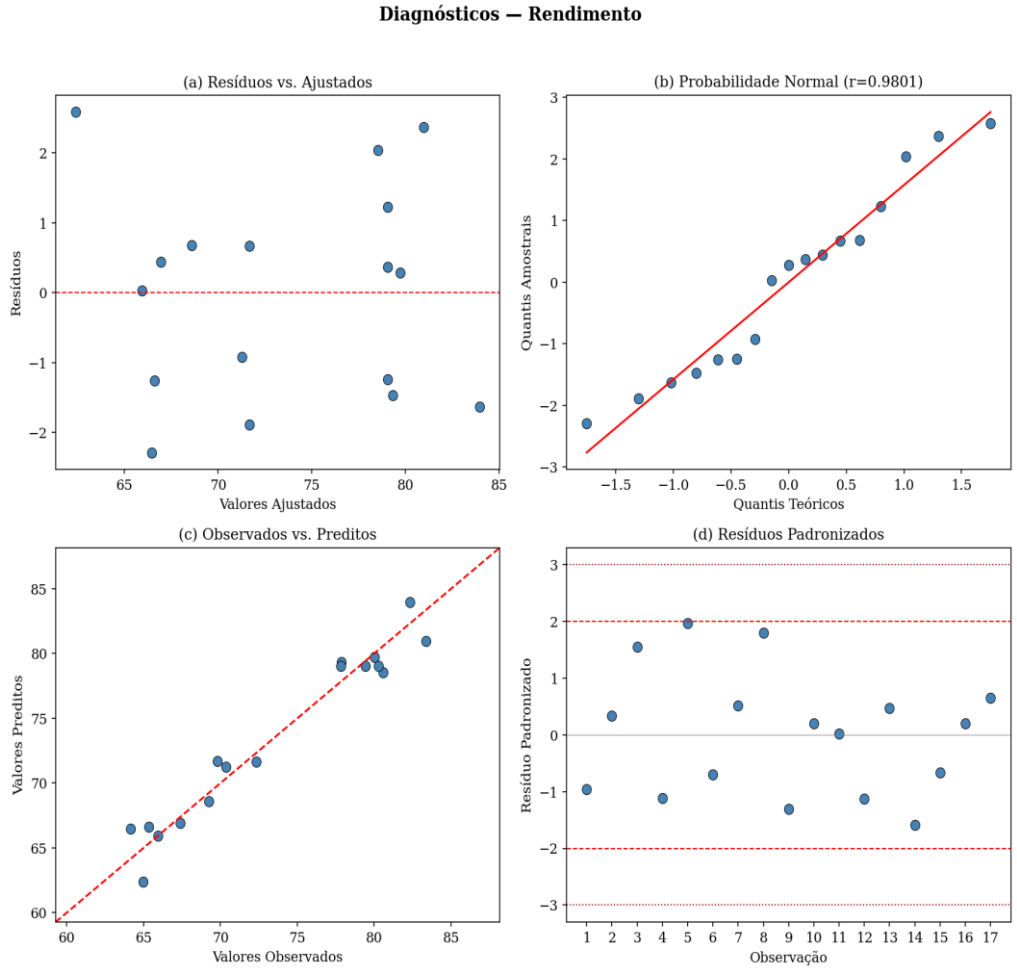
Além disso, a interação positiva $x_1 \cdot x_3$ inclina a superfície no plano $x_1 \cdot x_3$ indicando que o efeito da fração de %LP não é constante ao longo da temperatura: em temperaturas mais elevadas, o aumento de LP tende a se tornar relativamente mais favorável ao rendimento aparente, ao passo que em temperaturas mais baixas o mesmo incremento de LP pode ser neutro ou até desfavorável. Essa dependência cruzada é compatível com diferenças de reatividade termoquímica entre LP e LS, incluindo comportamento de carbonização, decomposição de biopolímeros e estabilidade de fases minerais que afetam a extensão de perdas orgânicas e a retenção de material residual à medida que a severidade térmica aumenta (CALISTO *et al.*, 2014; MENDOZA *et al.*, 2021).

A validação do modelo de rendimento (y_1) deve ser interpretada em duas camadas complementares: 1) adequação global do polinômio de 2ª ordem ao domínio

experimental, verificada anteriormente por ANOVA e falta de ajuste, e 2) conformidade com os pressupostos do ajuste por mínimos quadrados, avaliada pelos diagnósticos de resíduos e influência (MONTGOMERY, 2017; RODRIGUES; IEMMA, 2014; SELVAMUTHU; DAS, 2018).

A avaliação dos valores observados *versus* preditos, na Figura 30 reforça a adequação do modelo. A nuvem de pontos permanece próxima da reta, sem padrões de curvatura residual que sugeririam forma funcional inadequada (ANTONY, 2023; RODRIGUES; IEMMA, 2014).

Figura 30 – Diagnósticos dos resíduos do modelo de y_1.



Fonte: Autor (2026).

A avaliação dos pressupostos do modelo foi conduzida por testes formais e inspeção gráfica dos resíduos. O teste de Shapiro–Wilk (p = 0,6030) não indicou desvio significativo de normalidade, sustentando a aplicabilidade da inferência baseada no método dos quadrados mínimos. O teste de Breusch–Pagan (p = 0,8451) não evidenciou heterocedasticidade relevante, sugerindo variância aproximadamente

constante dos resíduos ao longo do domínio experimental. Adicionalmente, o teste de Durbin–Watson (d = 2,3546) não apontou autocorrelação serial importante, reforçando a hipótese de independência dos erros. Em conjunto, esses resultados indicam que os resíduos se comportam de forma consistente com ruído aleatório, conferindo confiabilidade às conclusões derivadas da ANOVA e dos testes de significância dos coeficientes (HINKELMANN; KEMPTHORNE, 2005).

Na Tabela 32 é avaliada a predição do modelo para os pontos centrais resultando em erro de predição baixo, coerente com o erro quadrático médio do modelo (MONTGOMERY, 2017; RODRIGUES; IEMMA, 2014).

Tabela 32 – Comparação predito versus observado (três pontos centrais) referentes ao rendimento (y_1).

Ensaio (central)	Observado	Predito	Resíduo (ε = Observado - Predito)	Erro relativo (em %)
LPLS-15	77,82	79,06	−1,24	−1,59%
LPLS-16	79,43	79,06	0,37	0,46%
LPLS-17	80,29	79,06	1,23	1,53%

Fonte: Autor (2026).

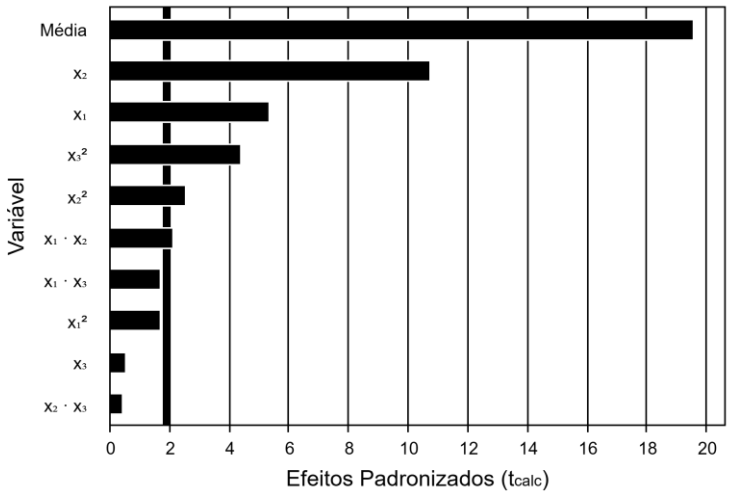
O melhor ensaio para rendimento foi o LPLS-08 (y_1 = 83,35%) produzido em 650 °C, 1,70:1 e 80%:20% (%$LP_{(g)}$:%$LS_{(g)}$). Para este ensaio o modelo prevê $y_{1predito}$=81,54% diferença coerente com a diferença entre observado e preditos (ANTONY, 2023; RODRIGUES; IEMMA, 2014).

6.5.3 Análise dos efeitos do número de iodo (y_2) referentes ao DCCR

O número de iodo (y_2) é amplamente empregado como um indicador operacional da microporosidade acessível e, por consequência, tende a responder de forma sensível à severidade do tratamento termoquímico e à intensidade de impregnação química, sobretudo em sistemas de ativação alcalina em que a abertura de poros finos e a criação de sítios internos dependem simultaneamente da energia térmica e da ação do ativador (MISHRA *et al.*, 2024; SHEHA *et al.*, 2013).

O gráfico de Pareto na Figura 31 apresenta as variáveis mais significativas. Em seguida, os dados experimentais foram ajustados a um modelo polinomial completo de segunda ordem, seguido pela reparametrização via *backward elimination* (α = 0,10) para remover termos não significativos (ANTONY, 2023; HINKELMANN; KEMPTHORNE, 2005; RODRIGUES; IEMMA, 2014).

Figura 31 – Diagrama de Pareto para o número de iodo (y_2) do DCCR ao nível de 10% de significância.



Fonte: Autor (2026).

A análise estatística dos efeitos principais das variáveis do modelo reparametrizado para o número de iodo, na Tabela 33, indicou seis termos significativos ao nível de significância de 10% (α = 0,10), resultando em um coeficiente de determinação R^2 = 96,11% e $R^2_{ajustado}$ = 92,73%, indicando um ajuste excelente (CHENG *et al.*, 2014; HINKELMANN; KEMPTHORNE, 2005; SELVAMUTHU; DAS, 2018).

Tabela 33 – Coeficientes de regressão do número de iodo (y_2) do DCCR.

Nome	Efeito	Erro Padrão	$t_{calculado}$	p-valor
Média	218,32	9,67	22,57	0,000
x_1	29,58	6,05	4,89	0,000
x_2	59,68	6,05	9,87	0,000
x_2^2	-12,55	6,36	-1,97	0,074
x_3^2	-23,74	6,36	-3,73	0,003
$x_1 \cdot x_2$	15,47	7,90	1,96	0,076

Fonte: Autor (2026).

A hierarquização dos termos do modelo evidencia, de maneira inequívoca, a dominância do termo linear associado à x_2, seguido pela contribuição de x_1 e pela curvatura da mistura (x_3^2). Além disso, a interação entre $x_1 \cdot x_2$ indica que os efeitos de temperatura e impregnação não atuam de forma independente, o ganho em y_2 promovido por aumentar a razão $NaOH_{(g)}$:$Iodo_{(g)}$ tende a ser mais pronunciado quando a temperatura se eleva (sinergia positiva). Esse padrão é típico quando o mecanismo de criação/acessibilidade de microporos depende simultaneamente de energia térmica (rearranjo estrutural, desvolatilização, abertura de caminhos) e de intensidade química (reações do ativador, remoção seletiva de frações e geração de poros) (ANUWAR; KHAMARUDDIN, 2020; OZCELIK *et al.*, 2025; REIS *et al.*, 2022a).

O modelo final, expresso em variáveis codificadas, foi $y_2 = 218{,}32 + 29{,}58x^1 + 59{,}68x^2 - 12{,}55x^{22} - 23{,}74x^{32} + 15{,}47x^1x^2$. A interpretação integrada dos coeficientes reforça que temperatura e razão mássica atuam como motores principais do número, sendo que $x_1 \cdot x_2$ apresentam efeitos lineares positivos e estatisticamente consistentes, enquanto o termo negativo x_2^2 capta o retorno decrescente em altos níveis de ativador, sugerindo saturação de eficiência marginal ou transição de regime em que aumentos adicionais de impregnação deixam de se converter proporcionalmente em microporos acessíveis, podendo inclusive favorecer alargamento de poros, bloqueios e perdas de acessibilidade efetiva para moléculas pequenas, comportamento frequentemente discutido na literatura de ativação química e otimização (ANUWAR; KHAMARUDDIN, 2020; MISHRA *et al.*, 2024).

A curvatura negativa em x_3^2 indica penalização dos extremos de mistura, apontando para uma região preferencial em composições intermediárias de %LP e %LS, o que pode ser explicado, pois LP e LB apresentam características composicionais distintas, com diferentes teores de minerais, fibras e matéria orgânica, capazes de modular simultaneamente a reatividade termoquímica, a fração de cinzas e o bloqueio ou diluição da microporosidade no sólido final, produzindo um compromisso ótimo em mistura intermediária (MENDOZA *et al.*, 2021; ODA *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2021b).

A interação positiva $x_1 \cdot x_2$ indica que o efeito de aumentar a taxa $NaOH_{(g)}$:$Iodo_{(g)}$ é amplificado em temperaturas mais elevadas, sugerindo que parte do desenvolvimento de microporosidade acessível depende de uma combinação concomitante de severidade térmica e química, resultado recorrente em estudos de ativação e otimização de propriedades adsorptivas (OZCELIK *et al.*, 2025; SHEHA *et al.*, 2013). A análise de variância (ANOVA) do modelo de regressão para o número de iodo (y_2), na Tabela 34, mostra que o modelo foi significativo (p = 0,000) e que a falta de ajuste não foi significativa ao nível de significância de 10% (α = 0,10) indicando adequação do ajuste no domínio experimental avaliado (CHENG *et al.*, 2014; HINKELMANN; KEMPTHORNE, 2005; RODRIGUES; IEMMA, 2014).

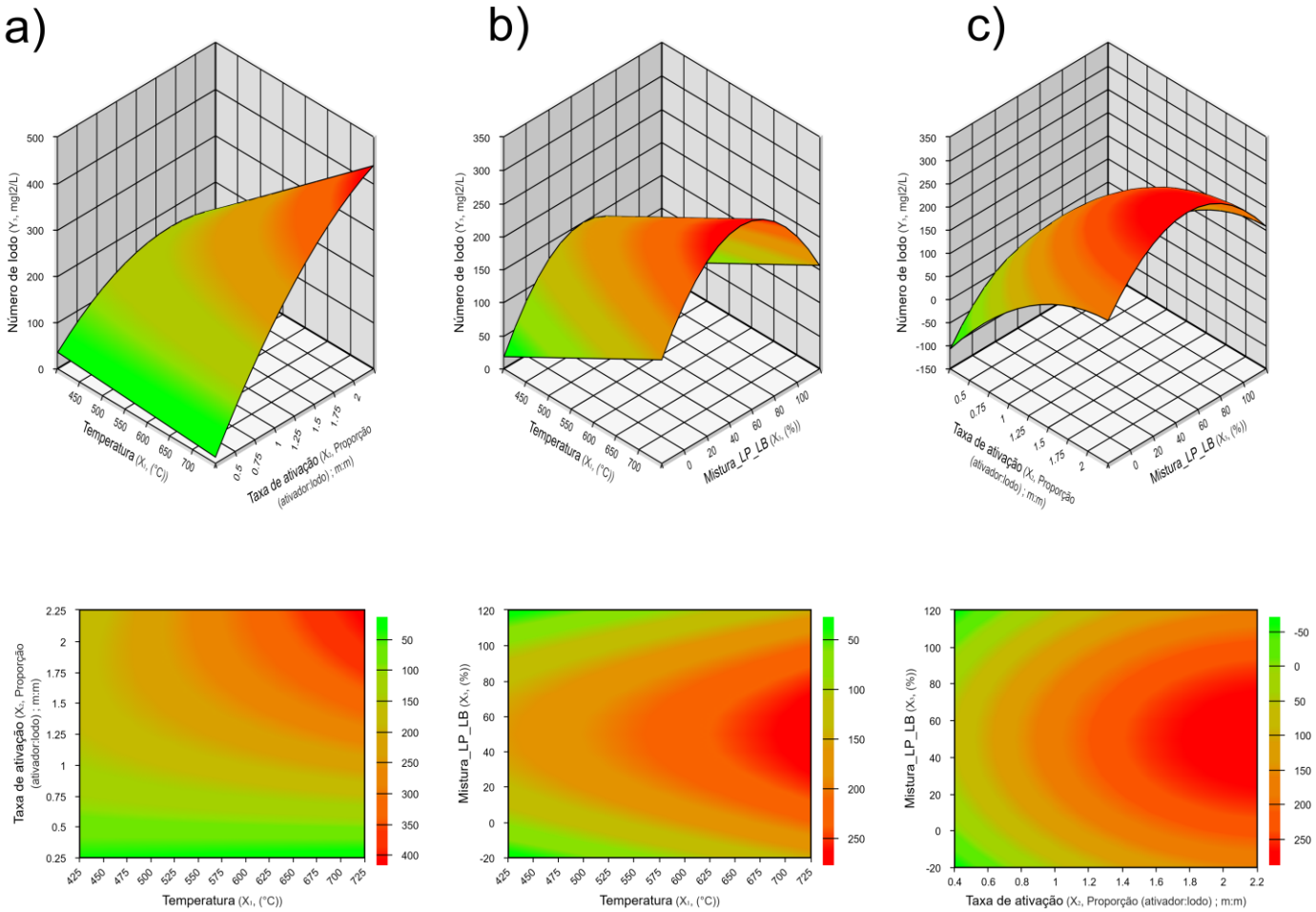
Tabela 34 – ANOVA para o modelo de regressão do número de iodo (y_2).

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{calculado}$	p-valor
Regressão	70136,82	5	14027,36	28,07	0,0000
Resíduos	5497,88	11	499,81		
Falta de Ajuste	5025,71	9	558,41	2,37	0,3324
Erro Puro	472,17	2	236,08		
Total	75634,70	16			
R^2 = 0,9273					

Fonte: Autor (2026).

A ANOVA indica regressão global altamente significativa e, sobretudo, falta de ajuste não significativa (p = 0,3102) quando comparado ao erro puro estimado a partir das repetições do ponto central. Esse resultado é central para a validação do modelo em metodologia de superfície de resposta (RSM), pois mostra que a discrepância residual não apresenta componente sistemático relevante dentro do domínio experimental e que o polinômio quadrático reparametrizado é funcionalmente adequado para descrever a resposta y_2 no intervalo investigado (HINKELMANN; KEMPTHORNE, 2005; RODRIGUES; IEMMA, 2014; SELVAMUTHU; DAS, 2018). Os coeficientes de determinação reforçam a qualidade do ajuste interno, o modelo é muito competente em explicar a variabilidade dos pontos amostrados, mas perde desempenho ao extrapolar pontos, especialmente em regiões além da borda (pontos axiais) situação comum em DCCR (SELVAMUTHU; DAS, 2018). Essa diferença não invalida o modelo, mas delimita seu uso como ferramenta para interpretação de tendência e prospecção de condições (RODRIGUES; IEMMA, 2014). Portanto, o modelo satisfaz os critérios de significância da regressão e ausência de falta de ajuste sendo possível determinar as superfícies juntamente com os contornos representados na Figura 32 (RODRIGUES; IEMMA, 2014).

Figura 32 – Superfície e contornos: a) de y_2 em função de x_1 e x_2 ($x_3 = 0$); b) y_2 em função de x_1 e x_3 ($x_2 = 0$) e c) y_2 em função de x_2 e x_3 ($x_1 = 0$).



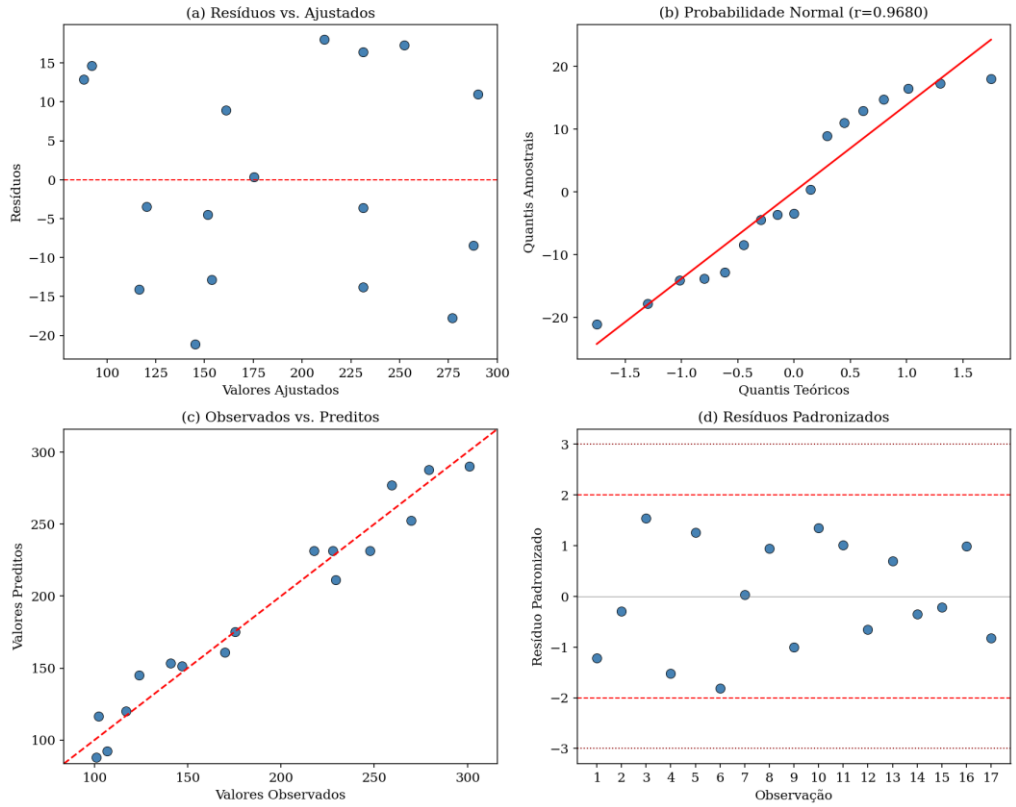
Fonte: Autor (2026).

As superfícies de resposta e curvas de contorno na Figura 32 traduzem visualmente a estrutura do modelo e permitem localizar regiões de maior y_2. Na Figura 32a, observa-se crescimento pronunciado de y_2 em direção a altas temperaturas e altas razões mássicas de ativação, com contornos inclinados que refletem a interação evidenciando que o ganho promovido por x_2 aumenta quando x_1 também é elevado (NETTO *et al.*, 2025; NUNES; GUERREIRO, 2011). Ao mesmo tempo, a concavidade introduzida por x_2^2 é compatível com a redução de eficiência marginal em níveis mais altos de hidróxido de sódio (NaOH). Além disso, a Figura 32b e a Figura 32c mostram desempenho inferior nos extremos composicionais e máximo próximo à região de mistura intermediária. Essa combinação de efeitos reforça a interpretação de que a severidade termoquímica governa o potencial de geração de microporos acessíveis, enquanto a composição $\%LP_{(g)}$:$\%LS_{(g)}$ atua como modulador estrutural de segunda ordem, influenciando bloqueio, diluição e acessibilidade interna em função da fração mineral e da natureza da matéria orgânica carbonizável presente em cada lodo (ALVES *et al.*, 2025; MENDOZA *et al.*, 2021; NUNES; GUERREIRO, 2011).

A validação do modelo de número de iodo (y_2) deve ser interpretada como do rendimento com adequação global do polinômio de 2ª ordem ao domínio experimental, pela ANOVA, falta de ajuste, e conformidade com os pressupostos do ajuste por mínimos quadrados, avaliada pelos diagnósticos de resíduos e influência (MONTGOMERY, 2017; RODRIGUES; IEMMA, 2014).

A avaliação dos valores observados *versus* preditos, na Figura 33, sustenta a capacidade interpretativa do modelo. Os pontos permanecem próximos da reta, sem padrões de curvatura residual que sugeririam forma funcional inadequada (ANTONY, 2023; RODRIGUES; IEMMA, 2014).

Figura 33 – Diagnósticos dos resíduos do modelo de y_2.



Fonte: Autor (2026).

A avaliação dos pressupostos do modelo foi conduzida por testes formais e inspeção gráfica dos resíduos. O teste de Shapiro–Wilk não indicou desvio de normalidade dos resíduos, o teste de Breusch–Pagan sugerindo ausência de heterocedasticidade relevante, e o Durbin–Watson sem evidência de autocorrelação serial importante. Em conjunto, esses resultados indicam que os resíduos se comportam de forma consistente com ruído aleatório, conferindo confiabilidade às conclusões derivadas da ANOVA e dos testes de significância dos coeficientes (HINKELMANN; KEMPTHORNE, 2005).

Na Tabela 35 é avaliada a predição do modelo para os pontos centrais resultando em erro de predição baixo, coerente com o erro quadrático médio do modelo (MONTGOMERY, 2017; RODRIGUES; IEMMA, 2014).

Tabela 35 – Comparação predito versus observado (três pontos centrais) referentes ao número de iodo (y_2).

Ensaio (central)	Observado	Predito	Resíduo (ε = Observado-Predito)	Erro relativo (em %)
LPLS-15	227,76	218,58	9,18	4,03
LPLS-16	247,81	218,58	29,23	11,80
LPLS-17	217,61	218,58	−0,97	−0,44

Fonte: Autor (2026).

O melhor ensaio para rendimento foi o LPLS-08 (y_2 = 301,02 mg $I_2 \cdot g^{-1}$) produzido em 650 °C, 1,70:1 e 80%:20% (%$LP_{(g)}$:%$LS_{(g)}$). Para este ensaio o modelo prevê $y_{2predito}$ = 283,95 mg $I_2 \cdot g^{-1}$ diferença coerente que pode refletir tanto variabilidade experimental inerente à determinação do número de iodo quanto heterogeneidade do precursor, sensibilidade do processo de lavagem e neutralização e flutuações microestruturais que afetam microporosidade acessível, fenômenos recorrentes em matrizes complexas como os lodos empregados neste estudo (ALVES *et al.*, 2025; ANTONY, 2023; MÉNDEZ *et al.*, 2009; NUNES; GUERREIRO, 2011; RODRIGUES; IEMMA, 2014).

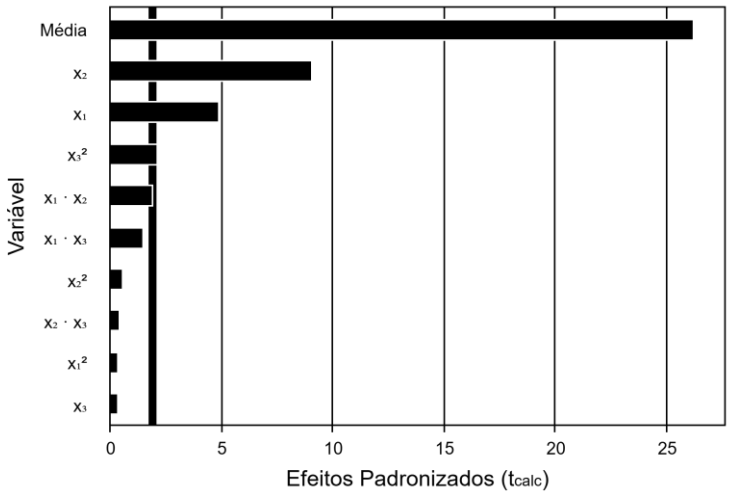
6.5.4 Análise dos efeitos da área superficial específica (S_{BET}, y_3) referentes ao DCCR

A área superficial especifica (S_{BET}, y_3) expressa a fração de superfície acessível ao adsorbato no intervalo de pressões relativas utilizado no ajuste BET (Brunauer-Emmett-Teller) e, em materiais carbonáceos ativados, reflete de forma conjunta o desenvolvimento de porosidade micro e mesoporosa e a abertura de acessos à rede interna (ROUQUEROL *et al.*, 1999; SING *et al.*, 2014a, 2014b; SPENCER *et al.*, 2024). Para os materiais sintetizados neste estudo, a interpretação deve considerar, adicionalmente, que teores elevados de cinzas e a heterogeneidade mineral podem reduzir a área efetiva por diluição de carbono e por bloqueio parcial de poros, embora a tendência de aumento de y_3 com maior severidade térmica e maior intensidade de impregnação/ativação seja recorrente na literatura de carvões ativados e biocarvões (ANUWAR; KHAMARUDDIN, 2020; CARDOSO *et al.*, 2019; ODA *et al.*, 2021; PEDROZA *et al.*, 2023; REIS *et al.*, 2022a; WYSTALSKA; GROSSER, 2024).

O gráfico de Pareto na Figura 34 apresenta as variáveis mais significativas. Em seguida, os dados experimentais foram ajustados a um modelo polinomial completo de segunda ordem, seguido pela reparametrização via *backward elimination* (α = 0,10)

para remover termos não significativos (ANTONY, 2023; HINKELMANN; KEMPTHORNE, 2005; RODRIGUES; IEMMA, 2014).

Figura 34 – Diagrama de Pareto para área superficial específica (S_{BET}, y_3) do DCCR ao nível de 10% de significância.



Fonte: Autor (2026).

A análise estatística dos efeitos principais das variáveis do modelo reparametrizado para S_{BET}, na Tabela 36, indicou seis termos significativos (constante + 4 termos) ao nível de significância de 10% (α = 0,10), resultando em um coeficiente de determinação R^2 = 94,38% e $R^2_{ajustado}$ = 91,90%, indicando um ajuste excelente (CHENG *et al.*, 2014; HINKELMANN; KEMPTHORNE, 2005; SELVAMUTHU; DAS, 2018).

Tabela 36 – Coeficientes de regressão do S_{BET} (y_3) do DCCR.

Nome	Efeito	Erro Padrão	$t_{calculado}$	p-valor
Média	236,42	4,74	49,90	0,0000
x_1	20,81	3,90	5,34	0,0002
x_2	38,41	3,90	9,86	0,0000
x_3^2	-9,77	3,99	-2,45	0,0305
$x_1 \cdot x_2$	10,56	5,09	2,08	0,0601

Fonte: Autor (2026).

A análise dos efeitos principais dos termos significativos evidencia os termos lineares associados à razão mássica (x_2) e a temperatura (x_1) são os de maior magnitude estatística, enquanto a curvatura da mistura (x_3^2) permanece significativa e a interação $x_1 x_2$ aparece como efeito sinérgico ao nível de 10%. Em termos de processo, isso significa que o aumento da razão mássica $NaOH_{(g)}$:$Iodo_{(g)}$ é o principal motor para ampliar a área, que a elevação de temperatura sustenta e intensifica esse desenvolvimento, e que a composição $\%LP_{(g)}$:$\%LS_{(g)}$ modula a resposta de forma não linear, penalizando extremos de mistura (ANUWAR; KHAMARUDDIN, 2020; OZCELIK *et al.*, 2025; PEDROZA *et al.*, 2023; REIS *et al.*, 2022a; SINGH *et al.*, 2021).

O modelo expresso dos efeitos significativos em variáveis codificadas foi $y_3 == 236{,}42 + 20{,}81x^1 + 38{,}41x^2 - 9{,}77x^{32} + 10{,}56x^1x^2$. A interpretação integrada dos coeficientes reforça que a razão mássica apresenta o maior efeito linear positivo, indicando que elevar a razão $NaOH_{(g)}$:$lodo_{(g)}$ é a estratégia mais eficiente para ampliar a área, ao passo que o efeito positivo da temperatura (x_1) confirma que a temperatura favorece a formação e/ou abertura de estruturas acessíveis ao N_2 (PEDROZA *et al.*, 2023; REIS *et al.*, 2022a).

A interação positiva de $x_1 \cdot x_2$ é particularmente relevante, pois descreve uma sinergia operacional do ganho em S_{BET} promovido por aumentar a razão mássica torna-se maior em temperaturas mais elevadas, compatível com a ideia de que a ativação química depende do estado termoquímico da matriz e de sua reestruturação para converter agressividade química em porosidade acessível (MENDOZA *et al.*, 2021; OZCELIK *et al.*, 2025; PEDROZA *et al.*, 2023; REIS *et al.*, 2022a; SHEHA *et al.*, 2013).

O termo negativo x_3^2 indica penalização dos extremos de mistura, com uma região ótima próxima ao centro composicional, o que pode ser interpretado como resultado de um compromisso entre a fração mineral e fibrosa frequentemente associada ao lodo primário e a fração orgânica/biológica do lodo secundário, que tende a carbonizar e reagir de forma distinta (ALVES *et al.*, 2025; MÉNDEZ *et al.*, 2009). Em lodos de indústria de polpa celulósica, esse compromisso composicional é plausível porque cinzas, argilas e sais podem tanto bloquear acessos quanto reduzir a fração de carbono ativo por unidade de massa, enquanto frações orgânicas mais reativas podem favorecer abertura de poros sob ativação, levando a um máximo em misturas intermediárias (ALVES *et al.*, 2025; ANUWAR; KHAMARUDDIN, 2020; DEL'ANTONIO *et al.*, 2025b; MENDOZA *et al.*, 2021; MISHRA *et al.*, 2024; ODA *et al.*, 2021).

A análise de variância (ANOVA) do modelo de regressão para área superficial específica (y_3), na Tabela 37, mostra que o modelo foi significativo (p = 0,000) e que a falta de ajuste não foi significativa ao nível de significância de 10% (α = 0,10) indicando adequação do ajuste no domínio experimental avaliado (CHENG *et al.*, 2014; HINKELMANN; KEMPTHORNE, 2005; RODRIGUES; IEMMA, 2014).

Tabela 37 – ANOVA para o modelo de regressão do S_{BET} (y_3).

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{calculado}$	p-valor
Regressão	28199,59	4	7049,90	34,03	0,0000
Resíduos	2486,30	12	207,19		
Falta de Ajuste	2053,53	10	205,35	0,95	0,6156
Erro Puro	432,77	2	216,39		
Total	30685,89	16			
R^2 =0,9190					

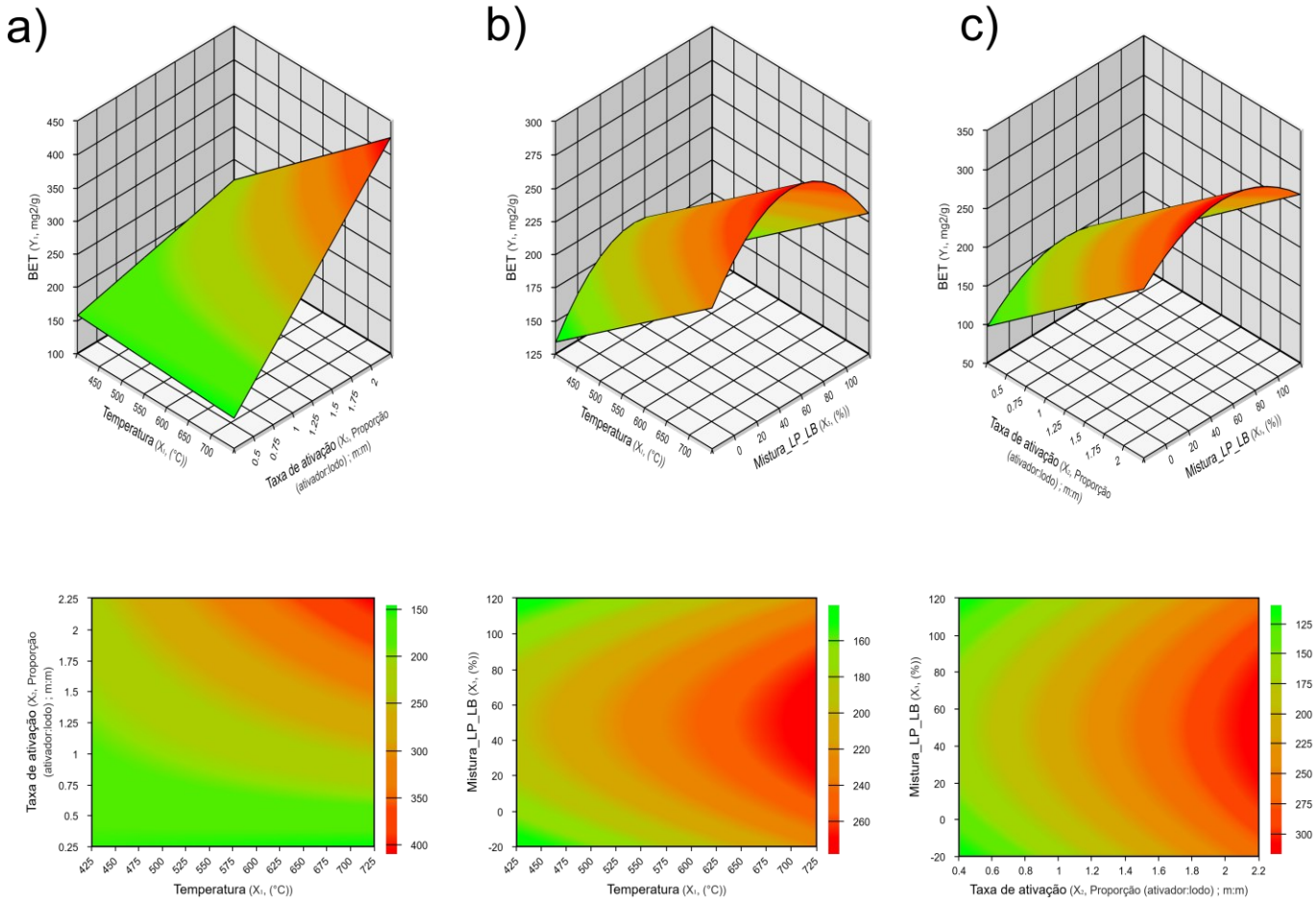
Fonte: Autor (2026).

A validação estatística do modelo é sustentada pela ANOVA e pela falta de ajuste ao nível de 10% de significância. Por conseguinte, o modelo satisfaz os critérios de significância da regressão e ausência de falta de ajuste sendo possível determinar as superfícies juntamente com os contornos representados na Figura 35 (RODRIGUES; IEMMA, 2014).

As superfícies de resposta e curvas de contorno na Figura 35 traduzem essas relações de forma visual e coerente com os sinais dos coeficientes. Na Figura 35a, observa-se crescimento de y_3 em direção a maiores valores simultâneos de temperatura e razão mássica, e os contornos tendem a se inclinar em função da interação entre temperatura (x_1) e razão mássica (x_2), indicando a sensibilidade y_3 ao aumento de x_2 quando x_1 também aumenta. Essa característica é típica de ativação combinada termoquímica, na qual a elevação de temperatura favorece a conversão da intensidade química em porosidade acessível ao adsorbato, elevando a área superficial específica (CASCO *et al.*, 2023; DEL'ANTONIO *et al.*, 2025b; ODA *et al.*, 2021; REIS *et al.*, 2022a).

Nos planos que envolvem mistura, a forma é dominada por x_3^2, de modo que a região de maior y_3 ocorre para composições intermediárias e cai nos extremos 0% e 100% LP. Isso reforça a interpretação de que a mistura atua como modulador estrutural e mineralógico, governando a qualidade textural por unidade de massa e não necessariamente a intensidade da ativação química em si (ALVES *et al.*, 2025; CALISTO *et al.*, 2014; CASCO *et al.*, 2023; MENDOZA *et al.*, 2021).

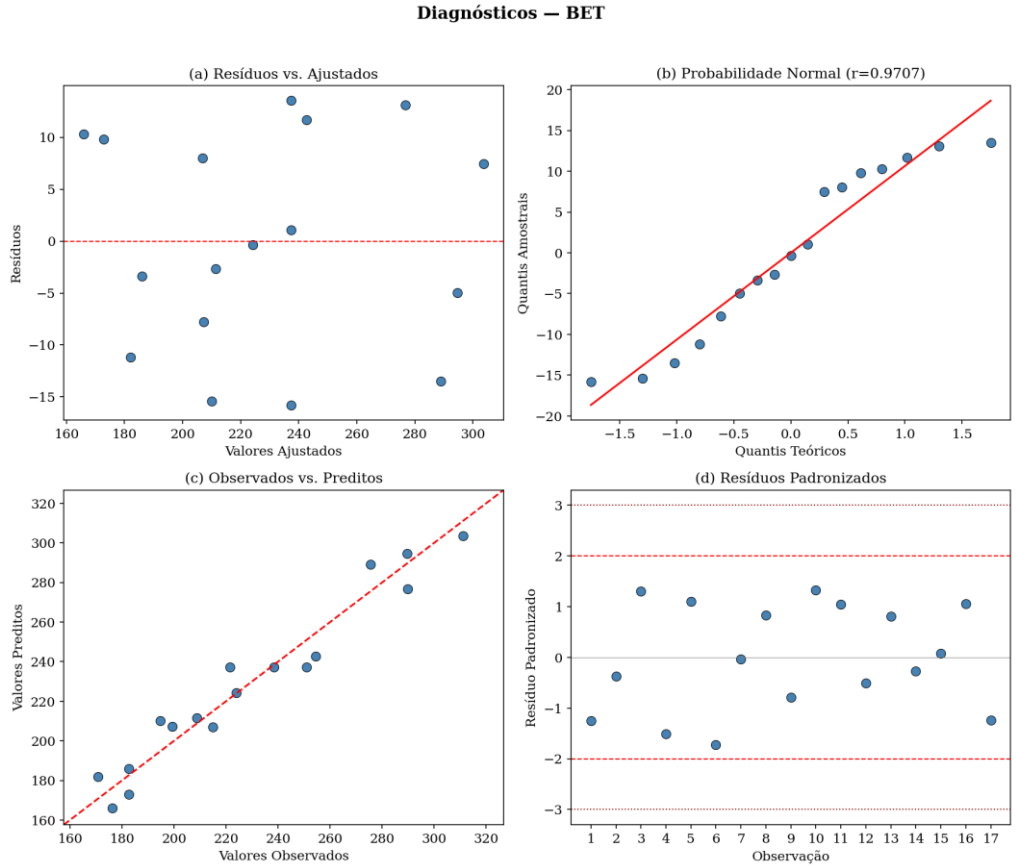
Figura 35 – Superfície e contornos: a) de y_3 em função de x_1 e x_2 ($x_3 = 0$); b) y_3 em função de x_1 e x_3 ($x_2 = 0$) e c) y_3 em função de x_2 e x_3 ($x_1 = 0$).



Fonte: Autor (2026).

A análise de observados *versus* preditos e os diagnósticos de resíduos, na **Erro! Autoreferência de indicador não válida.** indicam adequação inferencial do modelo. Os pontos permanecem próximos da reta, sem padrões de curvatura residual que sugeririam forma funcional inadequada (ANTONY, 2023; RODRIGUES; IEMMA, 2014).

Figura 36 – Diagnósticos dos resíduos do modelo de y_3.



Fonte: Autor (2026).

O teste de Shapiro–Wilk não sugere desvio relevante de normalidade, o teste de Breusch–Pagan, sem evidência de heterocedasticidade, e o Durbin–Watson não apontando autocorrelação serial. Em outras palavras, isso significa que o comportamento residual é compatível com ruído aleatório e que a inferência sobre significância e forma da superfície é defensável nas faixas empregadas (HINKELMANN; KEMPTHORNE, 2005).

Na Tabela 38 é avaliada a predição do modelo para os pontos centrais resultando em erro de predição baixo, coerente com o erro quadrático médio do modelo (MONTGOMERY, 2017; RODRIGUES; IEMMA, 2014).

Tabela 38 – Comparação preditos *versus* observados referentes ao S_{BET} (y_3).

Ensaios	Observado	Predito	Resíduo (ε = Observado-Predito)	Erro relativo (em %)
LPLS-08	311,11	297,93	13,18	4,24
LPLS-15	238,44	236,51	1,94	0,81
LPLS-16	250,92	236,51	14,41	5,74
LPLS-17	221,60	236,51	−14,90	−6,72

Fonte: Autor (2026).

No que se refere à melhor amostra experimental, LPLS-08 (y_3 = 311,11 $m^2 \cdot g^{-1}$) produzido em 650 °C, 1,70:1 ($NaOH_{(g)}$:$lodo_{(g)}$) e 80%:20% (%$LP_{(g)}$:%$LS_{(g)}$). Para este ensaio, o modelo prevê y_3 = 297,93 $m^2 \cdot g^{-1}$. Essa discrepância é tecnicamente plausível em materiais derivados de lodo das indústrias de polpa celulósica (ALVES *et al.*, 2025; CALISTO *et al.*, 2014; CASCO *et al.*, 2023; MÉNDEZ *et al.*, 2009; ODA *et al.*, 2021), em que variações finas na eficiência de impregnação, na etapa de lavagem/neutralização e na heterogeneidade do precursor podem alterar a acessibilidade porosa e, consequentemente, a área superficial específica (ANTONY, 2023; NUNES; GUERREIRO, 2011; RODRIGUES; IEMMA, 2014).

6.5.5 Otimização de LPLS-08 e a lógica da desejabilidade

6.5.5.1 Otimização de rendimento (y_1)

A maximização univariada de rendimento (y_1), estimada a partir do modelo reparametrizado, conduz a uma condição ótima prevista dentro do domínio experimental e, em geral, posicionada nas regiões de borda do espaço de fatores, nas quais o modelo tende a indicar respostas mais elevadas (GEREMIA *et al.*, 2026). Os valores preditos nessa condição superam o desempenho observado para o benchmark LPLS-08, o que é coerente com a tendência de crescimento de y_1 na direção de níveis mais severos de alguns fatores. Ainda assim, a interpretação do ótimo de y_1 deve ser conduzida com cautela por uma razão específica deste estudo.

O rendimento foi calculado na base de massa do carvão impregnado, de modo que y_1 não representa apenas a preservação da fração carbonácea (CORREA-OCHOA *et al.*, 2023; SERAFIN *et al.*, 2024; WANNAPEERA *et al.*, 2012). Essa resposta também incorpora efeitos gravimétricos associados à presença e à transformação de fases inorgânicas do lodo/carvão e do ativador ao longo do processamento, incluindo etapas

subsequentes de neutralização e lavagem (GE *et al.*, 2022; WANG *et al.*, 2021a). Em consequência, o aumento de x_2 pode elevar y_1 por incremento de massa retida no sólido final, sem que isso corresponda necessariamente a maior conservação de carbono (WU *et al.*, 2026). Essa distinção é relevante porque a maximização isolada do rendimento pode induzir a soluções em que a massa final é favorecida, mas a qualidade textural medida por S_{BET} e pelo número de iodo não é maximizada de forma concomitante. É nesse contexto que uma estratégia multiobjetivo se torna mais apropriada, pois permite privilegiar desempenho adsortivo sem perder de vista uma viabilidade mínima de produção (PEREZ *et al.*, 2019).

6.5.5.2 Desejabilidade

A otimização multiobjetivo por desejabilidade seguiu o arcabouço clássico em metodologia de superfície de resposta (RSM) (AMDOUN *et al.*, 2018; VIEGAS *et al.*, 2021), no qual cada resposta (y_1, y_2 e y_3) é convertida em uma função adimensional d_k variando entre 0 e 1, em que 0 representa desempenho inaceitável e 1 representa desempenho plenamente desejável, e a partir dessas desejabilidades individuais é construída uma desejabilidade global (D) por meio de uma combinação do tipo média geométrica (SELVAMUTHU; DAS, 2018; WANG *et al.*, 2012). No procedimento adotado, as respostas texturais y_2 e y_3 foram tratadas como objetivos principais de maximização, pois representam, respectivamente, um intermediário operacional de microporosidade acessível e a área superficial específica. O rendimento y_1 foi utilizado como componente de viabilidade, assumindo papel secundário no processo decisório, de modo a evitar condições que reduzam excessivamente a obtenção de sólido, mas sem permitir que a maximização gravimétrica de y_1 se sobreponha ao objetivo central de maximizar desempenho adsortivo.

A transformação de cada resposta em desejabilidade individual foi feita por uma função crescente, típica para respostas a maximizar, na qual $d(y)$ é igual a 0 quando y é inferior a um limite aceitável (L), cresce de forma controlada entre este limite e o seu patamar superior (U), e assume o valor 1 quando y atinge ou supera U. Nessa formulação, o expoente w regula a forma de crescimento, controlando a velocidade com que d regula a forma de crescimento, controlando a velocidade com que y de 1 à medida que U (MADIĆ; MARINKOVIĆ, 2024; SELVAMUTHU; DAS, 2018). Para o

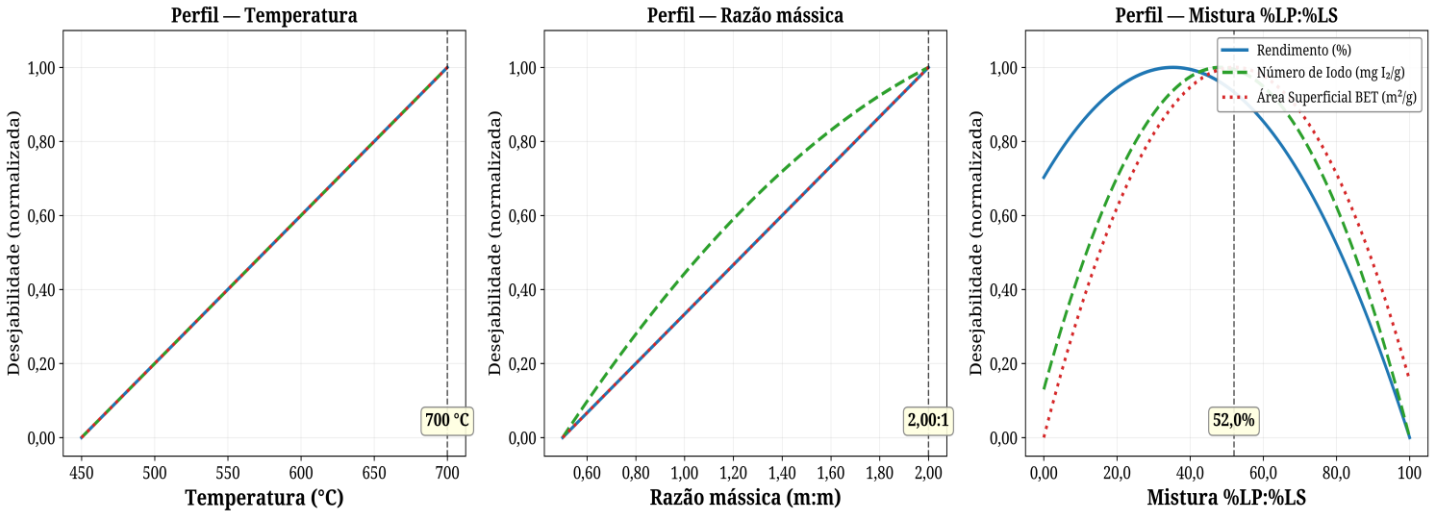
rendimento, adotou-se como limite inferior de aceitabilidade o valor de 72,34%, correspondente à mediana dos rendimentos obtidos no delineamento experimental. Esse critério foi utilizado como referência interna para discriminar condições com retenção de massa insatisfatória daquelas que, ao menos, preservam rendimento em nível intermediário. Assim, valores de y_1 inferiores a 72,34% foram fortemente penalizados na função de desejabilidade, enquanto valores acima desse limiar passaram a ser considerados aceitáveis. A adoção da mediana, e não do valor máximo observado, reflete a opção de tratar o rendimento como uma restrição de viabilidade do processo, e não como a resposta prioritária da otimização, preservando o balanço com as propriedades texturais do adsorvente.

A desejabilidade global foi então obtida por média geométrica ponderada, em que cada desejabilidade individual é elevada a um peso r_k antes da agregação (TIBEBU *et al.*, 2025). Como o objetivo central do estudo foi priorizar S_{BET} e número de iodo, foram atribuídos pesos maiores às desejabilidades associadas a y_2 e y_3 do que à desejabilidade de y_1, o que formaliza matematicamente a preferência por desempenho adsortivo e trata o rendimento como restrição e critério secundário de aceitabilidade (ODA *et al.*, 2021; PATRA *et al.*, 2021; PAZ *et al.*, 2023; ROY *et al.*, 2022). Neste sentido, isso equivale a afirmar que se atribuiu maior relevância às respostas texturais, enquanto o rendimento foi mantido como critério de viabilidade mínima e de menor peso, assegurando que o ótimo multiobjetivo privilegiasse as propriedades texturais sem comprometer a obtenção do sólido em nível operacionalmente aceitável (SELVAMUTHU; DAS, 2018).

Uma limitação importante do procedimento implementado é que a desejabilidade individual foi truncada em 1 quando a resposta ultrapassa o patamar superior definido a partir do máximo observado (EL GAZAR *et al.*, 2025). Consequentemente, qualquer região do domínio em que as predições excedam simultaneamente esses máximos leva a uma saturação das desejabilidades individuais e, por extensão, a um platô de D próximo de 1. Esse comportamento não deve ser interpretado como validação experimental de desempenho máximo, mas como evidência de que, sob a regra de normalização adotada, a região já atingiu o patamar considerado excelente (NODEHI *et al.*, 2024). Assim, a presença de $D = 1$ deve ser registrada como saturação do critério de normalização e não como confirmação empírica, o que reforça a

necessidade de ensaios confirmatórios no ponto ótimo multiobjetivo e em sua vizinhança, conforme recomendado em aplicações de RSM com desejabilidade (NODEHI *et al.*, 2024; SELVAMUTHU; DAS, 2018). A Figura 37 apresenta o perfil de desejabilidade e as respostas previstas no ótimo multiobjetivo, explicitando que a região de platô decorre do truncamento das desejabilidades individuais em 1 acima do patamar de referência.

Figura 37 – Perfil de desejabilidade da amostra LPLS-08.



Fonte: Autor (2026).

6.6 Síntese integrativa da Etapa 2

A triagem e a otimização mostraram que o desempenho do carvão ativado foi controlado principalmente pela temperatura, pela razão $NaOH_{(g)}$:$Iodo_{(g)}$ e pela mistura $\%LP_{(g)}$:$\%LS_{(g)}$. A condição otimizada que originou a amostra LPLS-08 apresentou a melhor combinação entre rendimento, número de iodo e área superficial específica. Por isso, essa amostra foi selecionada para a caracterização aprofundada e os ensaios de adsorção.

6.7 Etapa 3: Caracterização do carvão ativado

6.7.1 Carvão ativado gerado pelo PB do LP

6.7.1.1 Análise imediata dos carvões ativados de lodo primário

A Tabela 39 apresenta os resultados da análise imediata do carvão sem ativação produzido a partir do lodo primário (LPC_#1), seguido de lavagem até pH 7 e secagem. Esses resultados permitem discutir a assinatura proximal do material e sua coerência com a literatura, considerando que o carvão produzido do lodo primário tende a apresentar comportamento distinto do carvão provindo do lodo secundário quanto à fração mineral e à evolução durante o tratamento térmico (CALISTO *et al.*, 2014; CASCO *et al.*, 2023).

Tabela 39 – Análise imediata do carvão sem ativação de lodo primário (LPC_#1).

Material	Umidade (%)	Voláteis (%)	Cinzas (%)	Carbono fixo (%)	Referência
LPC_#1	1,75±0,15	35,96±2,25	31,18±2,30	31,11±0,31	Este trabalho
Biocarvão de lodo primário	2,3	35,39	47,06	17,55	Calisto *et al.* (2014)
Hidrocarvão de lodo primário	–	35,1	36,5	28,4	Casco *et al.* (2023)
Biocarvão de lodo de esgoto doméstico	2,2±0,0	11,4±0,3	74,5±0,6	12,0±0,7	Souza *et al.* (2021)

No LPC_#1 obtido neste estudo, observou-se baixa umidade (1,75±0,15%), acompanhada por teor de voláteis de 35,96±2,25%, cinzas de 31,18±2,30% e carbono fixo de 31,11±0,31%. O baixo teor de umidade é compatível com a remoção de água livre promovida pela pirólise e pela secagem subsequente, enquanto o balanço entre voláteis, cinzas e carbono fixo indica um material com fração orgânica ainda relevante, porém com elevada concentração de componentes inorgânicos retidos no sólido, padrão frequentemente reportado para lodos e seus derivados carbonáceos nos quais a fração mineral permanece no resíduo sólido e tende a se concentrar relativamente à medida que os compostos orgânicos são convertidos (CASCO *et al.*, 2023; SOUZA *et al.*, 2021; TARELHO *et al.*, 2020).

A fração de voláteis do carvão deste trabalho (≈36%) é semelhante à reportada no estudo de Calisto *et al.* (2014) para biocarvão de lodo primário (35,39%). Em contraste, o teor de cinzas obtido (≈31%) é expressivamente inferior ao valor reportado

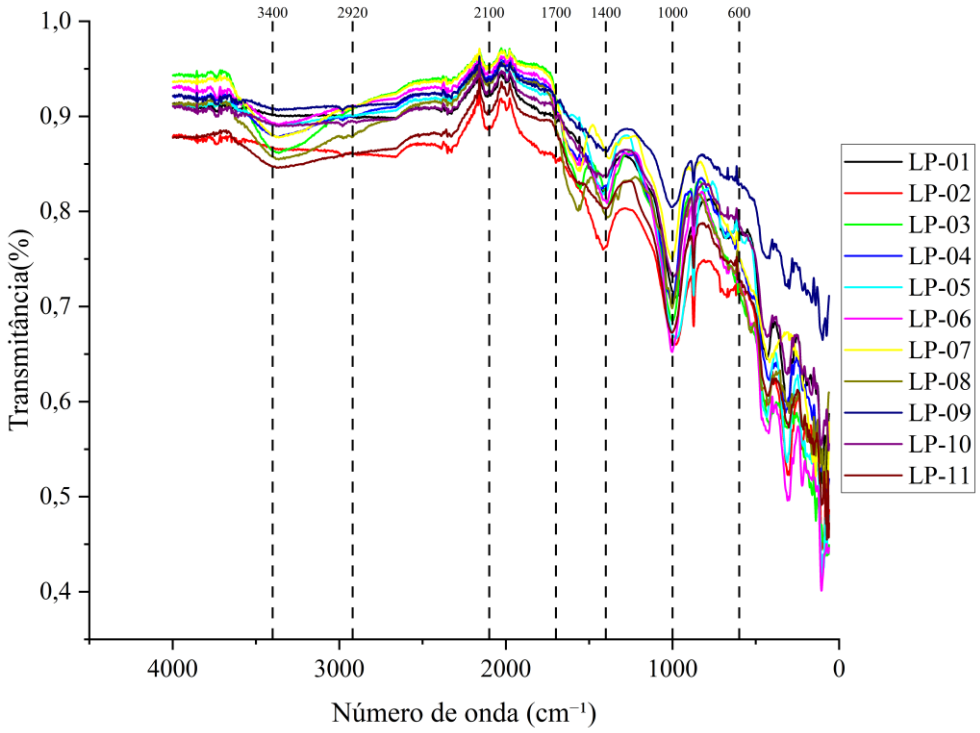
por esses autores (≈47%), o que evidencia a forte influência da composição do lodo, especialmente da carga mineral e dos insumos associados ao processo industrial, além das condições de conversão e do eventual pós-tratamento do material (CALISTO *et al.*, 2014; TARELHO *et al.*, 2020). No caso de Casco *et al.* (2023), ao avaliarem lodo primário de uma fábrica de polpa celulósica no Uruguai submetido à carbonização hidrotermal (HTC), observa-se tendência convergente com a rota pirolítica, os voláteis caem de 66,8 para 35,1% e o carbono fixo aumenta de 12,3 para 28,4%, enquanto as cinzas sobem de 20,9 para 36,5% (CASCO *et al.*, 2023). Assim, mesmo com mecanismos distintos entre HTC e pirólise, os dados sustentam que a fração inorgânica é predominantemente retida no sólido e ganha relevância relativa à medida que a fração orgânica é convertida em compostos voláteis, gases não condensáveis e frações condensáveis liberadas durante o tratamento térmico, influenciando diretamente a análise imediata e suas propriedades finais (NHUCHHEN; ABDUL SALAM, 2012).

Por fim, em Souza *et al.* (2021), o biocarvão de lodo de esgoto a 450 °C apresentou cinzas muito elevadas (≈74,5%), com voláteis baixos (≈11,4%) e carbono fixo (≈12%), evidenciando uma análise imediata distinta da observada na Tabela 39. Em conjunto, essas comparações reforçam que a análise imediata varia amplamente com a matriz empregada (industrial vs. esgoto), o pré/pós-tratamento e a rota de conversão, sendo as cinzas um parâmetro-chave tanto para o comportamento térmico quanto para o potencial de uso energético e ambiental (CASCO *et al.*, 2023; SOUZA *et al.*, 2021; TARELHO *et al.*, 2020).

6.7.1.2 Espectroscopia no infravermelho (FTIR) dos carvões ativados de lodo primário

Os espectros de FTIR das amostras de carvão ativado de lodo primário (LP-01 a LP-11) são apresentados na Figura 38. A inspeção comparativa revela perfis globais muito semelhantes entre as amostras, sugerindo química superficial média análoga, embora com variações na intensidade relativa de bandas específicas, coerentes com a sensibilidade dos grupos funcionais às condições de ativação e à composição mineral do precursor (CALISTO *et al.*, 2014; JARIA *et al.*, 2017; MÉNDEZ *et al.*, 2009).

Figura 38 – Espectros FTIR das amostras (LP-01 a LP-11) obtidas pelo PB.



Fonte: Autor (2026).

A banda larga na região de 3400 cm^{-1} (com contribuição adicional em torno de 3650 cm^{-1}) é atribuída ao estiramento O–H, indicando a presença de hidroxilas superficiais (fenólicas/alcoólicas) e/ou água fisicamente adsorvida, fenômeno recorrente em carvões obtidos de resíduos, biomassas e reportado para materiais derivados de lodo de indústria integrada de polpa celulósica/papel e para carvões ativados produzidos por rotas termoquímicas diversas (BEGUM *et al.*, 2023; JARIA *et al.*, 2017; MÉNDEZ *et al.*, 2009). A persistência dessa banda nas amostras LP sugere que, mesmo após ativação alcalina e tratamentos subsequentes, permanece uma fração funcionalizada por oxigênio na superfície, aspecto compatível com a relevância de grupos oxigenados em materiais carbonáceos aplicados em processos de adsorção (JARIA *et al.*, 2017; BEGUM *et al.*, 2023).

Na região de ≈2920 cm^{-1}, observa-se a banda característica de estiramento C–H alifático (grupos $–CH_2/–CH_3$), indicando retenção parcial de fragmentos alifáticos/residuais no sólido carbonáceo, como também descrito para resíduos lignocelulósicos e lodos industriais antes e após tratamentos térmicos (BEGUM *et al.*, 2023; MÉNDEZ *et al.*, 2009; TANYKOVA *et al.*, 2021). A relação qualitativa entre a intensidade relativa das bandas alifáticas (≈2950–2850 cm^{-1}) e aromáticas (≈1600 cm^{-1}) é frequentemente utilizada como indicativo de mudanças estruturais no material

orgânico (aromatização e preservação de cadeias alifáticas), ainda que, no presente caso, tal leitura deva ser feita em conjunto com a contribuição de cinzas (JARIA *et al.*, 2017; MÉNDEZ *et al.*, 2009; TANYKOVA *et al.*, 2021).

Entre ≈1600 e 1700 cm^{-1}, identifica-se um conjunto de bandas associado, principalmente, ao estiramento C=C aromático (≈1600 cm^{-1}), refletindo a presença de estruturas aromáticas conjugadas no carbono, e ao estiramento C=O (≈1700 cm^{-1}), compatível com grupos carbonílicos/quinonas/lactonas/carboxílicos em carbonos oxidativamente funcionalizados ou derivados de precursores ricos em oxigênio (BEGUM *et al.*, 2023; CALISTO *et al.*, 2014; TANYKOVA *et al.*, 2021). Esse padrão é consistente com a transformação termoquímica nos quais a pirólise/ativação promove reorganização do esqueleto carbonáceo para domínios mais aromáticos, ao mesmo tempo em que parte da funcionalização oxigenada pode persistir (ou ser reintroduzida por oxidação superficial/etapas de lavagem), modulando a intensidade das bandas em ≈1700 e ≈1100–1000 cm^{-1} (CALISTO *et al.*, 2014; TANYKOVA *et al.*, 2021).

Na região de ≈1400 cm^{-1}, além de deformações C–H (*bending*), é necessário considerar a contribuição mineral típica de lodos de fábrica integrada de papel/celulose, em especial a assinatura de carbonatos ($CaCO_3$), cuja presença é amplamente descrita para resíduos com carga de “revestimentos minerais e se manifesta por uma banda ampla em torno de ≈1400–1450 cm^{-1} em conjugação com banda próxima de ≈870–850 cm^{-1} (JARIA *et al.*, 2017; MÉNDEZ *et al.*, 2009). Essa sobreposição é particularmente relevante para o biocarvão do lodo primário desta fábrica de polpa celulósica, nos quais o inorgânico tende a concentrar-se no sólido após o tratamento térmico, podendo dominar a região *fingerprint* e influenciar a interpretação puramente orgânica do espectro (CALISTO *et al.*, 2014; MÉNDEZ *et al.*, 2009).

A faixa entre ≈1200 e 1000 cm^{-1} (com destaque em ≈1100 cm^{-1}) apresenta absorções intensas associadas a estiramentos C–O (fenóis, éteres, álcoois) e contribuições inorgânicas (vibrações Si–O em silicatos/argilas), o que é coerente com a presença de fração oxigenada superficial nos carvões e a herança mineral do precursor (MÉNDEZ *et al.*, 2009).

Por fim, as bandas em torno de ≈800 cm^{-1} podem ser atribuídas a deformações fora do plano C–H aromático (*out-of-plane*), indicativas de anéis aromáticos substituídos, enquanto a região de ≈600 cm^{-1} tende a capturar vibrações associadas a componentes inorgânicos (Si–O) e modos de baixa frequência em materiais com elevada fração mineral (BEGUM *et al.*, 2023; JARIA *et al.*, 2017). A Tabela 40 sintetiza as principais bandas observadas nos espectros FTIR das amostras LP-01 a LP-11 e suas atribuições funcionais, conforme interpretação consolidada na literatura.

Tabela 40 – Principais bandas FTIR e atribuições dos carvões ativados de lodo primário (LP-01 a LP-11).

Região (cm^{-1})	Atribuição principal	Interpretação no carvão ativado de lodo primário
3650–3400	O–H (hidroxilas/água adsorvida)	Hidroxilas superficiais e/ou água adsorvida em superfície carbonácea funcionalizada
2950–2850	C–H alifático (–CH_2/–CH_3)	Resíduos alifáticos/fragmentos orgânicos remanescentes; indicador qualitativo de alifaticidade relativa
≈1700	C=O (carbonílicos/quinonas/lactonas/carboxílicos)	Funcionalização oxigenada (carbonílicos conjugados) em material carbonáceo derivado de lodo de polpa celulósica
≈1600	C=C aromático	Estruturas aromáticas conjugadas (núcleo carbonáceo mais aromatizado)
1470–1400	C–H (*bending*)	Possível sobreposição orgânico–inorgânico; carbonatos são comuns em carvão de lodos de papel/celulose
1200–1000	C–O / C–O–C e/ou Si–O	Grupos oxigenados (fenóis/éteres/álcoois) e contribuição mineral (silicatos/argilas), sensível às condições de ativação
875–850	CO_3^{2-} (≈870–850) e/ou C–H aromático (*out-of-plane*)	Carbonatos (quando em conjunto com ~1400) e assinatura aromática substituída
650–450	Minerais (Si–O) / baixa frequência	Região dominada por contribuição inorgânica em materiais com fração mineral elevada

Fonte: Adaptados de Begum *et al.* (2023), Tanykova *et al.* (2021), Jaria *et al.* (2017), Calisto *et al.* (2014) e Méndez *et al.* (2009).

6.7.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM) dos carvões ativados de lodo primário

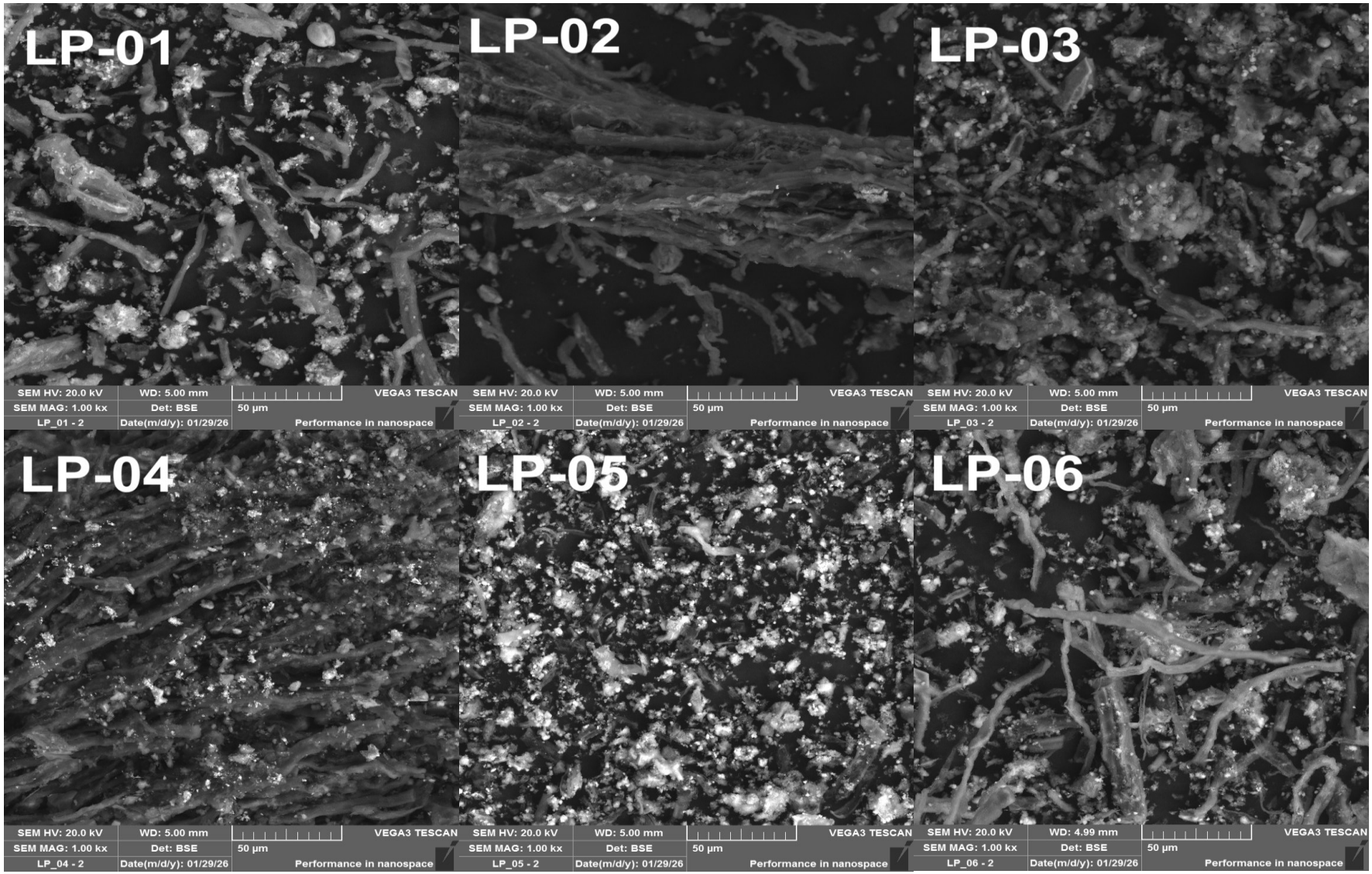
A análise morfológica dos carvões ativados derivados de lodo secundário por microscopia eletrônica de varredura (SEM) apresentada na Figura 39 revelou diferenças estruturais distintas entre as amostras. Nas micrografias, observa-se um material particulado/agregado, com fragmentos irregulares e superfície rugosa, contendo microdomínios de alto contraste regiões mais claras em BSE (*backscattered electron sensor*), compatíveis com inclusões minerais dispersas na matriz carbonácea, padrão semelhante para carvões derivados de lodos de papel/polpa celulósica devido à retenção e concentração de frações inorgânicas após tratamentos termoquímicos (CASCO *et al.*, 2023; ODA *et al.*, 2021).

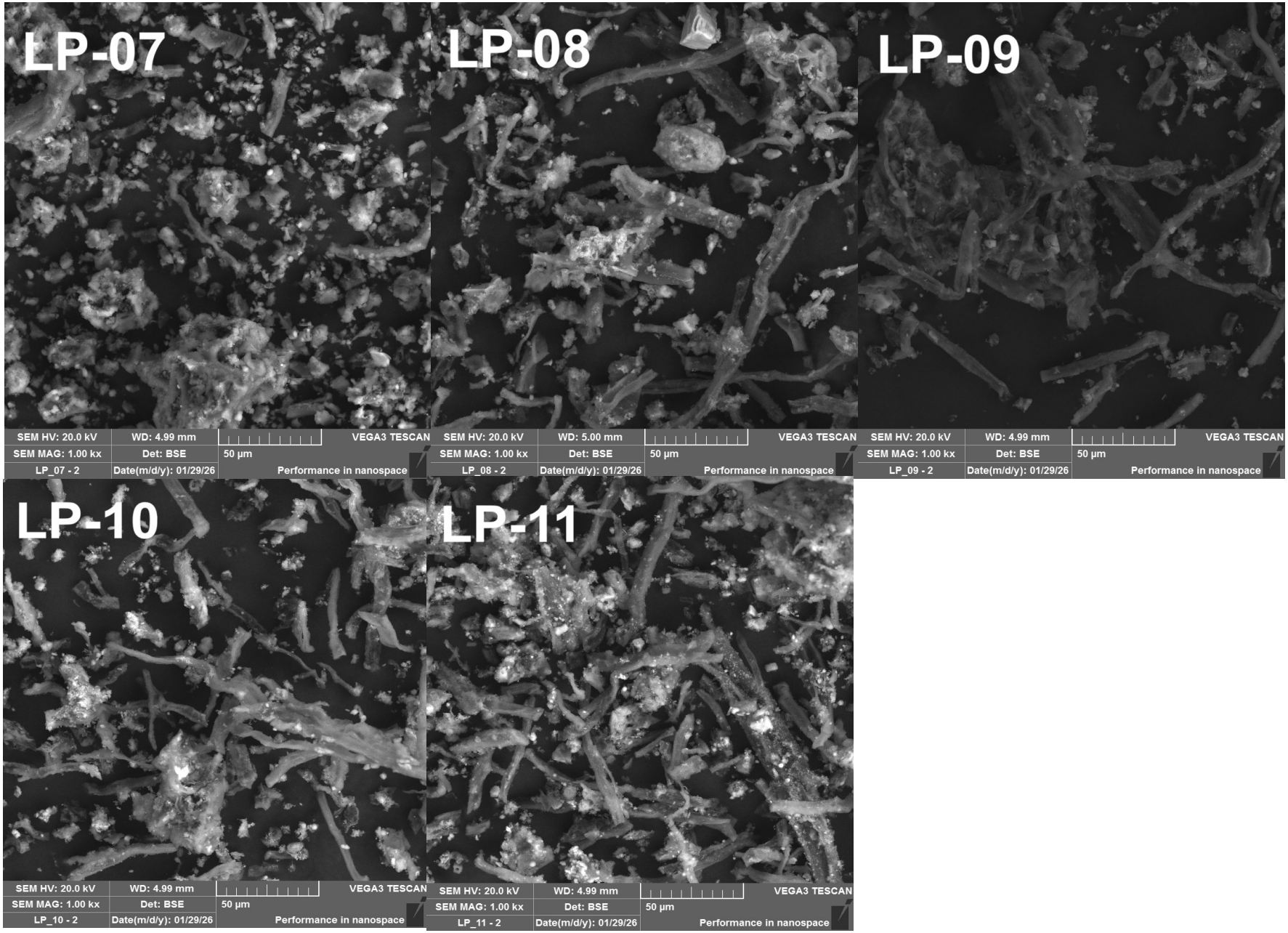
Comparativamente entre amostras, aquelas com estrutura mais aberta e porosa, maior rugosidade e presença de cavidades, como LP-08, LP-09 e LP-11 (Figura 39), tendem a apresentar menor incidência relativa de domínios claros concentrados e um aspecto mais contínuo da fase carbonácea, o que é coerente com seus maiores teores de carbono por EDS e menor soma de inorgânicos (CASCO *et al.*, 2023).

Em contraste, amostras com morfologia mais compacta e menos desenvolvida, com maior frequência de partículas claras e regiões de alto contraste dispersas, como LP-02, LP-03 e LP-05 (Figura 39), sugerem contribuição mineral mais expressiva na superfície analisada. Essa leitura é consistente com o caráter *outlier* de LP-02, enriquecida em Si e Al, e com a elevação da fração inorgânica em LP-05 em relação ao grupo de maior teor de carbono (CALISTO *et al.*, 2014).

As amostras LP-01, LP-04, LP-06 e LP-07 exibem morfologia rugosa e heterogênea com inclusões minerais pontuais, sem o extremo enriquecimento mineral observado em LP-02 e sem a porosidade mais pronunciada observada em LP-08, LP-09 e LP-11, reforçando que as combinações de fatores do delineamento podem produzir microestruturas distintas mesmo a partir do mesmo precursor (CASCO *et al.*, 2023; REIS *et al.*, 2022a).

Figura 39 – Micrografias SEM-BSE das amostras de carvão ativado obtidas conforme o delineamento Plackett-Burman (LP-01 a LP-11). Condições de aquisição: tensão de aceleração de 20,0 kV, distância de trabalho de 5,0 mm, ampliação de 1000x, barra de escala de 50 µm, detector BSE.





Fonte: Autor (2026).

6.7.1.4 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) dos carvões ativados de lodo primário

A Tabela 41 apresenta os resultados da análise elementar das amostras de carvão efetuada por meio de uma microssonda associada ao Espectrômetro de Dispersão de Energia.

Tabela 41 – Composição elementar das amostras de carvão ativado de lodo primário (LP-01 a LP-11) obtidos pelo delineamento Plackett-Burman.

Amostra	C (%)	O (%)	Na (%)	Al (%)	Si (%)	Ca (%)	Fe (%)	Cl (%)	Ti (%)	Mg (%)
LP-01	84,04	13,45	0,63	0,42	0,56	0,64	0,17	0,05	0	0,02
LP-02	45,17	39,3	2,22	3,74	6,62	0,79	1,55	0	0	0,6
LP-03	80,89	15,96	1,19	0,32	0,7	0,55	0,15	0,24	0	0
LP-04	83,99	13,42	0,55	0,38	0,74	0,58	0,17	0,15	0	0
LP-05	74,49	19,76	1,68	0,71	1,38	1,19	0,32	0,4	0,06	0
LP-06	81,27	15,69	0,64	0,56	0,72	0,79	0,23	0,08	0,03	0
LP-07	82,81	14,58	0,86	0,35	0,64	0,34	0,14	0,25	0,01	0
LP-08	85,18	12,45	0,69	0,34	0,47	0,51	0,15	0,2	0,01	0
LP-09	85,02	11,88	0,74	0,41	0,8	0,66	0,27	0,19	0,02	0
LP-10	79,68	14,04	1,18	0,88	1,43	1,78	0,62	0,32	0,07	0
LP-11	83,98	12,73	0,88	0,49	0,88	0,62	0,21	0,18	0,03	0

Fonte: Autor (2026).

O EDS indica que a superfície das amostras é dominada por carbono e oxigênio, com presença recorrente de Na, Si, Al, Ca e Fe e traços de Cl, Ti e Mg (Tabela 47), o que é consistente com carvões de lodo primário nos quais a fração mineral permanece no sólido após conversão termoquímica/ativação (CALISTO *et al.*, 2014; CASCO *et al.*, 2023; REIS *et al.*, 2022a). Em termos de amplitude, o teor de carbono variou de 45,17–85,18% enquanto o teor de oxigênio variou de 11,88–39,30%, evidenciando que, embora a maioria das amostras apresente matriz superficial marcadamente carbonácea, há pontos/regiões com enriquecimento mineral/oxigenado que alteram substancialmente a leitura local (CALISTO *et al.*, 2014; CASCO *et al.*, 2023; WANG *et al.*, 2021b).

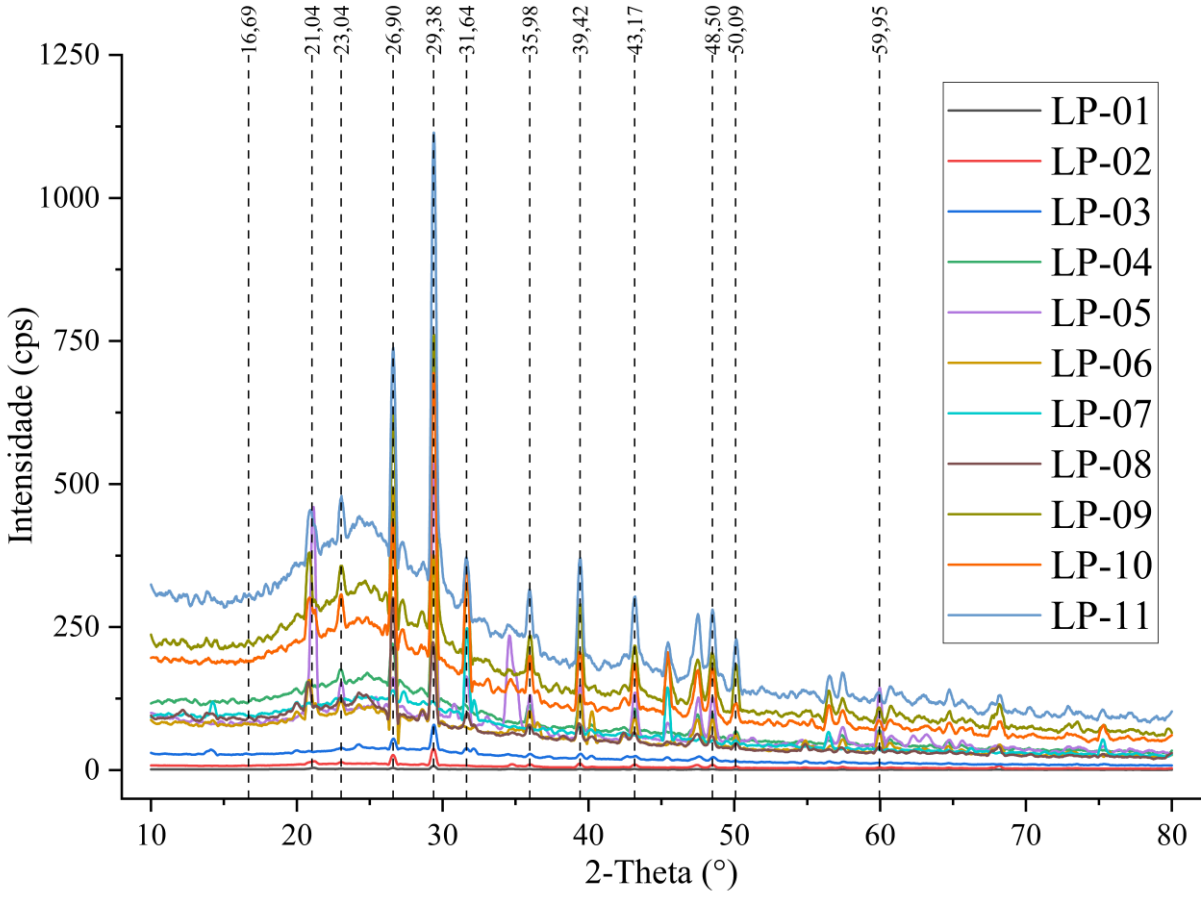
A amostra LP-02 é um *outlier* nítido, com teor de carbono muito inferior (45,17%), e teor de oxigênio elevado (39,30%) e a maior $\Sigma inorgânico = Na + Al + Si + Ca + Fe + Cl + Ti + Mg$ (15,52%), dominada por Si (6,62%) e Al (3,74%), o que é compatível com leitura em micro-região enriquecida em aluminosilicatos/argilas e reforça o caráter local do EDS em materiais de lodo (ALVES *et al.*, 2025). Essa tendência é consistente com o entendimento de que os biocarvões derivados de lodos de polpa celulósica retêm componentes minerais no sólido (silicatos/aluminosilicatos e fases de cálcio), os quais persistem após a conversão termoquímica e se

manifestam tanto na microestrutura (SEM) quanto no EDS (CASCO *et al.*, 2023). Além de LP-02, destacam-se LP-10 (Σinorgânicos = 6,28%) e LP-05 (Σinorgânicos = 5,74%) como amostras com contribuição mineral relativamente maior, enquanto LP-08 (Σinorgânicos = 2,37%) e LP-01 (Σinorgânicos = 2,49%) representam superfícies com teores maiores de carbono, sendo coerente com a literatura ao indicar que a variabilidade mineral é esperada devido às condições de ativação, o tipo de reagente químico empregado, temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência de pirólise (CALISTO *et al.*, 2014; CASCO *et al.*, 2023).

6.7.1.5 Difração de raios X (XRD) dos carvões ativados de lodo primário

A análise dos difratogramas de raios X das amostras é apresentada na Figura 40, revelaram picos característicos em ângulos 2θ específicos, permitindo a identificação de fases cristalinas e a estimativa do índice de cristalinidade (CrI).

Figura 40 – Difratogramas de raios X dos carvões ativados de lodo primário (LP-01 a LP-11) obtidos pelo delineamento Plackett-Burman.



Fonte: Autor (2026).

Os difratogramas sobrepostos e normalizados evidenciam uma banda larga e difusa na região aproximada de 20–30° (2θ), característica de materiais carbonáceos predominantemente amorfos, com domínios grafíticos incipientes, típica de carvões ativados (ABDULSALAM *et al.*, 2023; HAILE *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2022a). Sobre essa banda amorfa, observa-se uma série de picos agudos com intensidades variáveis entre amostras, indicando que parte da assinatura de fases minerais cristalinas do precursor foi preservada ou se tornou mais evidente após a conversão termoquímica (CALISTO *et al.*, 2014; PÖYKIÖ *et al.*, 2018; SIMÃO *et al.*, 2018). A posição mais recorrente e intensa no conjunto é o pico em 2θ ≈ 29,4°, atribuído à calcita ($CaCO_3$), plano (104), mineral amplamente associado ao uso de carbonato de cálcio como carga mineral (*filler*) no processo papeleiro e comumente observado em lodos primários Kraft e seus derivados (JELE *et al.*, 2022; PÖYKIÖ *et al.*, 2018; SIMÃO *et al.*, 2018).

Na região de 2θ ≈ 26,6°, identifica-se contribuição importante associada ao plano (002) de carbono desordenado (halo/pico largo), frequentemente utilizado como indicativo de empilhamento grafeno turbostrático e/ou domínios grafíticos incipientes em materiais carbonáceos ativados; nessa mesma região, também podem ocorrer reflexões de quartzo (SiO_2), de modo que a interpretação deve considerar sobreposição carbono–mineral, especialmente em matrizes com Si/Al elevados (ABDULSALAM *et al.*, 2023; LIU *et al.*, 2022a; PÖYKIÖ *et al.*, 2018). Em algumas amostras, observa-se ainda uma contribuição em torno de 2θ ≈ 43,2°, compatível com o plano (100) de carbono grafítico, sugerindo formação parcial de arranjos mais ordenados durante a pirólise/ativação (ABDULSALAM *et al.*, 2023).

Além disso, há indícios de celulose residual em picos característicos na região de celulose e minerais, com destaque para a atribuição de celulose Iβ (004) em 2θ ≈ 34,6° em amostras específicas, o que sugere preservação parcial de domínios cristalinos de fibras ou contribuição de reflexos celulósicos remanescentes, aspecto coerente com a literatura que reporta alta cristalinidade do lodo primário bruto e persistência de picos celulósicos quando a severidade do tratamento não é suficiente para completa amorfização (ALVES *et al.*, 2025; MENDOZA *et al.*, 2021; PÖYKIÖ *et al.*, 2018). A Tabela 42 consolida as reflexões mais diagnósticas identificadas no

conjunto, destacando a coexistência de matriz carbonácea amorfa com fases minerais cristalinas, além de indícios localizados de celulose residual e grafitização incipiente.

Tabela 42 – Principais picos de difração (2θ), fases cristalinas atribuídas e ocorrência nas amostras LP-01 a LP-11.

Pico (2θ, °)	Fase atribuída	Ocorrência nas amostras	Interpretação para o carvão ativado
≈29,40	Calcita ($CaCO_3$)	LP-01, LP-02, LP-03, LP-04, LP-05, LP-06, LP-08, LP-09, LP-10, LP-11	Persistência mineral; contribui para cinzas e pode dominar a região 20–35°
≈26,60	Carbono desordenado (turbostrático) e possível sobreposição com SiO_2	LP-01, LP-02, LP-03, LP-04, LP-06, LP-07, LP-08, LP-09, LP-10, LP11	Halo do carbono amorfo; em matrizes ricas em Si pode haver interferência mineral
≈43,20	Carbono grafítico incipiente	LP-01, LP-02, LP-04, LP-11	Indício de ordenamento parcial; típico de ativação/temperatura elevada
≈34,60	Celulose Iβ residual	LP-01, LP-05	Preservação local de domínios celulósicos ou contribuição celulósica remanescente
≈60,00	Quartzo (SiO_2)	LP-05	Silicato cristalino; típico de contaminação/areia/cargas minerais no lodo (material precursor do carvão)

Fonte: Adaptado de Simão *et al.* (2018), Pöykiö *et al.* (2018), Abdulsalam *et al.* (2023) e Liu *et al.* (2022).

A predominância de calcita no XRD é consistente com a presença de Ca detectada por EDS em várias amostras e com a natureza do lodo primário de papel/celulose, frequentemente enriquecido por carbonato de cálcio usado como carga mineral (CALISTO *et al.*, 2014; DU *et al.*, 2020; SIMÃO *et al.*, 2018; SOUZA *et al.*, 2019).

Do mesmo modo, a ocorrência pontual de quartzo em LP-05 e a possibilidade de sobreposição SiO_2/carbono em ≈26,6° devem ser interpretadas à luz da variabilidade de Si e Al por SEM-EDS, que pode refletir aluminosilicatos ou partículas minerais localizadas, com visibilidade no XRD dependendo do teor cristalino e do limite de detecção, geralmente na ordem de 1–2% para fases cristalinas (PARK *et al.*, 2010; PÖYKIÖ *et al.*, 2018; SOUZA *et al.*, 2019).

Finalmente, os indícios de carbono grafítico incipiente em ≈43° (LP-01, LP-02, LP-04, LP-11) são compatíveis com relatos de que pirólise em temperaturas elevadas e ativação química podem favorecer reorganização aromática e formação de domínios grafíticos desordenados, preservando, porém, um caráter majoritariamente amorfo essencial para função adsortiva (ABDULSALAM *et al.*, 2023; HAILE *et al.*, 2021; MENDOZA *et al.*, 2021). A Tabela 43 sistematiza os valores de índice de cristalinidade

(CrI) e evidencia o agrupamento em faixas na região de celulose/carbono (JELE *et al.*, 2022; MENDOZA *et al.*, 2021; PÖYKIÖ *et al.*, 2018).

Tabela 43 – Índice de cristalinidade (CrI) das amostras de carvão ativado LP-01 a LP-11.

Amostras	$2\theta_{200}$ (°)	I_{200} (cps)	$2\theta_{am}$ (°)	I_{am} (cps)	CrI (%)
LP-01	21,15	297,55	17,06	85,30	71,33
LP-02	21,18	218,64	17,01	97,78	55,28
LP-03	24,23	198,13	17,06	115,76	41,57
LP-04	23,04	220,61	17,33	140,75	36,20
LP-05	21,13	569,48	17,62	74,78	86,87
LP-06	20,85	263,48	17,44	100,04	62,03
LP-07	24,17	188,64	17,08	130,95	30,58
LP-08	20,80	280,72	17,07	131,74	53,07
LP-09	20,83	228,89	17,02	113,00	50,63
LP-10	20,82	216,24	17,03	122,07	43,55
LP-11	23,05	195,94	17,03	109,37	44,18

Fonte: Autor (2026).

No conjunto LP-01 a LP-11, os valores de CrI variaram de 30,58% (LP-07) a 86,87% (LP-05), com média 52,30±12,20%, revelando que as condições do delineamento Plackett–Burman produziram materiais com diferentes níveis de ordenamento aparente na região de celulose/carbono, ainda que a matriz global permaneça dominada pela banda amorfa (ABDULSALAM *et al.*, 2023; JELE *et al.*, 2022; LIU *et al.*, 2022a).

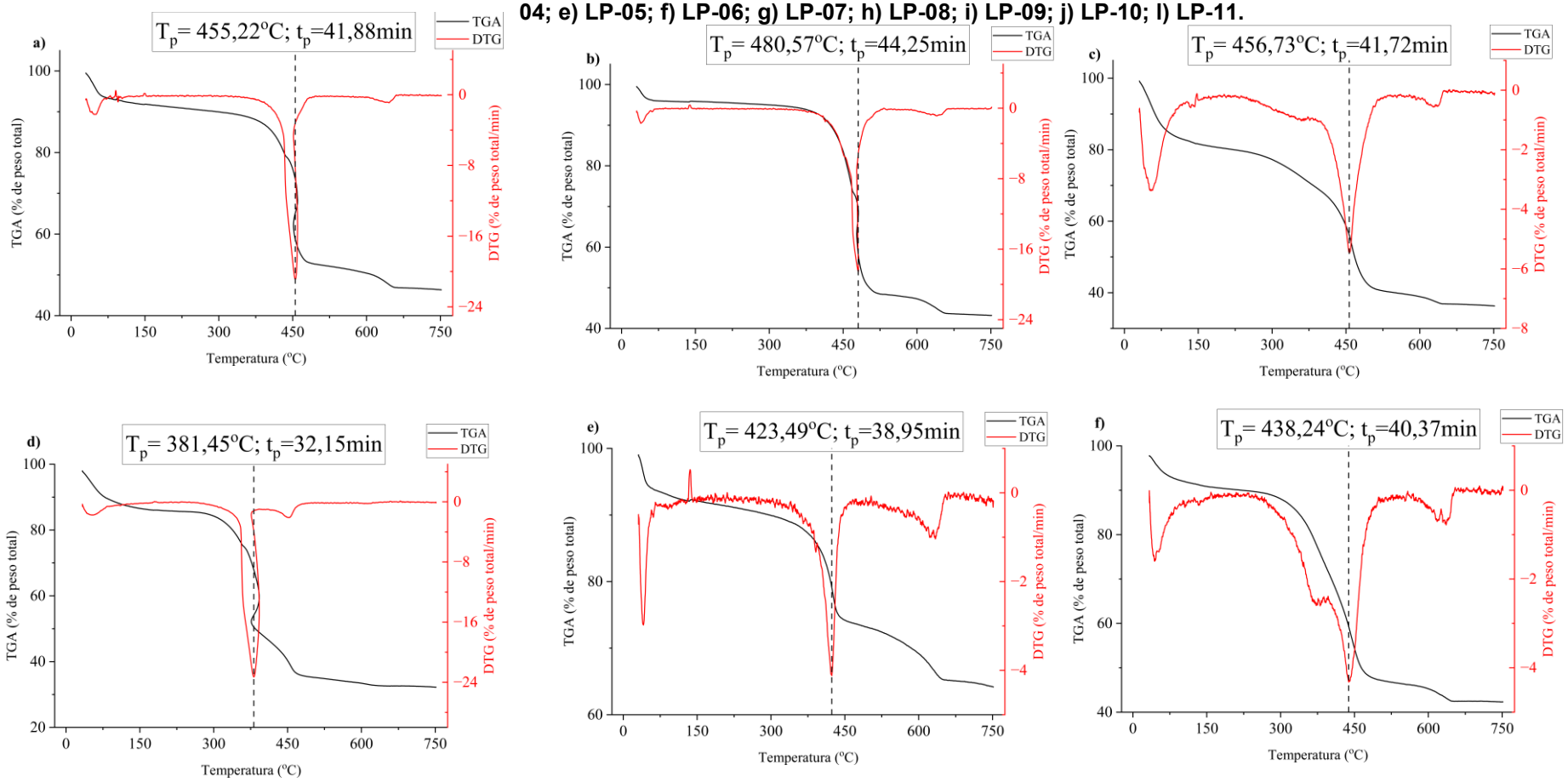
É importante interpretar esses valores com cautela, em materiais como carvão ativado, picos minerais (especialmente calcita) podem interferir na região de 20–30° e levar a superestimação do CrI quando há sobreposição de reflexões cristalinas não celulósicas (JELE *et al.*, 2022; PÖYKIÖ *et al.*, 2018; SIMÃO *et al.*, 2018). Ainda assim, a transformação estrutural do lodo primário em carvão ativado pode apresentar CrI variados, devido os remanescentes fibras celulósicas cristalinas (JELE *et al.*, 2022; MENDOZA *et al.*, 2021).

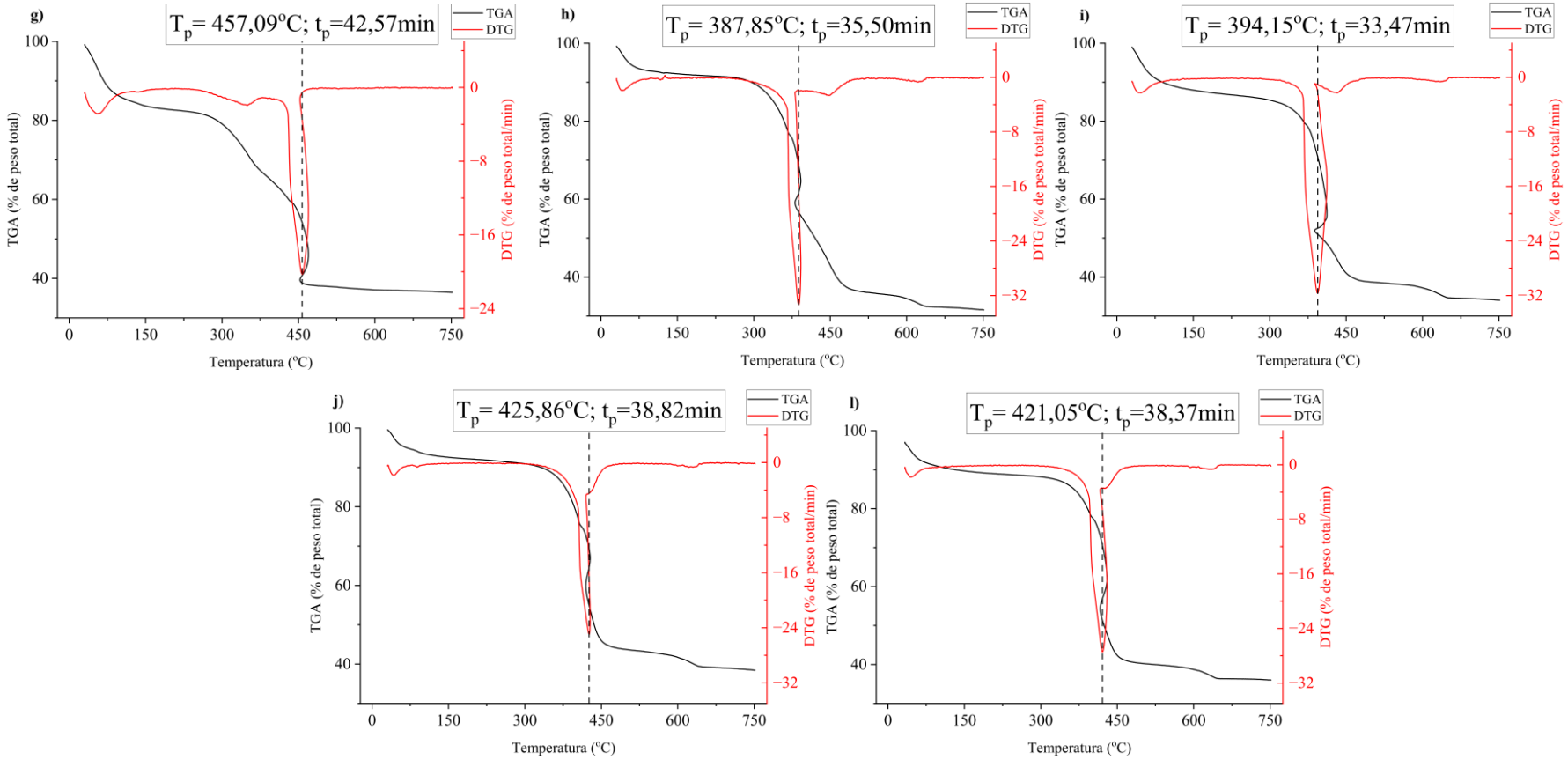
6.7.1.6 Poder calorífico, análise termogravimétrica (TGA/DTG), cinética de decomposição térmica e parâmetros termodinâmicos do carvão ativado (LP)

O poder calorífico superior (HHV) estimado previamente por correlação com a análise imediata resultou, para o LPC_#1, em 17,78±0,42 $MJ \cdot kg^{-1}$ (NHUCHHEN; ABDUL SALAM, 2012). Esse valor é consistente com a premissa de que cinzas elevadas penalizam o HHV e de que o equilíbrio entre voláteis e fração mineral governa parte da variação (COIMBRA *et al.*, 2015; CORDERO *et al.*, 2001; NHUCHHEN; ABDUL SALAM, 2012). Para a rota de valorização térmica, esse HHV serve para interpretar o desempenho de combustão observado nas amostras ativadas com NaOH (LP-01 a LP-11), já que a ativação tende a modificar porosidade/reatividade e, em muitos casos, a eficiência de combustão, ainda que o efeito líquido no HHV dependa fortemente da evolução do teor de cinzas e do carbono fixo (COIMBRA *et al.*, 2015; LIN *et al.*, 2015b).

Os perfis termogravimétricos (TGA) e suas derivadas (DTG) demonstrados na Figura 41 das amostras de carvões ativados (LP-01 a LP-11) evidenciam um comportamento térmico complexo e heterogêneo, compatível com a natureza multiparamétrica do PB que produziu as amostras de carvão LP (COIMBRA *et al.*, 2015; LIN *et al.*, 2015b). De forma geral, a combustão pode ser segmentada em três estágios: (i) abaixo de 200 °C, ocorre a remoção de umidade e voláteis leves adsorvidos; (ii) entre 250 e 600 °C, concentra-se a etapa principal de desvolatilização/oxidação do material carbonáceo, frequentemente com picos DTG associados a frações de reatividade distintas; e (iii) acima de 600 °C, observa-se a contribuição da combustão do carbono fixo remanescente e a participação de transformações inorgânicas, incluindo a decomposição de carbonatos ($CaCO_3$), típica do setor de celulose (COIMBRA *et al.*, 2015; LIN *et al.*, 2015b; ZHOU *et al.*, 2024).

Figura 41 – Curvas TG e DTG dos carvões ativados de lodo primário obtidos pelo delineamento Plackett-Burman: a) LP-01; b) LP-02; c) LP-03; d) LP-04; e) LP-05; f) LP-06; g) LP-07; h) LP-08; i) LP-09; j) LP-10; l) LP-11.





Fonte: Autor (2026).

A temperatura de ignição (T_{onset}) é um indicador direto da facilidade de ignição, quanto menor T_{onset}, maior a reatividade inicial e menor a exigência térmica para iniciar a combustão (LIN *et al.*, 2015b). No conjunto LP, T_{onset} variou de 334,45 °C (LP-06) a 433,76 °C (LP-02), evidenciando ampla variação de reatividade inicial entre amostras geradas sob diferentes condições de ativação (COIMBRA *et al.*, 2015; LIN *et al.*, 2015b). A temperatura de pico (T_p) corresponde ao ponto de máxima taxa de perda de massa e reflete a reatividade intrínseca durante a combustão principal; amostras com menor T_p tendem a atingir sua máxima intensidade de combustão em temperaturas mais baixas (LIN *et al.*, 2015b). Observou-se T_p mínimo em LP-04 (381,45 °C) e valores próximos em LP-08 (387,85 °C) e LP-09 (394,15 °C), compatíveis com um comportamento mais reativo na etapa principal (COIMBRA *et al.*, 2015; LIN *et al.*, 2015b). A temperatura de queima completa (T_b) expressa a faixa térmica necessária para atingir a estabilização de massa (cinzas/resíduo), sendo afetada pelo teor de carbono remanescente e pela fração mineral (COIMBRA *et al.*, 2015). No conjunto LP, T_b variou de 476,04 °C (LP-07) e 479,46 °C (LP-04) até 665,63 °C (LP-02), sugerindo que algumas amostras atingem a estabilização a temperaturas muito menores, enquanto outras demandam maior severidade térmica para completar o processo (COIMBRA *et al.*, 2015; LIN *et al.*, 2015b).

Os parâmetros de combustão calculados para todas as amostras são apresentados na Tabela 44. E fornecem informações sobre o comportamento térmico das amostras.

.

Tabela 44 – Parâmetros de combustão das amostras de carvão ativado de lodo primário (LP-01 a LP-11).

Parâmetro	Amostras										
	01	**02**	**03**	**04**	**05**	**06**	**07**	**08**	**09**	**10**	**11**
Temperatura de ignição, T_{onset} (°C)	412,81	433,76	384,27	343,76	355,80	334,45	378,32	338,49	348,10	382,31	380,75
Tempo de ignição, t_{onset} (min)	37,93	39,92	35,32	30,78	32,57	30,25	34,63	30,52	31,50	34,73	34,53
Temperatura de queima completa, T_b (°C)	654,37	665,63	640,45	479,46	652,26	656,14	476,04	633,33	649,35	641,05	641,46
Tempo de queima completa, t_b (min)	62,95	64,08	61,50	44,98	62,70	63,10	44,68	60,75	62,43	61,53	61,58
Temperatura máxima de pico, T_p (°C)	455,22	480,57	456,73	381,45	423,49	438,24	457,09	387,85	394,15	425,86	421,05
Tempo máximo de pico, t_p (min)	41,88	44,25	41,72	32,15	38,95	40,37	42,57	35,50	33,47	38,82	38,37
Taxa máxima de combustão, DTG_{max} (%perda total/min)	20,91	18,55	5,46	23,29	4,12	4,32	20,26	33,35	31,69	24,96	27,44
Taxa média de combustão, $\lvert DTG_{média}$ (%perda total/min)$\rvert$	4,42	4,50	2,26	2,63	1,56	2,44	2,18	3,13	3,44	4,55	4,75
Faixa de tempo de $\lvert DTG/DTG_{max}=0.5$, $t_{0,5}$ (min)$\rvert$	0,75	0,65	42,03	0,75	38,85	10,45	0,97	0,50	0,92	0,57	0,80
[1]Índice de ignição, D_i (%perda total)/(min³·10⁻³)	13,16	10,50	3,71	23,53	3,25	3,54	13,74	30,79	30,06	18,51	20,71
[2]Índice de queima completa, D_b (%perda total)/(min³·10⁻⁵)	1057,45	1006,21	5,06	2147,49	4,34	16,23	1101,66	3093,13	1654,37	1844,18	1451,88
[3]Índice de combustão, S (%perda total²/(min²·°C³·10⁻⁸)	82,85	66,62	13,07	108,01	7,78	14,37	64,95	143,98	138,36	121,35	140,04
[4]Índice de estabilidade de combustão, H_f (°C·10³)	-0,81	-0,93	1,33	-0,48	1,36	0,64	-0,37	-0,71	-0,52	-0,89	-0,75

[1]$D_i=DTG_{max}/(t_p \cdot t_i)$; [2]$D_b=DTG_{max}/(t_{0,5} \cdot t_p \cdot t_b)$; [3]$S=(DTG_{max} \cdot DTG_{média})/(T_{onset}^2 \cdot T_b)$; [4]$H_f=T_p \cdot \ln(t_{0,5}/DTG_{média})$

Fonte: Autor (2026).

A taxa máxima de combustão (DTG_{max}) variou de 4,12 %·min⁻¹ (LP-05) a 33,35 %·min⁻¹ (LP-08), com destaque também para LP-09 (31,69 %·min⁻¹) e LP-11 (27,44 %·min⁻¹). Esses índices refletem diretamente a velocidade e intensidade das reações de combustão (MUREDDU *et al.*, 2018). Esse padrão sustenta a separação clara entre amostras de alta intensidade LP-08, 09 e 11 e amostras de baixa intensidade LP-05, 06 e 03. Os valores da taxa média de combustão ($DTG_{média}$) expressam a velocidade média de conversão no intervalo de combustão, sendo útil para complementar DTG_{max} na avaliação global do desempenho (FISCHER *et al.*, 2024; YUANYUAN *et al.*, 2015). No conjunto, a $DTG_{média}$ variou de 1,56 %·min⁻¹ (LP-05) a 4,75 %·min⁻¹ (LP-11), indicando que LP-10 e LP-11 combinam alta taxa média com DTG_{max} elevado, favorecendo um perfil de combustão rápido e eficiente (MUREDDU *et al.*, 2018). Quanto à faixa de tempo $t_{0,5}$, definida pelo período em que a taxa de combustão supera 50% da máxima, as amostras LP-03 (42,03 min) e LP-05 (38,85 min) foram outliers, coerentes com seus baixos DTG_{max} e baixos índices globais, sugerindo que parte relevante da conversão ocorre de forma lenta e prolongada (CASCO *et al.*, 2023; YUANYUAN *et al.*, 2015).

O índice de ignição (D_i) apresentou valores entre 3,25 (LP-05) e 30,79 (LP-08), destacando-se a amostra LP-09 pelo maior valor, o que indica maior facilidade inicial de combustão (REVERTE *et al.*, 2007). O índice de queima completa (D_b) variou amplamente, desde 4,34 (LP-05) até 30,93×10³ (LP-08), sendo mais elevado nas amostras LP-08, LP-10 e LP-09, refletindo maior eficiência na fase final de combustão e destacando-se como parâmetro importante na avaliação global do processo (REIS *et al.*, 2022a). O índice global de combustão (S), métrica mais abrangente por incorporar DTG_{max}, $DTG_{média}$, T_{onset} e T_b, apresentou valores de 7,78 (LP-05) até 143,98 (LP-08), mantendo LP-09 (138,36) e LP-11 (140,04) como amostras de desempenho global muito alto, e destacando o potencial destes carvões como combustíveis sólidos, conforme discutido por Wang *et al.* (2021b). O índice de estabilidade de combustão (H_f) apresentou valores negativos para a maioria das amostras e positivos para LP-03, LP-05 e LP-06, refletindo a relação entre a duração do evento de combustão, expressa por $t_{0,5}$, e a taxa média de combustão, expressa por $DTG_{média}$, conforme a formulação logarítmica do índice. Em termos práticos, valores mais negativos indicam que a conversão ocorre em intervalo mais curto, enquanto valores positivos sugerem distribuição mais ampla da combustão ao longo

do tempo (LIN *et al.*, 2015b). Como se trata de um parâmetro auxiliar, sua interpretação deve ser feita em conjunto com os índices S e D_b, fornecendo uma avaliação mais consistente do comportamento global de combustão (COIMBRA *et al.*, 2015).

A aplicação do método de Coats-Redfern de primeira ordem permitiu determinar os parâmetros cinéticos de energia de ativação e fator pré-exponencial (COIMBRA *et al.*, 2015; RAZA *et al.*, 2023; VYAZOVKIN, 1997; WILK *et al.*, 2021). Foi estabelecido, por conta do comportamento térmico das amostras LP, um grau de conversão (α) entre 0,1–0,6. Os resultados apresentados na Tabela 45 mostram que a energia de ativação varia significativamente com o grau de conversão, indicando a natureza complexa e heterogênea do processo de combustão (RAZA *et al.*, 2023). Observou-se na Tabela 45 a variação expressiva de energia de ativação (E_a) em função do grau de conversão (α), variou de 1,6–198,2 $kJ \cdot mol^{-1}$, confirmando um mecanismo multifásico, típico de sólidos heterogêneos e carbonáceos (BURNHAM; BRAUN, 1999; KHAWAM; FLANAGAN, 2005).

Comparativamente, valores na faixa de 103–162 $kJ \cdot mol^{-1}$ foram reportados para biomassa lignocelulósica por métodos isoconversionais (CEYLAN; TOPÇU, 2014), e parte das amostras LP atingiu essa ordem de grandeza em estágios avançados (α > 0,4), o que é coerente com a transição para combustão do biocarvão/estrutura carbonácea mais condensada (XIONG *et al.*, 2024). Em hidrocarvões provenientes de lodos de fábricas de polpa celulósica, também são reportadas faixas amplas de E_a, reforçando que alterações na estrutura porosa e na composição mineral influenciam a cinética aparente (CASCO *et al.*, 2023).

Entre os comportamentos destacados, LP-09, LP-08, LP-05 e LP-10 apresentaram tendência de aumento progressivo de E_a com α (de valores muito baixos para valores elevados), compatível com a passagem de etapas de desvolatilização para a combustão do carvão ativado (KHAWAM; FLANAGAN, 2005). A amostra LP-02 exibiu pico de E_a em α de 0,4 seguido de redução abrupta, interpretação compatível com influência catalítica/participação de cinzas e minerais em etapas tardias, modulando a taxa observada (XIONG *et al.*, 2024). Para LP-03, LP-06 e LP-07, E_a relativamente baixa e estável sugere estrutura mais reativa ao longo de todo o processo, ainda que

isso deva ser interpretado junto aos índices S, D_b e ao perfil DTG em relação à intensidade e largura do evento (BURNHAM; BRAUN, 1999). Os valores obtidos para E_a estão em concordância com a literatura para materiais carbonáceos semelhantes, como aqueles derivados de lodo de esgoto com valores entre 70 a 120 $kJ \cdot mol^{-1}$ (WANG *et al.*, 2021b) e biocarvão de várias biomassas entre 50 a 90 $kJ \cdot mol^{-1}$ (ÁLVAREZ *et al.*, 2016), atestando a qualidade e relevância dos resultados.

Na Tabela 45, os parâmetros termodinâmicos derivados dos dados cinéticos de entalpia (ΔH), energia livre de Gibbs (ΔG) e entropia (ΔS) que permitem discutir viabilidade e organização do estado de transição, de forma geral, ΔH positivo é compatível com a barreira energética do processo e ΔG positivo indica necessidade de aporte energético contínuo para sustentação do processo, enquanto ΔS positivo sugere um complexo ativado mais desordenado, esperado para a conversão de uma matriz sólida complexa em produtos gasosos (UDDIN MONIR *et al.*, 2024). Para as amostras LP, foram reportados ΔG positivos (28–235 $kJ \cdot mol^{-1}$) e ΔS positivos (0,23–0,96 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$), consistentes com a interpretação acima e com valores discutidos para biomassa/lodos na literatura (CASCO *et al.*, 2023; YUANYUAN *et al.*, 2015).

Tabela 45 – Parâmetros cinéticos e termodinâmicos de decomposição térmica das amostras de carvão ativado de lodo primário obtidos pelo delineamento Plackett-Burman (LP-01 a LP-11).

Amostra	α	$T_{média}$	T_{max}	y=a+b·x		R^2	E_a	A	ΔH	∆G	∆S
		(K)	(K)	a	b		(kJ·mol^{-1})	(min^{-1})	(J·mol^{-1})×(10^3)	(J·mol^{-1})×(10^4)	(J·mol^{-1}·K^{-1})
LP-01	0,1	362,90	409,74	-13,02	-0,29	0,1860	2,42	$6,46\times10^{-3}$	362,88	120,61	0,59
	0,2	539,01	668,63	15,21	-0,55	0,9960	4,59	$2,23\times10^{10}$	538,97	39,18	0,75
	0,3	684,19	700,82	-8,65	-4,43	0,9795	36,86	$7,73\times10^{0}$	683,88	201,42	0,69
	0,4	707,89	722,36	-6,38	-5,29	0,9766	44,00	$8,94\times10^{1}$	707,52	199,12	0,70
	0,5	**728,34**	**731,63**	**7,85**	**-15,59**	**0,9789**	**129,60**	**$4,02\times10^{8}$**	**727,26**	**193,71**	**0,73**
	0,6	731,28	732,89	45,85	-23,83	0,6396	198,15	$1,95\times10^{25}$	729,63	28,30	0,96
LP-02	0,1	642,47	718,59	-13,51	-1,34	0,5431	11,11	$1,81\times10^{-2}$	642,38	215,64	0,59
	0,2	729,45	739,98	3,17	-13,05	0,9999	108,47	$3,10\times10^{6}$	728,55	203,26	0,71
	0,3	748,80	754,07	1,35	-11,70	0,7294	97,31	$4,51\times10^{5}$	747,99	206,14	0,72
	0,4	**753,39**	**758,12**	**12,82**	**-20,14**	**0,8683**	**167,41**	**$7,47\times10^{10}$**	**752,00**	**201,12**	**0,73**
	0,5	832,69	911,69	14,88	-0,92	0,8518	7,68	$2,67\times10^{10}$	832,63	56,77	0,85
	0,6	968,47	1024,75	15,68	-1,68	0,9886	13,99	$1,08\times10^{11}$	968,35	58,54	0,89
LP-03	**0,1**	**323,35**	**333,86**	**2,04**	**-5,15**	**0,9879**	**42,78**	**$3,95\times10^{5}$**	**322,99**	**89,00**	**0,70**
	0,2	353,23	372,27	-10,30	-1,02	0,8696	8,44	$3,42\times10^{-1}$	353,16	103,46	0,67
	0,3	468,99	565,33	14,49	-0,55	0,9831	4,55	$1,07\times10^{10}$	468,95	36,58	0,76
	0,4	604,40	643,01	-12,93	-0,35	0,8976	2,87	$8,41\times10^{-3}$	604,38	189,67	0,64
	0,5	667,80	697,96	-12,03	-0,92	0,9598	7,64	$5,49\times10^{-2}$	667,74	200,10	0,67
	0,6	710,31	723,17	-7,55	-4,04	0,9862	33,58	$2,12\times10^{1}$	710,03	197,54	0,71
LP-04	0,1	439,13	556,70	14,85	-0,30	0,4083	2,46	$8,33\times10^{9}$	439,11	34,87	0,73
	0,2	**592,60**	**633,38**	**-12,16**	**-1,32**	**0,8342**	**10,98**	**$6,91\times10^{-2}$**	**592,51**	**183,79**	**0,65**
	0,3	526,18	595,80	-14,32	-0,38	0,9191	3,15	$2,29\times10^{-3}$	526,15	182,00	0,58
	0,4	662,76	665,55	25,56	-7,91	0,1826	65,73	$9,99\times10^{15}$	662,21	29,30	0,95
	0,5	667,66	695,75	-12,26	-0,73	0,4642	6,06	$3,47\times10^{-2}$	667,61	200,57	0,67
	0,6	742,79	788,25	-12,90	-0,26	0,1316	2,17	$6,52\times10^{-3}$	742,77	234,19	0,65
LP-05	0,1	314,14	321,42	11,24	-7,86	0,9533	65,31	$5,95\times10^{9}$	313,60	84,03	0,71
	0,2	414,14	505,04	14,44	-0,40	0,9104	3,30	$7,40\times10^{9}$	313,60	32,95	0,56
	0,3	575,17	645,09	14,29	-0,29	0,7543	2,38	$4,61\times10^{9}$	414,11	44,56	0,57
	0,4	661,87	678,92	-9,35	-2,88	0,9693	23,91	$2,51\times10^{0}$	575,15	189,49	0,57
	0,5	686,04	693,16	-1,80	-7,99	0,9921	66,43	$1,32\times10^{4}$	661,67	186,31	0,69
	0,6	**698,07**	**702,04**	**6,70**	**-13,88**	**0,9999**	**115,38**	**$1,13\times10^{8}$**	**685,49**	**184,06**	**0,71**
LP-06	0,1	356,92	401,99	-12,22	-0,58	0,5422	4,83	$2,86\times10^{-2}$	356,88	115,76	0,60
	0,2	502,63	603,24	14,99	-0,47	0,8651	3,91	$1,52\times10^{10}$	502,60	36,68	0,77
	0,3	620,30	637,30	-8,59	-3,31	0,9884	27,50	$6,17\times10^{0}$	620,07	177,83	0,69

	0,4	648,82	659,99	-6,23	-4,80	0,9999	39,87	$9{,}42\times10^{1}$	648,49	180,83	0,71
	0,5	671,38	682,79	-6,90	-4,36	0,9999	36,22	$4{,}39\times10^{1}$	671,08	186,58	0,71
	0,6	**692,56**	**702,38**	**-5,49**	**-5,32**	**0,9985**	**44,23**	$\mathbf{2{,}19\times10^{2}}$	**692,19**	**189,70**	**0,72**
LP-07	**0,1**	**326,44**	**338,81**	**-0,54**	**-4,36**	**0,9859**	**36,22**	$\mathbf{2{,}54\times10^{4}}$	**326,14**	**90,88**	**0,69**
	0,2	375,40	410,92	-12,77	-0,19	0,3127	1,56	$5{,}33\times10^{-3}$	326,14	120,87	0,50
	0,3	497,36	584,37	14,66	-0,56	0,9401	4,69	$1{,}31\times10^{10}$	375,39	37,12	0,58
	0,4	604,09	623,35	-10,38	-1,88	0,9919	15,62	$5{,}81\times10^{-1}$	497,32	174,75	0,52
	0,5	645,07	667,58	-11,21	-1,35	0,9573	11,18	$1{,}83\times10^{-1}$	603,96	188,39	0,62
	0,6	685,99	713,34	-11,05	-1,46	0,9843	12,15	$2{,}32\times10^{-1}$	644,98	200,46	0,62
LP-08	0,1	445,02	572,25	15,27	-0,42	0,7525	3,52	$1{,}81\times10^{10}$	444,99	33,21	0,72
	0,2	597,09	621,87	-9,52	-2,89	0,9741	23,99	$2{,}13\times10^{0}$	596,89	175,98	0,68
	0,3	631,80	645,76	-4,29	-6,12	0,9962	50,85	$8{,}42\times10^{2}$	631,38	176,87	0,70
	0,4	**654,28**	**659,96**	**0,47**	**-9,23**	**0,9850**	**76,77**	$\mathbf{1{,}47\times10^{5}}$	**653,64**	**177,42**	**0,72**
	0,5	663,82	665,45	9,94	-15,46	0,3289	128,52	$3{,}20\times10^{9}$	662,75	174,84	0,73
	0,6	658,32	666,42	-8,02	-3,30	0,2523	27,45	$1{,}09\times10^{1}$	658,09	181,81	0,71
LP-09	0,1	337,19	361,09	-8,44	-1,81	0,8581	15,05	$3{,}92\times10^{0}$	337,06	99,76	0,66
	0,2	486,47	611,88	15,03	-0,55	0,9801	4,58	$1{,}85\times10^{10}$	486,43	36,67	0,74
	0,3	627,06	653,76	-10,41	-2,26	0,9622	18,80	$6{,}85\times10^{-1}$	626,90	185,01	0,68
	0,4	662,27	668,16	-0,31	-8,83	0,9993	73,40	$6{,}45\times10^{4}$	661,66	179,96	0,72
	0,5	674,11	678,27	3,24	-11,21	0,9980	93,17	$2{,}86\times10^{6}$	673,34	180,05	0,73
	0,6	**682,46**	**685,02**	**12,49**	**-17,49**	**0,9845**	**145,39**	$\mathbf{4{,}62\times10^{10}}$	**681,25**	**178,02**	**0,73**
LP-10	0,1	451,06	581,19	15,02	-0,33	0,6305	2,73	$1{,}10\times10^{10}$	451,04	35,36	0,72
	0,2	616,85	653,54	-11,87	-1,60	0,8224	13,29	$1{,}12\times10^{-1}$	616,74	189,22	0,65
	0,3	663,42	673,73	-2,83	-7,45	0,9962	61,94	$4{,}41\times10^{3}$	662,91	184,41	0,71
	0,4	679,77	693,06	-4,92	-6,02	0,9488	50,01	$4{,}40\times10^{2}$	679,35	189,42	0,71
	0,5	698,77	701,07	9,17	-15,81	0,9243	131,43	$1{,}51\times10^{9}$	697,68	184,89	0,73
	0,6	**695,31**	**700,56**	**36,23**	**-16,05**	**0,9876**	**133,46**	$\mathbf{8{,}70\times10^{20}}$	**694,20**	**29,14**	**0,95**
LP-11	0,1	345,47	388,44	-11,49	-0,80	0,6171	6,68	$8{,}19\times10^{-2}$	345,41	110,37	0,61
	0,2	516,63	645,58	15,36	-0,64	0,9585	5,32	$2{,}99\times10^{10}$	516,59	36,91	0,74
	0,3	658,04	674,34	-6,40	-5,04	0,9920	41,92	$8{,}41\times10^{1}$	657,69	186,66	0,70
	0,4	684,82	692,36	-3,03	-7,34	0,9757	61,05	$3{,}57\times10^{3}$	684,31	188,33	0,72
	0,5	**697,91**	**701,46**	**7,60**	**-14,70**	**0,9931**	**122,21**	$\mathbf{2{,}94\times10^{8}}$	**696,89**	**185,25**	**0,73**
	0,6	701,50	703,05	-43,37	-21,18	0,6239	176,08	$3{,}10\times10^{-14}$	700,04	535,08	0,23

Fonte: Autor (2026).

Em síntese, a TGA/DTG mostra grande variabilidade de desempenho entre as amostras LP do Plackett–Burman, com LP-08 como melhor desempenho global (maiores DTG_{max}, D_i e S), seguida por LP-11 e LP-09, enquanto LP-05 e LP-03 se destacam por baixa intensidade e combustão alargada ($t_{0,5}$ elevado), resultando nos menores índices globais. Esses resultados devem ser lidos considerado o poder calorífico superior (HHV) de referência LPC_#1 (17,78±0,42 $MJ \cdot kg^{-1}$), pois o potencial energético por massa disponível para conversão é condicionado pela fração mineral (cinzas), ao passo que a ativação (NaOH) reorganiza reatividade/cinética e pode elevar o desempenho de combustão (menor T_{onset} e maior S) mesmo sem necessariamente maximizar o HHV (ABDULSALAM *et al.*, 2023; COIMBRA *et al.*, 2015; CORDERO *et al.*, 2001; NHUCHHEN; ABDUL SALAM, 2012).

6.7.2 Carvão ativado gerado pelo PB do LS

6.7.2.1 Análise imediata dos carvões ativados de lodo secundário

A Tabela 46 apresenta os resultados da análise imediata do lodo secundário e do carvão desta biomassa, obtidos no primeiro estágio do processo de pirólise sob temperatura de 450 °C, taxa de aquecimento de 10 $°C \cdot min^{-1}$ e tempo de operação de 30 minutos. Os valores mostraram que o tratamento termoquímico induziu alterações significativas na composição proximal do material.

Tabela 46 – Análise imediata do lodo secundário e de seu respectivo biocarvão.

Biomassa	Umidade (%)	Voláteis (%)	Cinzas (%)	Carbono fixo (%)	Referência
Lodo Secundário	20,57±0,19	59,23±0,07	5,45±0,92	14,74±0,94	Este trabalho
Carvão (LSC_#1)	0,74±0,37	39,21±1,43	8,98±1,35	51,06±0,58	
Lodo Secundário	7,30±0,00	36,60±0,70	55,40±1,90	2,00±0,40	Souza *et al.* (2021)
Carvão do lodo secundário	2,20±0,00	11,04±0,30	74,50±0,60	12,00±0,70	
Lodo Secundário	8,30	69,30	18,10	12,60	Tarelho *et al.* (2020)
Carvão do lodo secundário	0,70	48,40	24,70	26,20	

Observa-se uma acentuada redução nos teores de umidade e de matéria volátil após a conversão do lodo em biocarvão (LSC_#1), fenômeno este acompanhado por um incremento expressivo nas frações de cinzas e de carbono fixo. Especificamente, o teor de umidade inicial do lodo secundário, registrado em 20,57±0,19%, decresceu para 0,74±0,37% no *char*. De forma similar, o conteúdo de matéria volátil foi reduzido

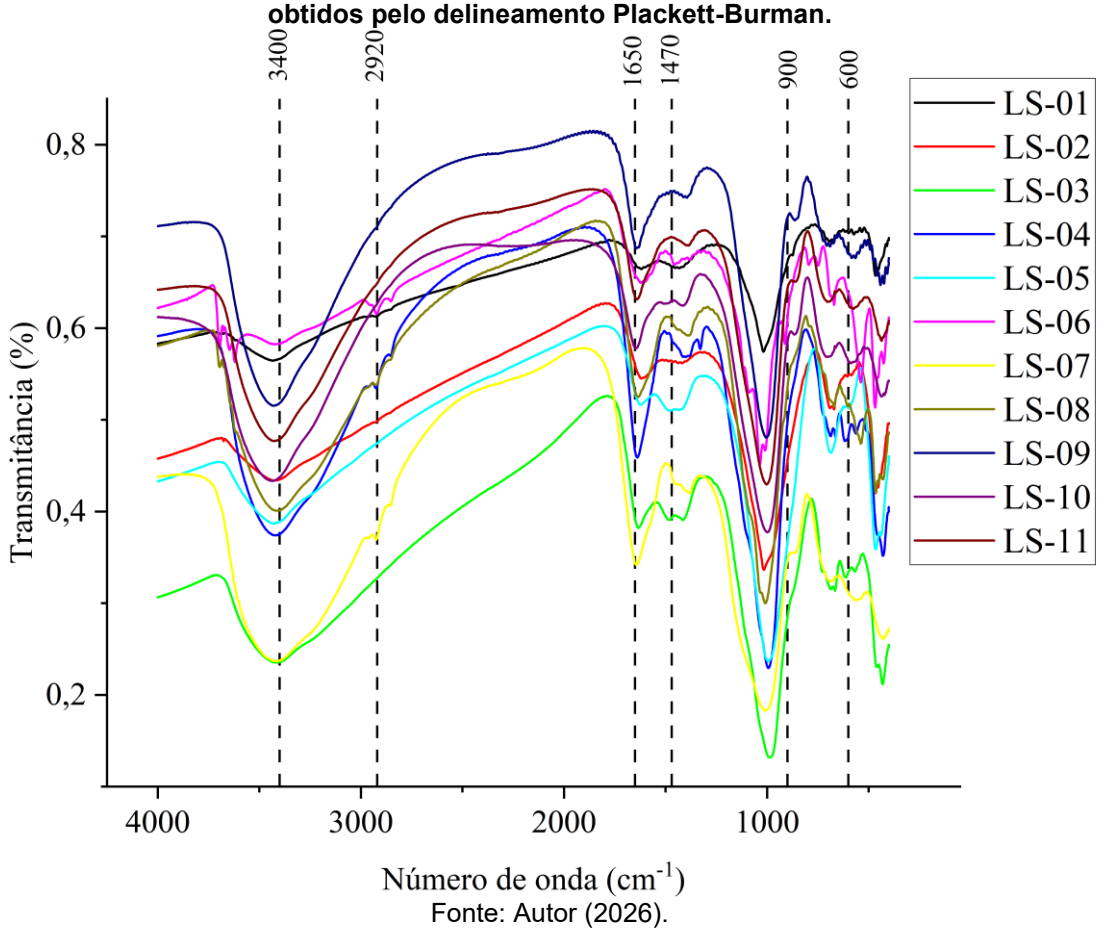
de 59,23±0,07% no material precursor para 39,21±1,43% no produto pirolisado. Em contrapartida, o teor de cinzas elevou-se de 5,45±0,92% para 8,98±1,35%, enquanto o teor de carbono fixo aumentou de 14,74±0,94% para expressivos 51,06±0,58%, respectivamente para o lodo e o LSC_#1.

Estes resultados convergem para a tendência documentada na literatura para a pirólise de materiais lignocelulósicos e lodos. Souza *et al.* (2021), ao investigarem o lodo secundário proveniente do tratamento de esgoto doméstico, reportaram que a pirólise a 450 °C diminuiu o teor de umidade inicial e a fração de voláteis do material precursor. Paralelamente, tanto Souza *et al.* (2021) quanto Tarelho *et al.* (2020) observaram um aumento no teor de cinzas, atribuído à concentração dos constituintes inorgânicos após a decomposição térmica da matéria orgânica. Adicionalmente, o teor de carbono fixo, que representa a fração carbonácea mais estável e não volátil, demonstrou um aumento substancial. Este fato foi observado também por Souza *et al.* (2021) e Tarelho *et al.* (2020) promovendo um incremento no teor de carbono de 10% e 16 % respectivamente. Assim, os dados encontrados para a pirólise a 450 °C corroboram o comportamento esperado para a carbonização de lodos secundários, caracterizado pelo enriquecimento em carbono fixo e cinzas e pela significativa redução dos teores de umidade e de matéria volátil.

6.7.2.2 Espectroscopia no infravermelho (FTIR) dos carvões ativados de lodo secundário

Os espectros de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras de carvão ativado (designadas LS-01 a LS-11) são ilustrados na Figura 42. Uma análise comparativa dos perfis espectrais indica que todas as amostras partilham características globais semelhantes, sugerindo uma composição química superficial análoga. Não obstante, observam-se variações na intensidade relativa de bandas específicas, o que reflete a influência das distintas condições de ativação química empregues na síntese de cada material.

Figura 42 – Espectros FTIR das amostras de carvão ativado de lodo secundário (LS-01 a LS-11) obtidos pelo delineamento Plackett-Burman.



Fonte: Autor (2026).

A banda larga identificada próximo a 3400 cm^{-1} é atribuída ao estiramento das ligações O–H, indicando a presença expressiva de hidroxilas superficiais (fenólicas ou alcoólicas) e água adsorvida nas superfícies das amostras LS-01 a LS-11 (ABDULLAH *et al.*, 2015; BEGUM *et al.*, 2023; CALISTO *et al.*, 2014; MÉNDEZ *et al.*, 2009; SINGH *et al.*, 2021). As bandas na região de 2920 cm^{-1}, observadas claramente nas amostras, especialmente LS-07 e LS-09, estão associadas às vibrações

assimétricas C–H de grupos metileno e metila ($–CH_2$ e $–CH_3$). Essa presença sugere uma retenção parcial de grupos alifáticos após a pirólise (BEGUM *et al.*, 2023).

Na faixa entre 1600 e 1700 cm^{-1}, uma banda marcante centrada em aproximadamente 1650 cm^{-1} foi identificada em todas as amostras, correspondendo principalmente ao estiramento C=C de estruturas aromáticas conjugadas. Adicionalmente, uma banda mais tênue próxima a 1700 cm^{-1}, possivelmente relacionada ao estiramento C=O, também foi percebida, indicando grupos carbonílicos conjugados (quinonas e lactonas) (ANIAGOR *et al.*, 2021; JARIA *et al.*, 2017). A banda observada em torno de 1470 cm^{-1}, especialmente perceptível nas amostras LS-03, LS-05 e LS-11, é atribuída a deformações angulares C–H (*bending*) de grupos alifáticos residuais (TANYKOVA *et al.*, 2021).

Destaca-se ainda a forte absorção na região entre 1000 e 1200 cm^{-1}, particularmente intensa nas amostras LS-04, LS-06, LS-08 e LS-11. Essa banda representa vibrações de estiramento das ligações C–O, indicando grande abundância de grupos oxigenados (fenóis, éteres e ácidos carboxílicos) nas superfícies dos carvões ativados (BEGUM *et al.*, 2023; CALISTO *et al.*, 2014; JARIA *et al.*, 2017).

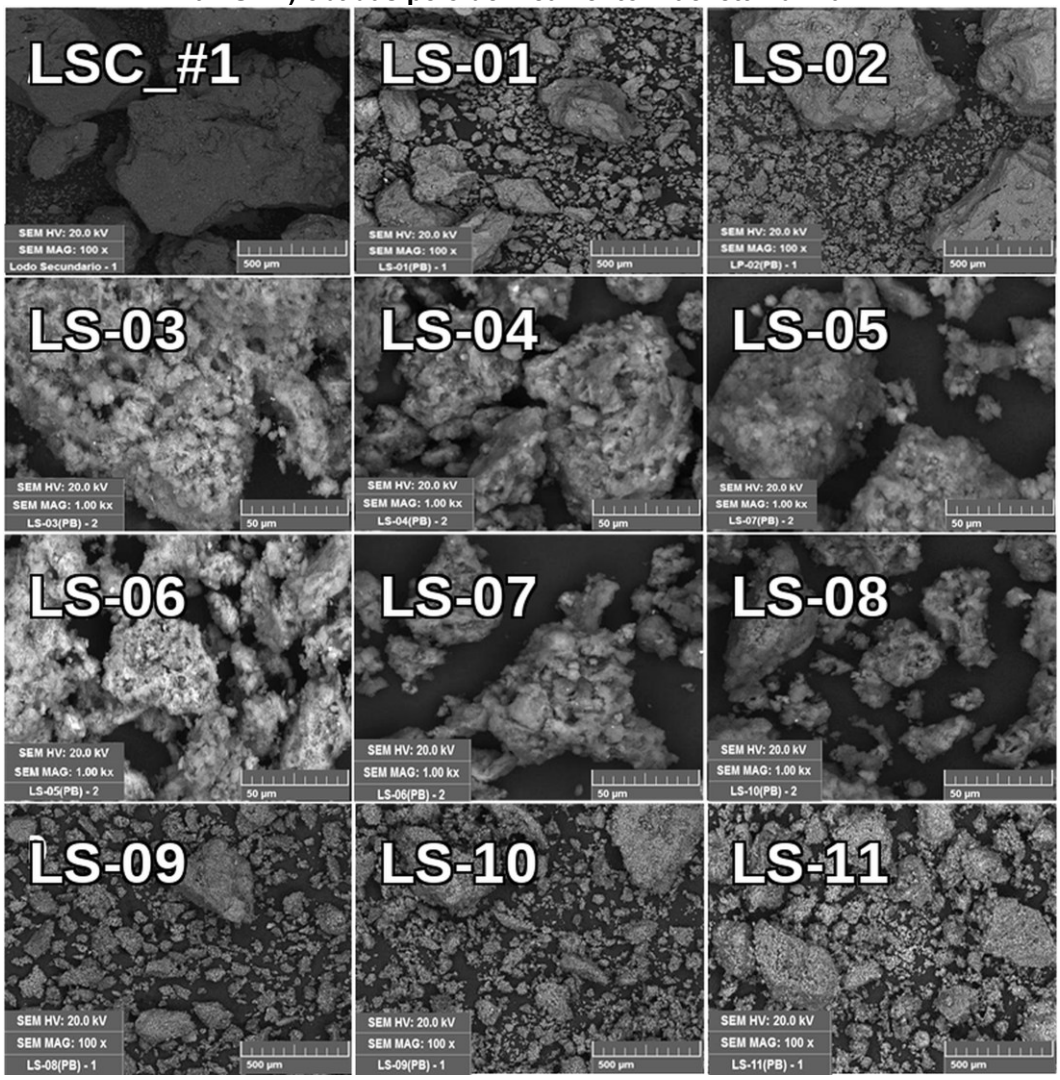
As bandas entre 875 e 750 cm^{-1} observadas claramente nas amostras LS-02, LS-04 e LS-10 são atribuídas às deformações angulares fora do plano (*out-of-plane bending*) das ligações C–H aromáticas, evidenciando estruturas aromáticas policíclicas complexas (MÉNDEZ *et al.*, 2009). Além disso, uma banda de menor intensidade por volta de 600 cm^{-1}, particularmente evidente em LS-08 e LS-11, pode corresponder às vibrações do esqueleto aromático ou ainda à presença residual de minerais (Si–O) (JARIA *et al.*, 2017).

Portanto, as amostras LS-01 a LS-11 de carvão ativado mostraram características espectrais com variações na intensidade das bandas associadas à presença e concentração relativa dos grupos funcionais. Os espectros confirmam a predominância de estruturas aromáticas, acompanhadas de significativa funcionalização superficial com grupos contendo oxigênio (principalmente hidroxilas e grupos C–O). Esses resultados corroboram a literatura sobre síntese de carvões ativados, sugerindo propriedades para aplicações em processos adsortivos.

6.7.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM) dos carvões ativados de lodo secundário

A análise morfológica dos carvões ativados derivados de lodo secundário por microscopia eletrônica de varredura (SEM) apresentada na Figura 43 revelou diferenças estruturais distintas entre a amostra carbonizada sem ativação (LSC_#1) e as amostras ativadas (LS-01 a LS-11). A amostra LSC_#1 apresentou morfologia compacta predominantemente com superfície relativamente lisa e baixa porosidade aparente, característica típica de materiais carbonizados sem ativação subsequente (CASCO *et al.*, 2023; ODA *et al.*, 2021). Em contraste, as amostras ativadas exibiram morfologias significativamente mais heterogêneas e porosas, confirmando o efeito do processo de ativação no desenvolvimento da estrutura porosa.

Figura 43 – Micrografias SEM-BSE das amostras de carvão ativado de lodo secundário (LS-01 a LS-11) obtidas pelo delineamento Plackett-Burman.



Fonte: Autor (2026).

A amostra LSC_#1 apresenta uma morfologia predominantemente compacta, com superfície relativamente lisa e baixa porosidade aparente. Esta característica é típica de materiais carbonizados sem ativação subsequente, na qual a estrutura porosa ainda não foi adequadamente desenvolvida (CASCO *et al.*, 2023; ODA *et al.*, 2021). Em contraste, as amostras ativadas (LS-01 a LS-11) exibem morfologias heterogêneas e porosas. Esse comportamento também foi evidenciado por Namazi *et al.* (2015), cujo estudo demonstrou que o material carbonizado inicialmente apresentava predominantemente microporos. Após o processo de ativação, observou-se um aumento significativo na porosidade, com desenvolvimento de estruturas porosas em faixas dimensionais da ordem de nanômetros.

As amostras LS-01 e LS-02 apresentaram estruturas com partículas irregulares e fragmentadas, com presença de microporos e mesoporos distribuídos pela superfície, vantajosa para sistemas de adsorção nos quais os mesoporos facilitam o transporte do adsorvato e os microporos contribuem para a adsorção efetiva (CALISTO *et al.*, 2014; DHYANI; BHASKAR, 2018; SELVARAJ *et al.*, 2025). As amostras LS-03, LS-04 e LS-07 (Figura 43) apresentaram desenvolvimento de porosidade aparente, com formação de cavidades e canais interconectados (CASCO *et al.*, 2023; DHYANI; BHASKAR, 2018; ODA *et al.*, 2021), enquanto LS-05 e LS-06 (Figura 43) exibiram morfologia com partículas mais aglomeradas (REIS *et al.*, 2022a). As amostras LS-08 e LS-09 (Figura 43) apresentaram distribuição de partículas mais uniforme e homogênea, com tamanhos menores. O agente ativante NaOH contribuiu significativamente para a formação de estrutura porosa bem desenvolvida, fundamental para processos de adsorção (WANG *et al.*, 2020).

A literatura indica que a fragmentação de partículas durante a ativação pode resultar em materiais com maior área superficial específica e melhor desempenho em aplicações adsortivas (REIS *et al.*, 2022a). No entanto, temperaturas elevadas de ativação podem induzir o desenvolvimento excessivo da porosidade, o que pode resultar no colapso parcial da estrutura porosa do material (WANG *et al.*, 2020). Esse fenômeno possivelmente ocorreu na amostra LS-03, ativada a 700 °C com uma razão de impregnação de 1,25:1 ($NaOH_{(g)}$:$Iodo_{(g)}$), o que pode ter contribuído para a redução da área superficial específica observada (60,99 $m^2 \cdot g^{-1}$). Finalmente, a amostra LS-10 exibe uma morfologia com partículas de tamanhos variados e presença significativa

de mesoporos, enquanto a amostra LS-11 apresenta uma estrutura mais compacta com poros menores e mais uniformemente distribuídos (CALISTO *et al.*, 2014; CASCO *et al.*, 2023; REIS *et al.*, 2022a).

6.7.2.4 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) dos carvões ativados de lodo secundário

A Tabela 47 apresenta os resultados da análise elementar das amostras de carvão efetuada por meio de uma microssonda associada ao Espectrômetro de Dispersão de Energia.

Tabela 47 – Composição elementar das amostras de carvão ativado de lodo secundário (LS-01 a LS-11) obtidos pelo delineamento Plackett-Burman.

Amostra	C (%)	O (%)	Na (%)	Al (%)	Si (%)	Ca (%)	Fe (%)	Outros (%)
LSC_#1	45,05	36,73	6,00	4,27	4,58	1,31	1,45	0,62
LS-01	21,33	42,50	11,41	8,88	7,50	3,25	2,13	3,00
LS-02	49,12	32,54	5,96	4,40	4,57	0,71	1,65	1,05
LS-03	32,15	35,75	6,03	5,92	6,45	2,87	2,77	8,06
LS-04	41,73	30,25	5,87	4,32	5,13	2,15	1,95	8,60
LS-05	8,63	45,12	12,35	9,75	8,32	4,21	3,12	8,50
LS-06	41,07	31,45	6,12	4,85	5,25	2,35	2,05	6,86
LS-07	54,47	25,35	4,25	3,75	4,15	1,85	1,65	4,53
LS-08	38,25	33,45	7,15	5,25	5,85	2,45	2,15	5,45
LS-09	35,65	34,85	7,85	5,75	6,15	2,65	2,35	4,75
LS-10	43,25	29,75	5,45	4,15	4,95	2,05	1,85	8,55
LS-11	39,85	32,15	6,75	5,05	5,55	2,25	2,10	6,30

Fonte: Autor (2026).

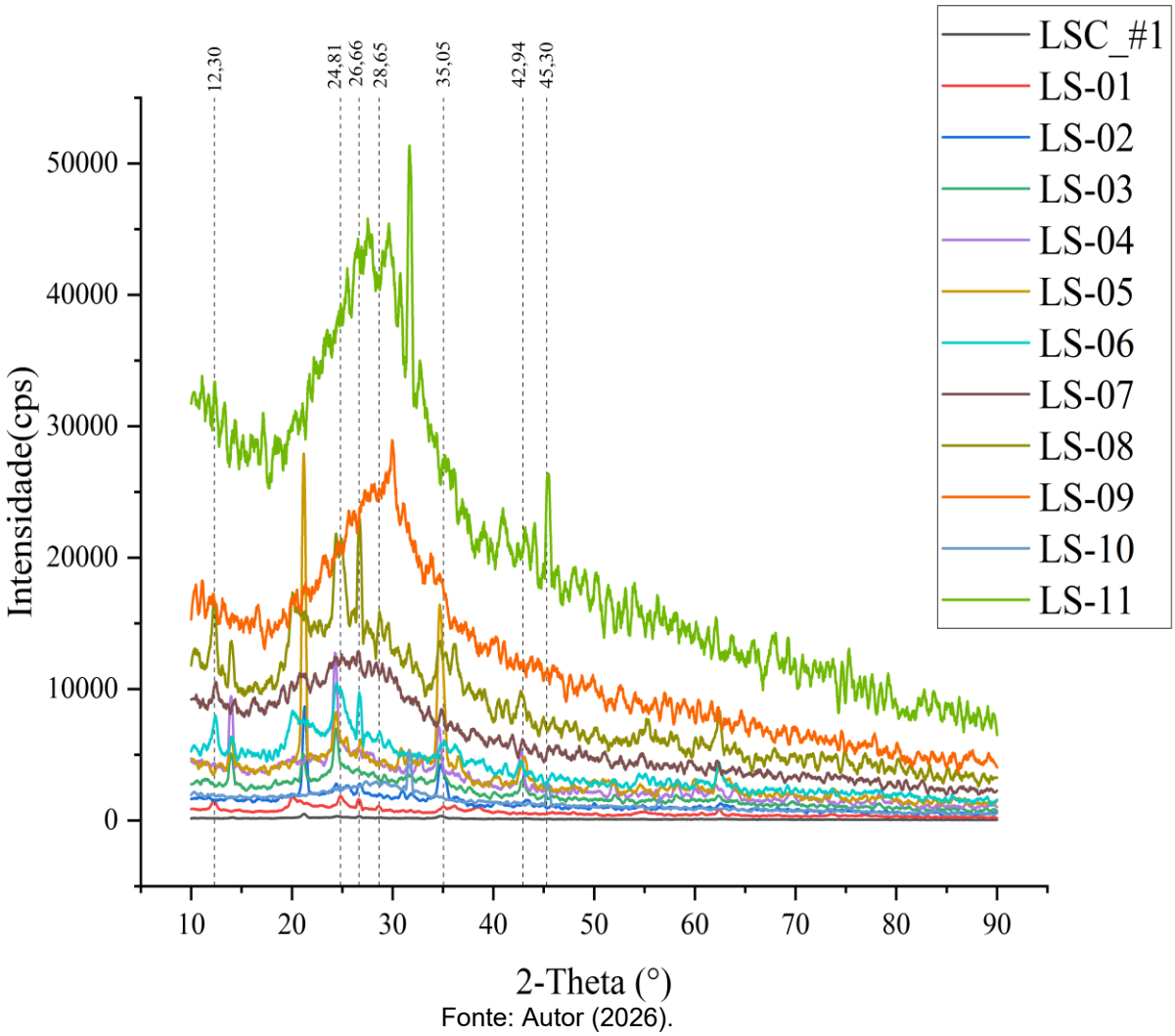
A amostra LSC_#1 apresentou teores elevados de carbono (45,05%) e oxigênio (36,73%), característicos de materiais carbonáceos derivados de biomassa, além de elementos inorgânicos como sódio (6,00%), alumínio (4,27%), silício (4,58%), cálcio (1,31%) e ferro (1,45%), consistentes com a origem do material que contém minerais e compostos inorgânicos provenientes do tratamento de efluentes (DHYANI; BHASKAR, 2018; ODA *et al.*, 2021; TARELHO *et al.*, 2020; VILAS-BOAS *et al.*, 2021). As amostras ativadas apresentam variações significativas na composição elementar em função das condições de ativação. Destaca-se a ampla variação no teor de carbono, de 8,63% (LS-05) a 54,47% (LS-07), mostrando o impacto significativo das condições de pirólise e ativação na composição final (DI STASI *et al.*, 2021). As amostras LS-02, LS-04, LS-06 e LS-10 apresentam composições elementares que sugerem grau de carbonização, com teores de carbono de 49,12%, 41,73%, 41,07% e 43,25%, respectivamente, parâmetro fundamental para aplicações em adsorção de contaminantes (DHYANI; BHASKAR, 2018). A presença de elementos como sódio,

alumínio, silício e ferro em todas as amostras analisadas é característica de carvões ativados derivados de lodo secundário (ALVES *et al.*, 2025). Estes elementos podem desempenhar papéis importantes nas propriedades finais do material, incluindo capacidade adsortiva, reatividade superficial e estabilidade térmica. Em particular, a presença de metais como ferro pode conferir propriedades catalíticas ao material, ampliando seu potencial de aplicação, como destacado em estudos recentes sobre co-pirólise de lodo (CALISTO *et al.*, 2014; KEERTHANA DEVI *et al.*, 2023).

6.7.2.5 Difração de raios X (XRD) dos carvões ativados de lodo secundário

A análise dos difratogramas de raios X das amostras é apresentada na Figura 44. Os difratogramas revelaram picos característicos em ângulos 2θ específicos, permitindo a identificação de fases cristalinas e a estimativa do índice de cristalinidade (CrI).

Figura 44 – Difratogramas de raios X dos carvões ativados de lodo secundário (LS-01 a LS-11) obtidos pelo delineamento Plackett-Burman.



Fonte: Autor (2026).

As amostras revelaram picos característicos em 2θ = 12,30°, 20,03°, 24,81°, 26,66°, 28,65° e 35,05°, indicando presença de calcita ($CaCO_3$), particularmente recorrentes nas amostras LSC_#1, LS-03, LS-04, LS-06 e LS-08, coerente com a presença de cálcio identificada na análise elementar (HAILE *et al.*, 2021; SIMÃO *et al.*, 2018). Destaca-se, entre esses picos, o reflexo em 2θ = 26,66°, observado nas amostras LS-01, 02, 05, 06 e 08, atribuído ao plano (002) e o 2θ = 42,94° atribuído ao plano (100) da amostra LS-11 do grafite, indicando formação de estruturas grafíticas parcialmente ordenadas como resultado do processo térmico de pirólise (ABDULSALAM *et al.*, 2023; LIU *et al.*, 2022b; REIS *et al.*, 2022a).

Adicionalmente, foram identificados picos em 2θ ≈ 21,20°, notadamente em LS-01, LS-02 e LS-05, que indicam um alto grau de cristalinidade e maior organização estrutural induzida pelas condições de ativação química (ABDULSALAM *et al.*, 2023; PÖYKIÖ *et al.*, 2018). Essa elevação na cristalinidade após a ativação também foi relatada por Reis *et al.* (2022), que atribuíram esse comportamento à remoção seletiva de componentes amorfos e ao enriquecimento em fases carbonáceas ordenadas. Por outro lado, as amostras LS-07, LS-09 e LS-11 apresentaram padrões de difração mais difusos, típicos de materiais predominantemente amorfos (PÖYKIÖ *et al.*, 2018; REIS *et al.*, 2022a). Além disso, picos entre 2θ = 34,60° e 34,80° foram registrados em LS-02, LS-03, LS-04 e LS-05, sugerindo a presença de caulinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) ou outras fases silicatadas, compatíveis com a presença de alumínio e silício identificada nas análises elementares. O pico de difração em 45,30° pode ser atribuído à fase de quartzo, como SiO_2 (REIS *et al.*, 2022a).

O índice de cristalinidade na Tabela 48 apresentou ampla variação entre as amostras, com valores de 23,84% (LS-07) a 86,95% (LS-05). As elevadas cristalinidades observadas nas amostras LS-02 (82,52%) e LS-05 (86,95%) sugerem que as condições de ativação associadas a essas amostras promoveram a reorganização estrutural e a formação de domínios cristalinos mais ordenados (ABDULSALAM *et al.*, 2023; MENDOZA *et al.*, 2021; REIS *et al.*, 2022a).

Tabela 48 – Índice de cristalinidade das amostras de carvão ativado de lodo secundário (LS-01 a LS-11) obtidos pelo delineamento Plackett-Burman.

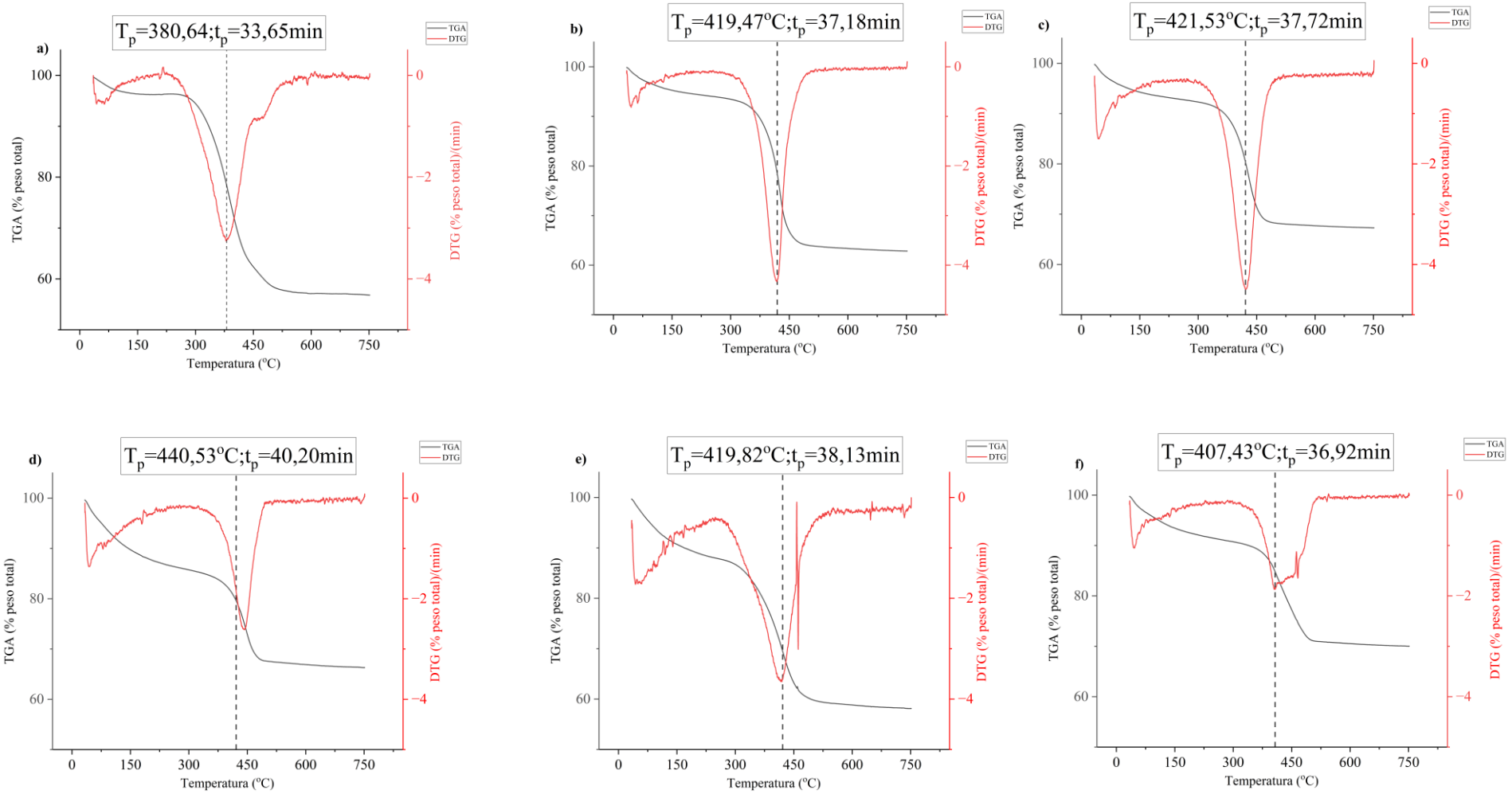
Amostra	$2\theta_{200}$ (°)	I_{200} (cps)	$2\theta_{am}$ (°)	I_{am} (cps)	CrI (%)
LSC_#1	24,81	40,13	17,63	11,83	70,51
LS-01	21,23	54,22	18,30	14,88	72,56
LS-02	21,28	105,10	18,44	11,99	88,59
LS-03	24,38	51,37	18,03	15,04	70,72
LS-04	24,31	80,73	17,56	17,32	78,54
LS-05	21,18	148,49	17,68	12,68	91,46
LS-06	24,40	38,16	18,04	12,16	68,14
LS-07	25,00	36,66	17,34	19,32	47,30
LS-08	24,37	38,26	17,00	13,96	63,51
LS-09	24,49	27,69	17,37	15,54	43,89
LS-10	25,00	26,76	17,49	15,53	41,96
LS-11	24,67	27,42	17,75	15,22	44,49

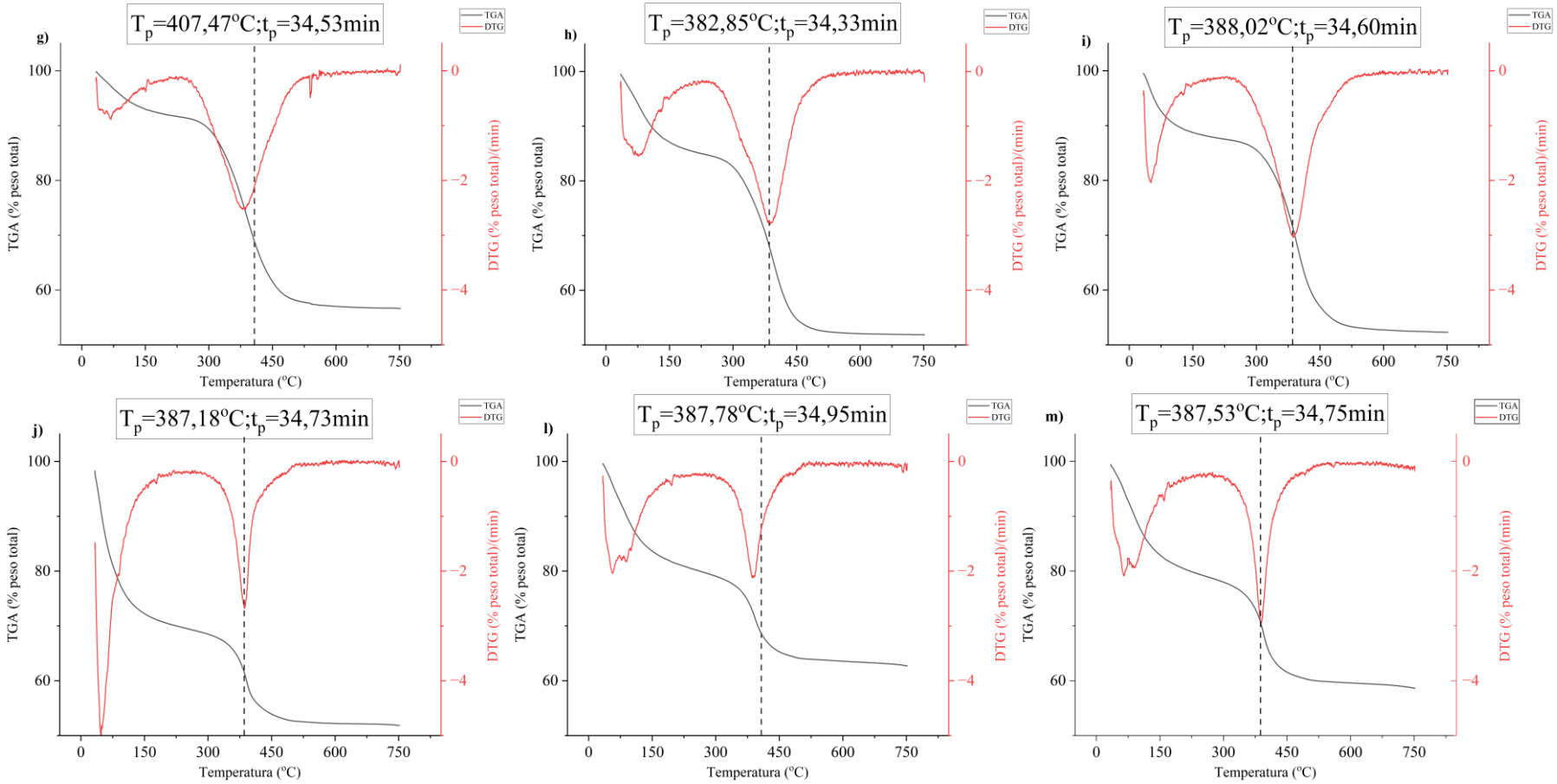
Fonte: Autor (2026).

6.7.2.6 Poder calorífico, análise termogravimétrica (TGA/DTG), cinética de decomposição térmica e parâmetros termodinâmicos do carvão ativado (LS)

O poder calorífico superior (HHV) foi determinado por correlações com a análise imediata, revelando valores significativos para o potencial energético dos materiais (CORDERO *et al.*, 2001; NHUCHHEN; ABDUL SALAM, 2012). O carvão sintetizado LSC_#1 apresentou o maior poder calorífico de 25.134 $kJ \cdot kg^{-1}$, seguido pelo lodo secundário in natura com 22.679 $kJ \cdot kg^{-1}$. Estes valores superam substancialmente os reportados por Coimbra *et al.* (2015) para materiais similares (16.464 $kJ \cdot kg^{-1}$ para lodo secundário e 24.381,61 $kJ \cdot kg^{-1}$ para seu carvão). A comparação entre o lodo secundário e seu carvão sintetizado revela um aumento de aproximadamente 11% no poder calorífico após o processo de ativação, atribuído à redução do teor de voláteis (de 59,23% para 39,21%) e ao aumento do carbono fixo (de 14,74% para 51,06%). O elevado poder calorífico do LSC_#1 correlaciona-se diretamente com seu alto teor de carbono fixo (51,06%) e baixo teor de cinzas (8,98%), confirmando a relação estabelecida entre estas propriedades e o potencial energético de materiais carbonáceos (NHUCHHEN; ABDUL SALAM, 2012). Os perfis termogravimétricos (TGA) e suas derivadas (DTG) apresentados na Figura 45 das amostras de carvões ativados (LS-01 a LS-11) e da amostra carbonizada sem ativação (LSC_#1) revelaram três regiões distintas de perda de massa: desidratação (25–150 °C), desvolatilização e combustão da matéria orgânica (150–600 °C), e decomposição de carbonatos e minerais (>600 °C), comportamento característico de materiais carbonáceos derivados de biomassa (COIMBRA *et al.*, 2015; VYAZOVKIN, 1997).

Figura 45 – Curvas TG e DTG do carvão sem ativação de lodo secundário (LSC_#1) e dos carvões ativados obtidos pelo delineamento Plackett-Burman: a) LSC_#1; b) LS-01; c) LS-02; d) LS-03; e) LS-04; f) LS-05; g) LS-06; h) LS-07; i) LS-08; j) LS-09; l) LS-10; m) LS-11.





Fonte: Autor (2026).

Os parâmetros de combustão calculados para todas as amostras são apresentados na Tabela 49. Esses parâmetros fornecem informações sobre o comportamento térmico das amostras. A temperatura de ignição (T_{onset}) variou entre 150,04 °C (LS-03 e LS-07) e 334,08 °C (LS-01), indicando diferentes graus de reatividade inicial. As amostras com menores temperaturas de ignição mostraram maior facilidade de ignição, atributo desejável para aplicações energéticas (FISCHER *et al.*, 2024; WANG *et al.*, 2021b). Assim, as amostras LS-03 a LS-07 e LS-09 a LS-11 apresentaram maior reatividade inicial em comparação às demais (LSC_#1, LS-01, LS-02 e LS-08), que registraram valores superiores a 270 °C. A temperatura de queima completa (T_b) apresentou variação menos expressiva, entre 455,06 °C (LS-09) e 506,24 °C (LSC_#1). Segundo Reis *et al.* (2022), menores valores de T_b indicam que a combustão se completa em temperaturas mais baixas, o que é vantajoso para aplicações que visam reduzir o consumo energético, destacando-se as amostras LS-09, LS-10 e LS-11 (455,06–459,61 °C) pela eficiência na combustão completa (COIMBRA *et al.*, 2015).

Em relação à temperatura máxima de pico (T_p), correspondente ao ponto de máxima taxa de perda de massa, os valores variaram de 380,64 °C (LSC_#1) até 440,53 °C (LS-03). Conforme discutido por Choudhary *et al.* (2023), T_p representa a temperatura na qual a combustão atinge sua maior intensidade. As amostras LS-01 a LS-04 mostraram os maiores valores de T_p (419,47–440,53 °C), indicando maior estabilidade térmica e exigindo temperaturas mais elevadas para combustão efetiva (CASCO *et al.*, 2023).

Tabela 49 – Parâmetros de combustão das amostras de carvão ativado de lodo secundário (LSC_#1 e LS-01 a LS-11).

Parâmetro	Amostras											
	LSC_#1	**01**	**02**	**03**	**04**	**05**	**06**	**07**	**08**	**09**	**10**	**11**
Temperatura de ignição, T_{onset} (°C)	273,15	334,08	333,80	150,04	150,29	150,11	150,10	150,04	270,63	150,09	150,16	150,09
Tempo de ignição, t_{onset} (min)	23,72	29,92	29,95	12,00	12,00	11,98	11,98	11,98	23,58	12,03	12,00	12,03
Temperatura de queima completa, T_b (°C)	506,24	475,18	476,51	488,44	486,88	503,92	499,88	482,58	496,54	455,06	458,59	459,61
Tempo de queima completa, t_b (min)	47,48	44,22	44,40	45,63	45,45	47,20	46,83	45,05	46,48	42,27	42,60	42,73
Temperatura máxima de pico, T_p (°C)	380,64	419,47	421,53	440,53	419,82	407,43	385,43	382,85	388,02	387,18	387,78	387,53
Tempo máximo de pico, t_p (min)	33,95	37,18	37,72	40,20	38,13	36,92	34,53	34,33	34,60	34,73	34,95	34,75
Taxa máxima de combustão, DTG_{max} (%perda total/min)	3,25	4,36	3,17	2,64	3,58	1,99	2,58	2,84	3,09	2,69	2,20	3,03
Taxa média de combustão, $\lvert DTG_{média}$ (%perda total/min)$\rvert$	0,64	0,53	0,44	0,39	0,54	0,39	0,60	0,58	0,60	0,34	0,34	0,40
Faixa de tempo de $\lvert DTG/DTG_{max}=0,5$; $t_{0,5}$ (min)$\rvert$	9,89	5,42	6,63	5,45	8,22	10,27	12,57	10,57	9,08	3,82	4,87	3,65
[1]Índice de ignição, D_i (%perda total)/(min³·10⁻³)	4,04	3,92	2,81	5,48	7,81	4,51	6,24	6,91	3,79	6,45	5,23	7,24
[2]Índice de queima completa, D_b (%perda total)/(min³·10⁻⁵)	20,39	48,91	28,56	26,42	25,11	11,14	12,70	17,39	21,17	48,08	30,29	55,86
[3]Índice de combustão, S (%perda total²/(min²·°C³·10⁻⁸)	5,51	4,38	2,65	9,26	17,43	6,76	13,70	15,15	5,09	8,81	7,32	11,70
[4]Índice de estabilidade de combustão, H_f (°C·10³)	1,04	0,97	1,14	1,17	1,15	1,34	1,17	1,11	1,06	0,94	1,03	0,86

(1)$D_i=DTG_{max}/(t_p \cdot t_i)$; (2)$D_b=DTG_{max}/(t_{0,5} \cdot t_p \cdot t_b)$; (3)$S=(DTG_{max} \cdot DTG_{média})/(T_{onset}^2 \cdot T_b)$; (4)$H_f=T_p \cdot \ln(t_{0,5}/DTG_{média})$

Fonte: Autor (2026).

A taxa máxima de combustão (DTG_{max}) variou entre 1,99 %·min⁻¹ (LS-05) e 4,36 %·min⁻¹ (LS-01), enquanto a taxa média de combustão (DTG_{mean}) oscilou entre 0,34 %·min⁻¹ (LS-09 e LS-10) e 0,64 %·min⁻¹ (LSC_#1). Esses índices refletem diretamente a velocidade e intensidade das reações de combustão (MUREDDU *et al.*, 2018). Os valores elevados de DTG_{max} e $DTG_{média}$, como observados para as amostras LS-01 e LSC_#1, respectivamente, indicam combustão rápida e vigorosa (FISCHER *et al.*, 2024; YUANYUAN *et al.*, 2015). Quanto à faixa de tempo $t_{0,5}$, definida pelo período em que a taxa de combustão supera 50% da máxima, variou de 3,65 min (LS-11) até 12,57 min (LS-06). Os menores tempos, observados nas amostras LS-09, LS-10 e LS-11 (3,65 – 4,87 min), indicam combustão rápida e concentrada, enquanto tempos maiores nas amostras LS-05, LS-06 e LS-07 (10,27 – 12,57 min) sugerem um processo mais prolongado e gradual (CASCO *et al.*, 2023; YUANYUAN *et al.*, 2015).

O índice de ignição (D_i) apresentou valores entre $2{,}81\times10^{-3}$ (LS-02) e $7{,}81\times10^{-3}$ (LS-04), destacando-se as amostras LS-04, LS-11 e LS-07 pelos maiores valores, o que indica maior facilidade inicial de combustão, um aspecto desejável em processos que requerem rápida ignição (REVERTE *et al.*, 2007). O índice de queima completa (D_b) variou amplamente, desde $11{,}14\times10^{-5}$ (LS-05) até $55{,}86\times10^{-5}$ (LS-11), sendo mais elevado nas amostras LS-11, LS-01 e LS-09, refletindo maior eficiência na fase final de combustão e destacando-se como parâmetro importante na avaliação global do processo (REIS *et al.*, 2022a). O índice global de combustão (S) apresentou valores de $2{,}65\times10^{-8}$ (LS-02) até $17{,}43\times10^{-8}$ (LS-04), indicando desempenho superior nas amostras LS-04, LS-07 e LS-06, e destacando o potencial destes carvões como combustíveis sólidos, conforme discutido por Wang *et al.* (2021). Já o índice de estabilidade de combustão (H_f), que variou entre $0{,}86\times10^{3}$ (LS-11) e $1{,}34\times10^{3}$ (LS-05), evidenciou maior estabilidade e liberação controlada de energia nas amostras LS-05, LS-03 e LS-06.

A aplicação do método de Coats-Redfern de primeira ordem permitiu determinar os parâmetros cinéticos de energia de ativação e fator pré-exponencial (COIMBRA *et al.*, 2015; RAZA *et al.*, 2023; VYAZOVKIN, 1997; WILK *et al.*, 2021). Os resultados apresentados na Tabela 50 mostram que a energia de ativação varia significativamente com o grau de conversão, indicando a natureza complexa e heterogênea do processo de combustão (RAZA *et al.*, 2023). Observou-se na Tabela

50 a variação expressiva de energia de ativação (E_a) em função do grau de conversão (α), especialmente em α = 0,5, com valores entre 56,08 kJ·mol⁻¹ (LS-03) e 73,94 kJ·mol⁻¹ (LSC_#1) e excelente ajuste ao modelo (R^2 > 0,99). Para a maioria das amostras (LSC_#1, LS-01, LS-02, LS-04, LS-06, LS-08, LS-10), a E_a diminuiu com o aumento de α, indicando maior facilidade de combustão em estágios mais avançados, tendência reportada por Choudhary *et al.* (2023). Contudo, as amostras LS-03, LS-05, LS-07, LS-09 e LS-11 exibiram inicialmente aumento intermediário da E_a, seguido por redução, comportamento atribuído à presença de componentes com diferentes reatividades (POSTAWA *et al.*, 2022).

Os valores obtidos para E_a estão em concordância com a literatura para materiais carbonáceos semelhantes, como aqueles derivados de lodo de esgoto com valores entre 70 a 120 kJ·mol⁻¹ (WANG *et al.*, 2021) e biocarvão de várias biomassas entre 50 a 90 kJ·mol⁻¹ (ÁLVAREZ *et al.*, 2016), atestando a qualidade e relevância dos resultados. O fator pré-exponencial (A) para α = 0,5 variou entre 9,32×10² min⁻¹ (LS-03) e 1,02×10⁶ min⁻¹ (LSC_#1), representando a frequência de colisões moleculares. Tais valores refletem a entropia de ativação e esclarecem aspectos do mecanismo de reação (VYAZOVKIN, 1997).

Na Tabela 50, com base nos parâmetros cinéticos, foram determinados os parâmetros termodinâmicos de ativação: entalpia (ΔH), energia livre de Gibbs (ΔG) e entropia (ΔS), importantes para avaliar a viabilidade da combustão. A entalpia de ativação seguiu o comportamento de E_a, com valores entre 51,97 kJ·mol⁻¹ (LS-03) e 69,83 kJ·mol⁻¹ (LSC_#1), indicando barreiras energéticas menores e maior facilidade de combustão para amostras como LS-03 (CASCO *et al.*, 2023; YUANYUAN *et al.*, 2015).

Tabela 50 – Parâmetros cinéticos e termodinâmicos de decomposição térmica das amostras de carvão ativado de lodo secundário obtidos pelo delineamento Plackett-Burman.

Amostra	α	$T_{média}$	T_{max}	y=a+b·x		R^2	E_a	A	ΔH	∆G	∆S
		(K)	(K)	a	b		(kJ·mol^{-1})	(min^{-1})	(J·mol^{-1})×(10^3)	(J·mol^{-1})×(10^4)	(J·mol^{-1}·K^{-1})
	0,1	463,50	582,61	-13,88	-0,23	0,6492	1,90	2,15×10^{-3}	463,48	176,48	0,49
	0,2	597,28	611,86	-4,50	-5,86	0,9996	48,75	6,50×10^{2}	596,87	169,19	0,70
	0,3	621,85	631,76	-3,22	-6,65	0,9998	55,27	2,66×10^{3}	621,39	172,44	0,71
	0,4	639,54	647,00	-1,86	-7,51	0,9998	62,42	1,17×10^{4}	639,02	174,60	0,72
LSC_#1	**0,5**	**653,76**	**660,17**	**-0,87**	**-8,15**	**0,9999**	**67,74**	**3,41×10^{4}**	**653,20**	**176,44**	**0,72**
	0,6	666,77	673,10	-1,00	-8,06	0,9999	67,04	2,98×10^{4}	666,21	178,74	0,72
	0,7	680,81	688,32	-2,44	-7,09	0,9993	58,91	6,15×10^{3}	680,32	182,29	0,72
	0,8	700,89	713,59	-6,04	-4,60	0,9896	38,24	1,09×10^{2}	700,57	190,23	0,72
	0,9	738,46	763,74	-7,60	-3,51	0,9941	29,16	1,75×10^{1}	738,22	203,77	0,70
	0,1	410,61	487,19	-13,77	-0,16	0,2589	1,34	1,68×10^{-3}	410,60	147,82	0,54
	0,2	561,56	637,73	-11,84	-1,50	0,9079	12,49	1,08×10^{-1}	561,46	183,84	0,59
	0,3	650,70	664,27	-5,99	-5,23	0,9931	43,47	1,31×10^{2}	650,34	183,53	0,70
	0,4	671,99	679,37	-1,13	-8,45	0,9977	70,28	2,74×10^{4}	671,41	183,54	0,72
LS-01	0,5	684,84	689,73	4,07	-11,98	0,9986	99,63	7,03×10^{6}	684,01	182,92	0,73
	0,6	693,77	697,27	9,97	-16,06	0,9986	133,49	3,44×10^{9}	692,66	181,86	0,73
	0,7	**700,85**	**704,09**	**14,39**	**-19,13**	**0,9999**	**159,07**	**3,40×10^{11}**	**699,53**	**181,09**	**0,74**
	0,8	709,13	714,50	6,46	-13,54	0,9937	112,59	8,67×10^{7}	708,19	184,15	0,73
	0,9	729,76	745,83	-3,76	-6,22	0,9869	51,75	1,45×10^{3}	729,33	194,84	0,72
	0,1	356,82	390,70	-10,68	-1,16	0,8773	9,68	2,69×10^{-1}	356,74	110,21	0,63
	0,2	495,41	600,14	-13,40	-0,14	0,9592	1,15	2,10×10^{-3}	495,40	181,44	0,52
	0,3	627,15	655,22	-11,54	-1,53	0,8883	12,69	1,49×10^{-1}	627,04	187,60	0,67
	0,4	665,57	675,76	-5,07	-5,73	0,9950	47,67	3,59×10^{2}	665,17	184,64	0,71
LS-02	0,5	682,61	688,98	-0,51	-8,82	0,9982	73,29	5,29×10^{4}	682,00	184,47	0,72
	0,6	694,30	699,15	3,47	-11,56	0,9991	96,07	3,71×10^{6}	693,50	184,29	0,73
	0,7	**703,94**	**708,32**	**6,61**	**-13,75**	**0,9998**	**114,31**	**1,02×10^{8}**	**702,99**	**184,25**	**0,73**
	0,8	713,83	719,29	5,64	-13,06	0,9993	108,59	3,69×10^{7}	712,93	185,78	0,73
	0,9	731,60	744,37	-0,76	-8,44	0,9900	70,15	3,93×10^{4}	731,02	192,55	0,72
	0,1	333,00	349,54	-5,07	-2,93	0,9523	24,33	1,84×10^{2}	332,80	95,11	0,68
	0,2	370,34	390,85	-10,25	-1,14	0,9845	9,44	4,00×10^{-1}	370,26	108,84	0,67
	0,3	425,90	460,66	-12,72	-0,17	0,7676	1,41	5,08×10^{-3}	425,89	135,83	0,63
	0,4	539,48	618,08	-14,19	-0,51	0,9858	4,26	3,52×10^{-3}	539,44	187,71	0,57
LS-03	0,5	649,07	680,62	-12,52	-0,54	0,6735	4,51	1,98×10^{-2}	649,03	197,79	0,66
	0,6	691,64	702,58	-6,59	-4,56	0,9883	37,89	6,25×10^{1}	691,33	190,72	0,71
	0,7	709,77	716,43	-0,73	-8,67	0,9967	72,10	4,18×10^{4}	709,17	189,34	0,73
	0,8	**722,97**	**729,00**	**3,64**	**-11,80**	**0,9998**	**98,10**	**4,50×10^{6}**	**722,15**	**189,16**	**0,73**
	0,9	742,13	755,59	-1,60	-7,96	0,9879	66,15	1,61×10^{4}	741,58	196,10	0,72
LS-04	0,1	346,54	369,08	-7,63	-2,19	0,9651	18,21	1,06×10^{1}	346,39	101,81	0,66

	0,2	413,26	457,08	-12,99	-0,21	0,6275	1,76	$4,83\times10^{-3}$	413,25	135,22	0,61
	0,3	526,18	595,80	-14,32	-0,38	0,9191	3,15	$2,29\times10^{-3}$	526,15	182,00	0,58
	0,4	615,57	635,12	-10,38	-1,94	0,9905	16,12	$6,00\times10^{-1}$	615,44	178,19	0,69
	0,5	648,33	661,49	-8,26	-3,28	0,9969	27,29	$8,48\times10^{0}$	648,10	181,82	0,70
	0,6	671,58	681,41	-5,81	-4,90	0,9979	40,75	$1,46\times10^{2}$	671,24	183,99	0,72
	0,7	689,85	697,82	-3,19	-6,69	0,9989	55,62	$2,76\times10^{3}$	689,39	185,42	0,72
	0,8	**707,07**	**716,05**	**-2,40**	**-7,24**	**0,9997**	**60,18**	$\mathbf{6,59\times10^{3}}$	**706,57**	**188,34**	**0,72**
	0,9	737,70	760,03	-6,68	-4,15	0,9735	34,48	$5,19\times10^{1}$	737,41	201,39	0,71
	0,1	345,47	370,44	-8,89	-1,73	0,9260	14,40	$2,39\times10^{0}$	345,35	102,90	0,65
	0,2	415,73	460,69	-12,97	-0,23	0,6827	1,91	$5,35\times10^{-3}$	345,35	136,05	0,45
	0,3	544,85	629,18	-13,28	-0,28	0,8194	2,35	$4,81\times10^{-3}$	415,71	187,52	0,36
	0,4	649,12	669,54	-10,53	-2,03	0,9382	16,91	$5,46\times10^{-1}$	544,83	188,59	0,53
LS-05	0,5	678,90	687,29	-4,09	-6,33	0,9965	52,60	$1,06\times10^{3}$	648,98	185,84	0,67
	0,6	695,67	703,84	-3,73	-6,57	0,9999	54,64	$1,58\times10^{3}$	678,46	188,89	0,70
	0,7	712,68	721,42	-6,64	-5,86	0,9999	48,72	$7,68\times10^{1}$	695,22	204,59	0,68
	0,8	730,83	739,89	-2,58	-7,40	0,9980	61,52	$5,60\times10^{3}$	712,27	195,15	0,70
	0,9	**753,66**	**767,02**	**-1,38**	**-8,29**	**0,9995**	**68,89**	$\mathbf{2,09\times10^{4}}$	**730,32**	**199,23**	**0,69**
	0,1	370,70	407,35	-10,60	-1,27	0,9160	10,60	$3,18\times10^{-1}$	370,61	114,98	0,63
	0,2	490,43	575,49	-12,99	-0,57	0,8979	4,74	$1,30\times10^{-2}$	490,39	168,85	0,56
	0,3	593,24	610,45	-8,91	-2,92	0,9923	24,26	$3,96\times10^{0}$	593,04	170,28	0,69
	0,4	622,03	633,56	-6,78	-4,21	0,9991	35,00	$4,78\times10^{1}$	621,74	173,66	0,71
LS-06	0,5	642,92	651,92	-5,15	-5,24	0,9995	43,60	$3,05\times10^{2}$	642,56	176,41	0,72
	0,6	**660,46**	**668,64**	**-4,24**	**-5,83**	**0,9999**	**48,48**	$\mathbf{8,37\times10^{2}}$	**660,06**	**179,25**	**0,72**
	0,7	677,82	686,78	-4,41	-5,72	0,9999	47,52	$6,92\times10^{2}$	677,42	183,07	0,72
	0,8	698,88	710,89	-5,51	-4,96	0,9994	41,23	$2,00\times10^{2}$	698,54	189,06	0,72
	0,9	733,91	757,27	-6,99	-3,90	0,9947	32,46	$3,60\times10^{1}$	733,64	201,04	0,70
	0,1	339,99	357,33	-4,95	-3,06	0,9902	25,46	$2,16\times10^{2}$	339,78	97,39	0,68
	0,2	381,38	405,19	-10,98	-0,90	0,9285	7,52	$1,54\times10^{-1}$	339,78	113,89	0,56
	0,3	483,87	563,74	-13,20	-0,18	0,9524	1,48	$3,31\times10^{-3}$	381,32	168,58	0,38
	0,4	586,63	608,52	-11,14	-1,35	0,9493	11,26	$1,98\times10^{-1}$	483,86	171,93	0,51
LS-07	0,5	621,87	635,36	-8,56	-2,91	0,9975	24,22	$5,60\times10^{0}$	586,54	174,61	0,65
	0,6	645,64	655,68	-6,37	-4,30	0,9976	35,79	$7,40\times10^{1}$	621,67	177,12	0,68
	0,7	664,50	672,82	-3,99	-5,86	0,9992	48,72	$1,08\times10^{3}$	645,34	178,90	0,69
	0,8	**682,48**	**691,88**	**-3,32**	**-6,31**	**0,9999**	**52,42**	$\mathbf{2,27\times10^{3}}$	**664,09**	**182,19**	**0,70**
	0,9	710,65	729,76	-5,62	-4,71	0,9926	39,15	$1,71\times10^{2}$	682,04	191,94	0,67
	0,1	331,56	346,13	-3,17	-3,54	0,9519	29,45	$1,49\times10^{3}$	331,32	93,50	0,69
	0,2	402,02	456,94	-12,53	-0,32	0,7538	2,66	$1,16\times10^{-2}$	402,00	132,64	0,59
LS-08	0,3	527,14	598,16	-12,35	-0,78	0,8980	6,50	$3,40\times10^{-2}$	527,09	172,65	0,59
	0,4	613,79	629,59	-9,16	-2,68	0,9937	22,30	$2,82\times10^{0}$	613,60	174,83	0,70
	0,5	640,11	650,40	-6,40	-4,41	0,9978	36,70	$7,32\times10^{1}$	639,80	176,91	0,71
	0,6	658,68	666,43	-3,79	-6,11	0,9991	50,80	$1,38\times10^{3}$	658,26	178,37	0,72

	0,7	**674,34**	**681,83**	**-2,59**	**-6,91**	**0,9999**	**57,46**	**$5{,}20\times10^{3}$**	**673,86**	**180,57**	**0,72**
	0,8	692,66	703,49	-4,51	-5,60	0,9972	46,54	$6{,}18\times10^{2}$	692,27	186,18	0,72
	0,9	727,96	753,23	-7,71	-3,34	0,9982	27,80	$1{,}51\times10^{1}$	727,73	200,89	0,70
	0,1	**311,04**	**316,95**	**18,12**	**-9,95**	**0,9892**	**82,73**	**$7{,}35\times10^{-12}$**	**310,35**	**82,40**	**0,72**
	0,2	321,87	326,84	3,66	-5,38	0,9924	44,74	$2{,}10\times10^{6}$	321,50	85,44	0,72
	0,3	333,46	339,97	-4,53	-2,71	0,9933	22,49	$2{,}92\times10^{2}$	333,27	90,02	0,72
	0,4	350,86	361,38	-9,10	-1,15	0,9923	9,56	$1{,}28\times10^{0}$	350,78	97,81	0,70
LS-09	0,5	381,33	400,91	-11,52	-0,27	0,8189	2,24	$2{,}68\times10^{-2}$	381,31	113,32	0,67
	0,6	482,68	563,91	-13,67	-0,60	0,9832	5,02	$6{,}99\times10^{-3}$	482,64	168,66	0,56
	0,7	604,12	646,20	-11,10	-0,99	0,9116	8,26	$1{,}51\times10^{-1}$	604,05	180,48	0,66
	0,8	657,81	667,12	-4,49	-5,27	0,9739	43,81	$5{,}92\times10^{2}$	657,45	176,19	0,72
	0,9	689,86	714,88	-8,02	-2,86	0,9627	23,78	$9{,}37\times10^{0}$	689,66	190,55	0,70
	0,1	326,40	336,69	2,49	-5,35	0,9894	44,46	$6{,}47\times10^{5}$	326,03	89,72	0,70
	0,2	347,97	358,96	-6,39	-2,38	0,9973	19,75	$4{,}01\times10^{1}$	347,81	97,11	0,70
	0,3	371,20	383,29	-8,73	-1,53	0,9905	12,74	$2{,}48\times10^{0}$	371,09	104,41	0,70
	0,4	407,38	431,20	-11,96	-0,29	0,8208	2,41	$1{,}86\times10^{-2}$	407,36	123,41	0,66
LS-10	0,5	493,93	556,29	-13,66	-0,45	0,9825	3,73	$5{,}23\times10^{-3}$	493,90	166,60	0,59
	0,6	597,32	639,28	-11,67	-0,78	0,9286	6,45	$6{,}64\times10^{-2}$	597,27	181,13	0,65
	0,7	651,42	662,95	-7,18	-3,65	0,9777	30,35	$2{,}78\times10^{1}$	651,17	178,70	0,71
	0,8	**673,06**	**682,81**	**-3,74**	**-5,92**	**0,9972**	**49,18**	**$1{,}41\times10^{3}$**	**672,65**	**179,88**	**0,72**
	0,9	714,77	747,48	-9,29	-2,10	0,9528	17,49	$1{,}94\times10^{0}$	714,62	201,87	0,69
	0,1	330,21	342,49	-0,56	-4,42	0,9969	36,71	$2{,}51\times10^{4}$	329,90	92,03	0,69
	0,2	353,83	365,05	-6,49	-2,39	0,9979	19,87	$3{,}62\times10^{1}$	353,66	98,90	0,70
	0,3	378,93	392,68	-9,38	-1,33	0,9838	11,08	$1{,}13\times10^{0}$	378,84	107,64	0,69
	0,4	423,03	453,01	-12,51	-0,10	0,3783	0,81	$3{,}59\times10^{-3}$	423,02	134,27	0,64
LS-11	0,5	523,79	594,50	-13,89	-0,52	0,9958	4,35	$4{,}88\times10^{-3}$	523,75	179,05	0,58
	0,6	620,56	647,70	-11,97	-0,63	0,7480	5,24	$4{,}00\times10^{-2}$	620,52	185,15	0,67
	0,7	657,67	666,30	-5,03	-5,11	0,9775	42,49	$3{,}35\times10^{2}$	657,32	177,86	0,72
	0,8	**674,71**	**683,07**	**-1,86**	**-7,20**	**0,9929**	**59,87**	**$1{,}12\times10^{4}$**	**674,21**	**178,83**	**0,73**
	0,9	715,89	749,94	-9,52	-1,94	0,9412	16,15	$1{,}42\times10^{0}$	715,76	203,08	0,68

Fonte: Autor (2026).

A energia livre de Gibbs (ΔG) foi positiva em todas as amostras (142,30 – 156,80 $kJ \cdot mol^{-1}$), confirmando que a formação do complexo ativado não é espontânea e requer aporte energético externo, consistente com resultados anteriores (NAQVI *et al.*, 2019b). A entropia de ativação (ΔS) foi negativa em todas as amostras, variando entre -268,40 $J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$ (LS-02) e -292,70 $J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$ (LS-05), sugerindo mecanismo associativo típico de reações heterogêneas em fase sólida (UDDIN MONIR *et al.*, 2024).

Comparativamente, as amostras LS-03, LS-04 e LS-07 apresentaram desempenho térmico superior, com baixos valores de E_a e ΔH e elevados índices globais de combustão (S) e ignição (D_i). Essas amostras foram produzidas sob condições intermediárias de temperatura e razão de impregnação, sugerindo uma faixa ideal para essas variáveis. Por outro lado, amostras como LSC_#1, LS-01 e LS-02, apresentaram desempenho inferior, corroborando a existência de condições ótimas intermediárias para ativação. Dessa forma, os resultados mostram que os carvões ativados derivados de lodo secundário possuem potencial significativo como combustíveis sólidos alternativos, com desempenho térmico comparável ou superior aos materiais similares reportados na literatura.

6.7.3 Carvão ativado gerado pelo DCCR do LPLS

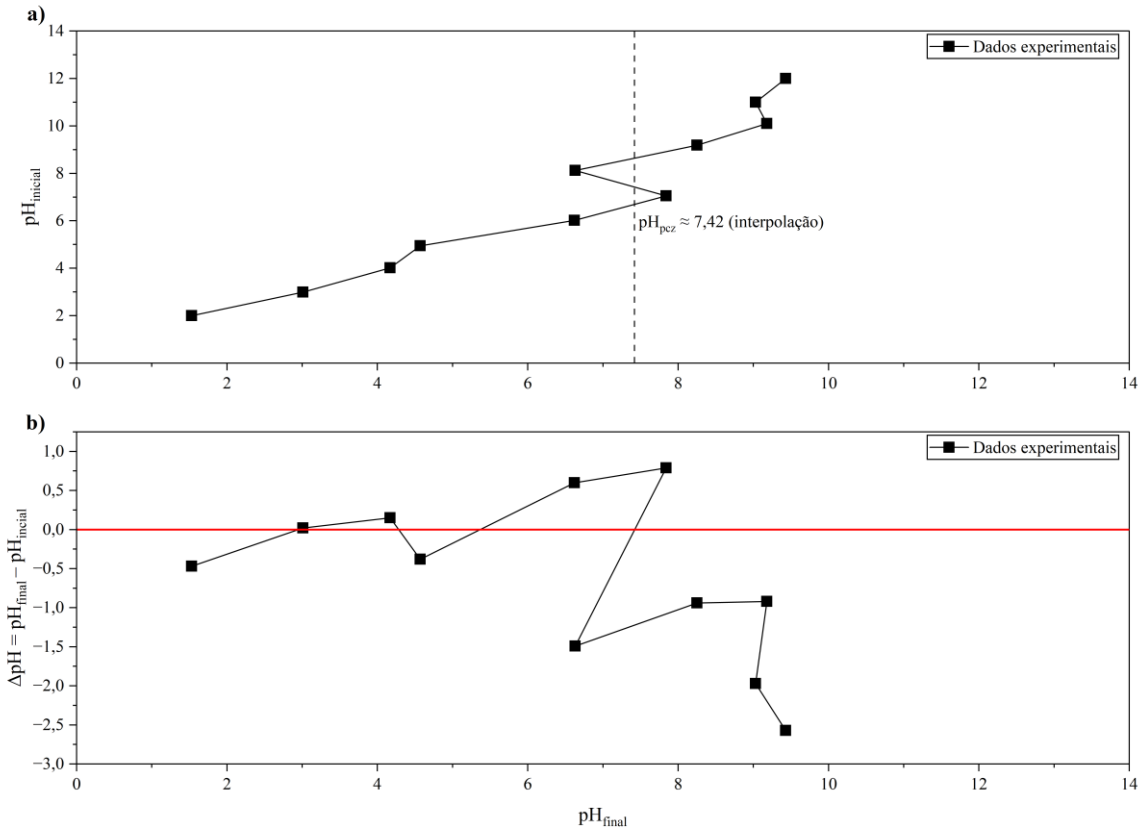
6.7.3.1 pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}) da amostra LPLS-08

Dentre os carvões ativados obtidos neste estudo, a amostra LPLS-08 foi a que apresentou o melhor desempenho textural em termos de área superficial específica (S_{BET}). Em razão desse desempenho superior, essa amostra foi selecionada para a determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}), parâmetro importante para interpretar a química de superfície do adsorvente e o papel das interações eletrostáticas no processo de adsorção. O pH_{pcz} corresponde ao valor de pH em que a carga líquida superficial do material é nula; abaixo desse valor, a superfície tende a apresentar caráter positivo, enquanto acima dele predomina carga líquida negativa (SIMÓN *et al.*, 2024).

Na Figura 46a pH_{final} *versus* $pH_{inicial}$, os pontos experimentais não acompanham integralmente a reta de identidade ao longo de toda a faixa avaliada, evidenciando

heterogeneidade superficial. Ainda assim, a região próxima à neutralidade concentrou a mudança global mais representativa do sistema, pois, a partir de pH inicial superior a 8,0, os valores de pH_{final} passaram a permanecer abaixo da reta $pH_{final} = pH_{inicial}$ e a exibir tendência de invariância relativa. No gráfico de ΔpH *versus* $pH_{inicial}$, esse comportamento se torna mais claro, já que a faixa entre 7,1 e 8,1 corresponde à transição mais robusta entre ΔpH positivo e negativo, seguida de manutenção contínua de valores negativos até o final da faixa experimental. Por esse motivo, essa região foi adotada como a base mais adequada para a definição do pH_{pcz} da LPLS-08.

Figura 46 – Determinação do pH_{pcz} de LPLS-08: a) $pH_{inicial}$ *vs* pH_{final} e b) ΔpH *vs* pH_{final}.



Fonte: Autor (2026).

Na Figura 46b, os dados experimentais confirmam comportamento não monotônico em meio ácido, com cruzamentos pontuais de ΔpH ao longo da faixa inicial de pH (NETTO *et al.*, 2025). Esse resultado indica que, em pH inferior a ≈7,42, obtido por interpolação entre os dois pontos, a superfície do adsorvente tende a permanecer positivamente carregada, ao passo que, acima desse limite, passa a apresentar

predominância de carga negativa (AL-MALIKY *et al.*, 2021; GUTIERREZ-MARTINEZ *et al.*, 2026; NETTO *et al.*, 2025; ODA *et al.*, 2021).

O ponto de carga zero determinado para o LPLS-08 (pH_{pcz} ≈ 7,42) é um parâmetro importante para interpretar a adsorção dos compostos responsáveis pela cor e da DQO no efluente industrial. Esse parâmetro corresponde ao pH em que a carga superficial líquida do adsorvente é nula, refletindo o equilíbrio entre a protonação e a desprotonação dos grupos funcionais presentes na superfície do carvão, como hidroxilas, carboxilas e grupos fenólicos (AYAWEI *et al.*, 2017). Em valores de pH inferiores ao pH_{pcz}, ocorre protonação desses grupos, tornando a superfície do material predominantemente positiva (AL-MALIKY *et al.*, 2021; GUTIERREZ-MARTINEZ *et al.*, 2026).

A literatura mostra que impurezas minerais e espécies alcalinas presentes em carvões ativados podem elevar o pH_{pcz} e interferir na sua determinação, uma vez que a difusão dessas espécies para a solução altera o equilíbrio ácido-base durante o ensaio (FIJOŁEK *et al.*, 2021). Netto *et al.* (2025) reportaram pH_{pcz} de 5,73 para o carvão ativado com KOH e 5,15 para o ativado com ácido fosfórico, além de destacarem que valores entre 4,0 e 6,0 são recorrentes para lodos do setor de celulose e papel. Em outro trabalho, a amostra de carvão ativado com NaOH proveniente do lodo secundário (biológico) de uma fábrica de polpa celulósica apresentou valores de pH_{pcz} 8,5–9,7, acima da faixa observada para LPLS-08. Esses resultados indicam que as amostras de carvão ativado apresentaram tendência mais acentuada à carga positiva em pH próximo da neutralidade, caracterizando materiais de natureza superficial mais básica (ODA *et al.*, 2021).

Do ponto de vista aplicado, esse comportamento é relevante para a interpretação dos ensaios de adsorção de cor e DQO. Em efluentes de polpa celulósica, a cor está associada principalmente à presença de lignina dissolvida, compostos fenólicos e derivados resinosos. Assim, em condições de pH abaixo da faixa de pH_{pcz} da LPLS-08, a superfície tende a apresentar condição mais favorável à atração eletrostática de frações aniônicas desses constituintes (KUMAR *et al.*, 2021). Acima desse intervalo, a contribuição eletrostática tende a diminuir, tornando relativamente mais importantes

mecanismos complementares de adsorção, especialmente em sistemas complexos contendo matéria orgânica dissolvida (NETTO *et al.*, 2025).

Como o efluente da indústria de polpa celulósica apresenta valores próximos da neutralidade, com pH abaixo do pH_{pcz}, infere-se que, nas condições experimentais, a superfície do carvão estava majoritariamente protonada e, portanto, positivamente carregada (AHMAD *et al.*, 2020). Essa condição favorece a atração eletrostática de espécies aniônicas presentes no efluente, como ligninas oxidadas, substâncias húmicas e outros compostos aromáticos cromóforos. Esse comportamento ajuda a explicar a maior remoção de cor em comparação com a DQO, uma vez que os cromóforos aniônicos tendem a interagir de forma mais favorável com a superfície positiva do adsorvente, enquanto a DQO representa um conjunto mais amplo e heterogêneo de compostos orgânicos, incluindo espécies neutras e recalcitrantes, menos dependentes desse tipo de interação (CHIQUITO *et al.*, 2020; HÄMÄLÄINEN *et al.*, 2022; KUMAR *et al.*, 2021).

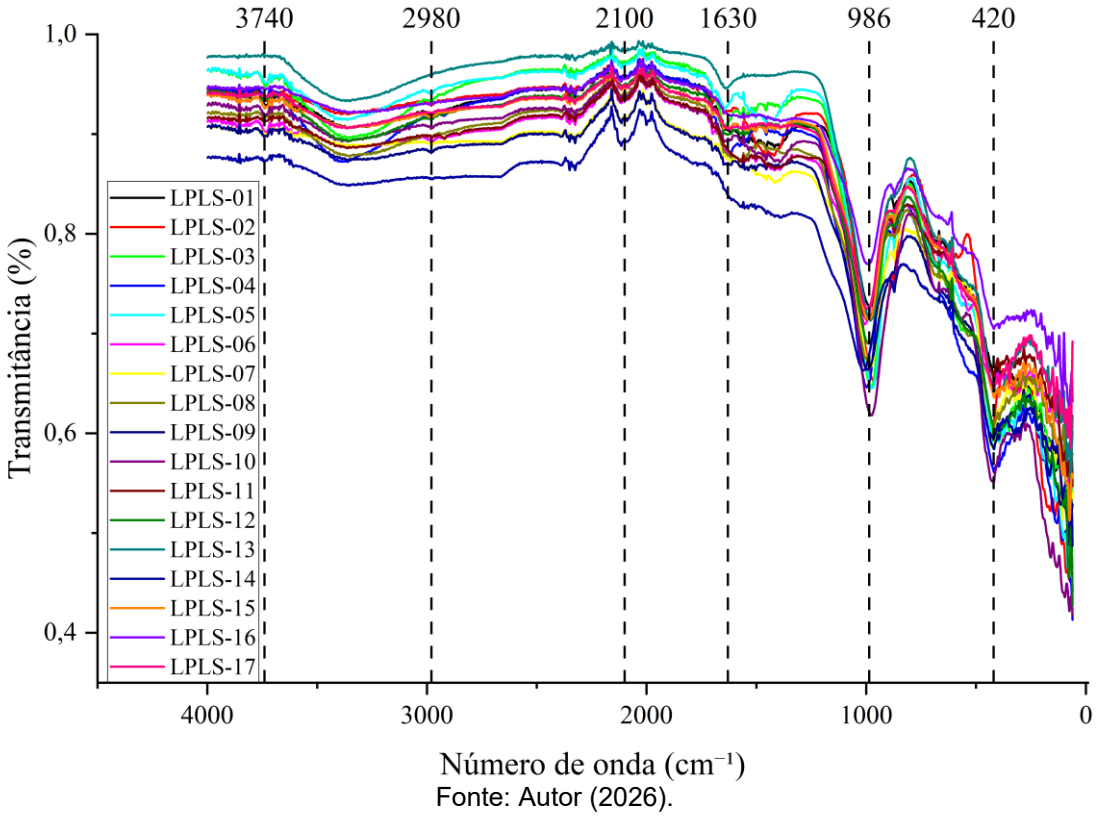
Em síntese, a determinação do pH_{pcz} mostrou que a LPLS-08, selecionada por apresentar a maior área superficial específica entre as amostras do presente estudo, possui superfície neutra a levemente básica. A Figura 46 sustentou essa interpretação ao evidenciar transição mais definida entre ΔpH positivo e negativo e uma faixa de relativa estabilidade do pH final em função do pH inicial, próxima à neutralidade. Esses resultados confirmam que o precursor, a fração mineral e as condições de ativação influenciam diretamente o pH_{pcz} e, por consequência, o comportamento eletrostático do adsorvente.

6.7.3.2 FTIR do DCCR

Os espectros de FTIR das amostras LPLS-01 a LPLS-17 são apresentados na Figura 47. Observa-se elevada semelhança entre os perfis espectrais, o que indica que a ativação alcalina com NaOH aplicada à matriz carbonácea obtida da mistura de carvões de lodo primário e biológico preservou uma química superficial média relativamente uniforme, embora existam variações de intensidade em regiões específicas. Esse comportamento é compatível com séries obtidas a partir de um mesmo precursor, nas quais as diferenças decorrem principalmente de variações

graduais na densidade de grupos funcionais e na contribuição mineral herdada (BEGUM *et al.*, 2023; JARIA *et al.*, 2017; MÉNDEZ *et al.*, 2009).

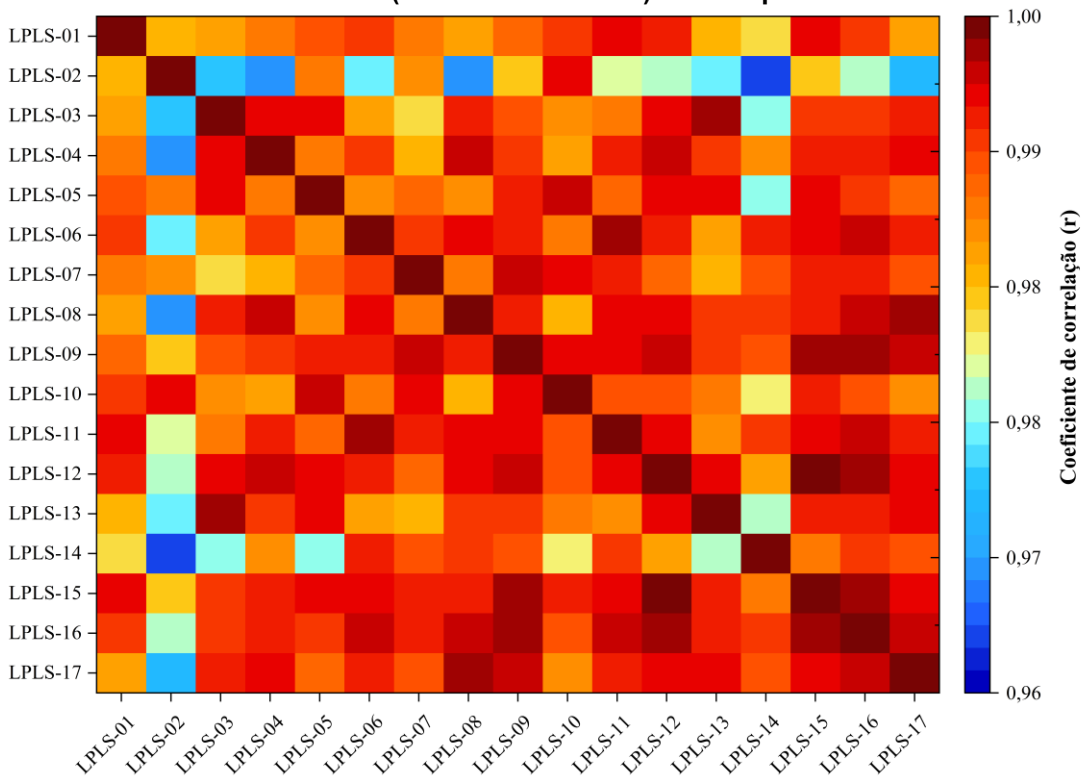
Figura 47 – Espectros FTIR das amostras de carvão ativado (LPLS-01 a LPLS-17) obtidas pelo DCCR.



Fonte: Autor (2026).

A matriz de correlação, na Figura 48, entre os espectros de FTIR apresentou coeficientes elevados para a maior parte das combinações entre amostras, indicando alta similaridade global entre os perfis espectrais. Esse comportamento sugere que as diferenças observadas entre os materiais decorrem predominantemente de variações de intensidade relativa das bandas, e não do aparecimento de novos grupos funcionais. Em materiais carbonáceos derivados de resíduos, essa estabilidade do perfil espectral global é frequentemente associada à manutenção de um arcabouço estrutural comum, sobre o qual as condições de ativação e o pós-tratamento promovem modificações incrementais na funcionalização superficial, na aromaticidade efetiva e na contribuição relativa da fração inorgânica superficial (BEGUM *et al.*, 2023; JARIA *et al.*, 2017; TANYKOVA *et al.*, 2021).

Figura 48 – Mapa de calor por correlação de Pearson dos espectros FTIR das amostras de carvão ativado (LPLS-01 a LPLS-17) obtidas pelo DCCR.



Fonte: Autor (2026).

Na região entre 3800 e 3000 cm^{-1}, verifica-se uma banda larga com mínimo em torno de 3360 a 3400 cm^{-1}, atribuída principalmente ao estiramento O–H, com possível contribuição de N–H. Essa banda é típica de carvões ativados e pode representar hidroxilas superficiais envolvidas em ligações de hidrogênio, além de água fisissorvida. A persistência do sinal após ativação indica manutenção de caráter polar, importante para interações por ligações de hidrogênio e para modulação da carga superficial em sistemas aquosos (BEGUM *et al.*, 2023; MÉNDEZ *et al.*, 2009; SINGH *et al.*, 2021). Entre 3000 e 2700 cm^{-1}, a banda em torno de 2920 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C–H alifático, associado a grupos CH_2 e CH_3, o que sugere retenção parcial de fragmentos alifáticos. Em materiais carbonáceos produzidos a partir de lodos e biomassas, essa região tem valor interpretativo como indicador qualitativo de alifaticidade residual e auxilia na discussão do grau de reorganização estrutural promovido pela carbonização e pela ativação (BEGUM *et al.*, 2023; MÉNDEZ *et al.*, 2009; TANYKOVA *et al.*, 2021).

No intervalo entre 2500 e 2000 cm^{-1}, o detalhamento mostra contribuição em torno de 2350 cm^{-1} compatível com dióxido de carbono atmosférico, além de uma banda adicional em torno de 2115 cm^{-1} atribuída a vibrações do tipo C≡C e C≡N. Em

materiais derivados de lodos, especialmente quando há participação do lodo biológico, a presença de funcionalidades nitrogenadas é plausível e pode introduzir sítios com caráter básico e potencial de complexação, o que se torna relevante na adsorção de espécies metálicas e de certos contaminantes aniônicos em condições de pH apropriadas (BEGUM *et al.*, 2023; MÉNDEZ *et al.*, 2009; SINGH *et al.*, 2021).

Na região de 1800 a 1400 cm^{-1}, observa-se uma banda em torno de 1630 cm^{-1} atribuída ao acoplamento de estiramentos C═O e C═C aromático, indicando coexistência de domínios aromáticos conjugados e grupos oxigenados do tipo carbonílico. Essa assinatura é recorrente em carvões ativados e tem implicação direta para adsorção, pois a fração aromática favorece interações do tipo π com contaminantes aromáticos, enquanto carbonílicos e hidroxilas contribuem para ligações de hidrogênio e complexação superficial (BEGUM *et al.*, 2023; JARIA *et al.*, 2017; TANYKOVA *et al.*, 2021). A banda em torno de 1420 cm^{-1} pode incluir deformações C–H, mas em matrizes derivadas de resíduos da indústria de polpa celulósica a interpretação dessa região deve considerar sobreposição com contribuições inorgânicas, uma vez que carbonatos e silicatos podem influenciar o sinal nessa faixa. Dessa forma, a leitura do FTIR torna-se mais robusta quando integrada a evidências de mineralização obtidas por XRD e EDS que são apresentadas nas seções subsequentes (MÉNDEZ *et al.*, 2009; JARIA *et al.*, 2017; CALISTO *et al.*, 2014).

A região entre 1300 e 500 cm^{-1} concentra as diferenças mais evidentes de intensidade entre as amostras, conforme indicado pela análise regional. Destaca-se a banda intensa em torno de 986 cm^{-1}, atribuída a vibrações C–O e C–O–C associadas a fenóis, álcoois e éteres, com possibilidade de contribuição de ligações Si–O quando há silicatos (SALIMI *et al.*, 2017). Essa faixa é crítica para inferir heterogeneidade superficial, pois grupos oxigenados elevam a polaridade e a densidade de sítios ativos, enquanto a fração mineral pode alterar a carga superficial e contribuir com sítios adicionais em óxidos e silicatos (BEGUM *et al.*, 2023; JARIA *et al.*, 2017; MÉNDEZ *et al.*, 2009).

Em torno de 873 e 663 cm^{-1}, observam-se sinais associados a deformações fora do plano de C–H aromático e a possíveis contribuições inorgânicas de baixa frequência,

reforçando a natureza compósita do material. A presença de um arcabouço aromático estável é coerente com a formação de estruturas carbonáceas condensadas, fundamentais para adsorção de orgânicos por efeitos hidrofóbicos e por interações π (BEGUM *et al.*, 2023; SINGH *et al.*, 2021; TANYKOVA *et al.*, 2021).

A região abaixo de 500 cm^{-1} exibe variações compatíveis com vibrações de rede associadas a Si–O–Si e a ligações metal oxigênio, com destaque para sinais em torno de 419 cm^{-1} e contribuições adicionais em faixas mais baixas. Esse conjunto indica presença persistente de fração inorgânica após ativação, coerente com a origem do lodo e com a tendência de concentração mineral no sólido após tratamento térmico. Essas fases podem influenciar a estabilidade térmica e também a adsorção, por efeitos de carga e por possíveis interações em superfícies minerais (CALISTO *et al.*, 2014; JARIA *et al.*, 2017; MÉNDEZ *et al.*, 2009). A Tabela 51 sintetiza as principais bandas observadas nos espectros FTIR das amostras LPLS-01 a LPLS-17, organizando as faixas espectrais, suas atribuições a grupos funcionais e contribuições inorgânicas, bem como a interpretação química para o carvão ativado otimizado e as implicações mais prováveis para mecanismos de adsorção.

Tabela 51 – Principais bandas FTIR e atribuições para o carvão ativado otimizado LPLS.

Região (cm^{-1})	Atribuição principal	Interpretação no carvão LPLS	Implicação para adsorção
3600–3200	O–H e possível N–H	Hidroxilas e água adsorvida; possível contribuição nitrogenada	Ligações de hidrogênio; modulação de carga; complexação
≈2920	C–H alifático	Fragmentos alifáticos residuais	Afinidade por orgânicos; indicador de alifaticidade residual
≈2350	CO_2 atmosférico	Artefato instrumental atmosférico	Não interpretar como sítio ativo
≈2115	C≡C e C≡N	Possível contribuição de grupos com ligação tripla	Sítios básicos e complexação; interação com espécies específicas
1700–1600	C═O e C═C aromático	Carbonílicos conjugados e domínios aromáticos	Complexação e ligações de H; interações π
≈1420	C–H deformação e possível sobreposição mineral	Região sensível à contribuição inorgânica	Indício de mineralização e heterogeneidade
1200–950	C–O e C–O–C e possível Si–O	Grupos oxigenados e contribuição mineral possível	Polaridade; ligações de H; modulação de carga; sítios minerais
900–650	C–H aromático fora do plano e baixa frequência mineral	Aromaticidade com contribuição inorgânica	Adsorção de aromáticos; suporte mineral
<500	Si–O–Si e metal oxigênio	Vibrações de rede mineral	Interações em óxidos; influência na carga superficial

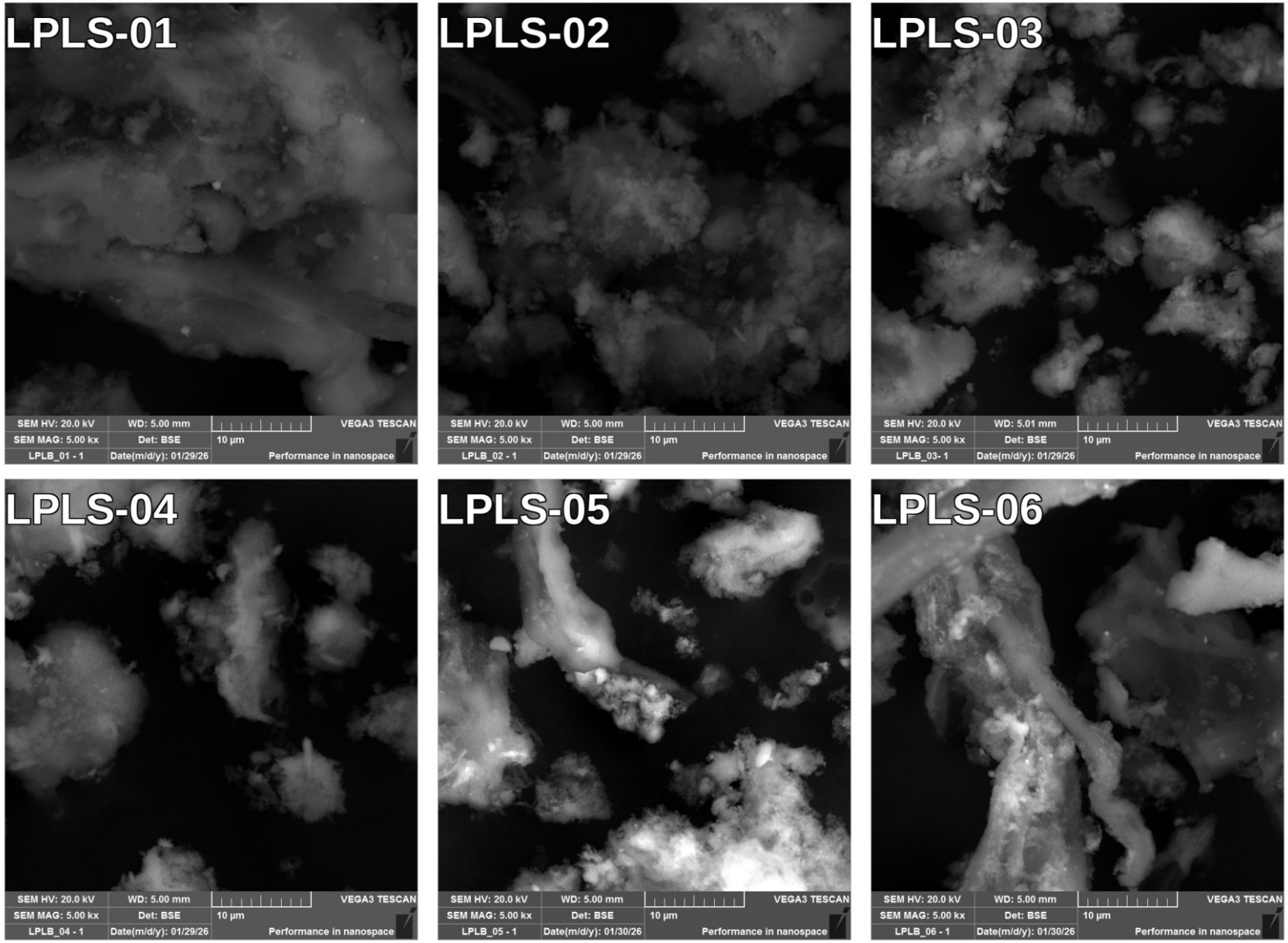
Fonte: Autor (2026).

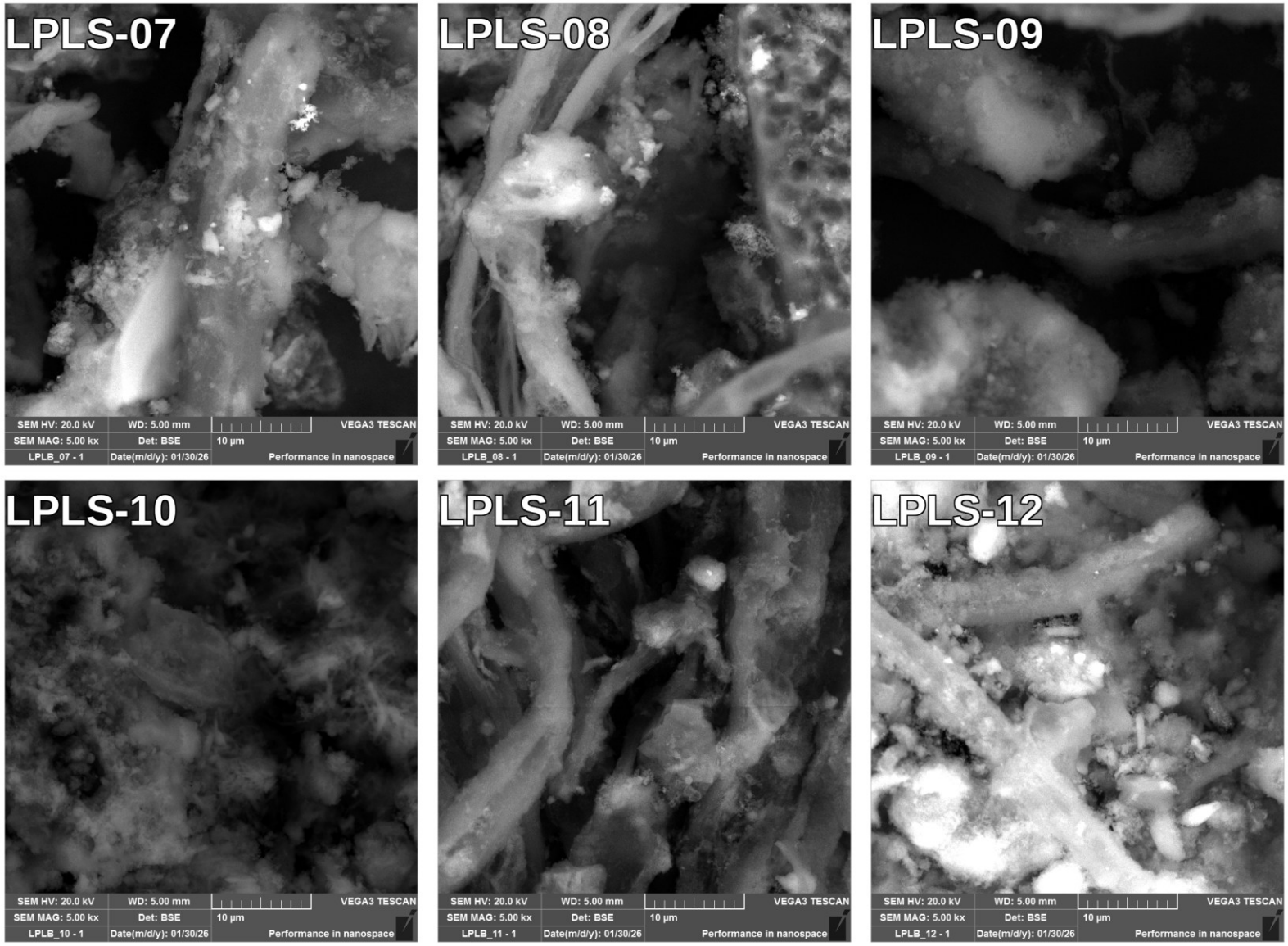
Como visto, o FTIR indica que o carvão ativado LPLS apresenta superfície compósita e quimicamente ativa, caracterizada por um arcabouço aromático com grupos oxigenados persistentes e sinais consistentes com contribuição mineral, além de possível participação de funcionalidades nitrogenadas. Essa combinação sustenta mecanismos múltiplos de adsorção, incluindo interações por ligações de hidrogênio e complexação em grupos oxigenados e nitrogenados, interações π com contaminantes aromáticos e contribuição de fases minerais para modulação de carga e interação eletrostática, o que é coerente com a origem do material e com a ativação alcalina aplicada.

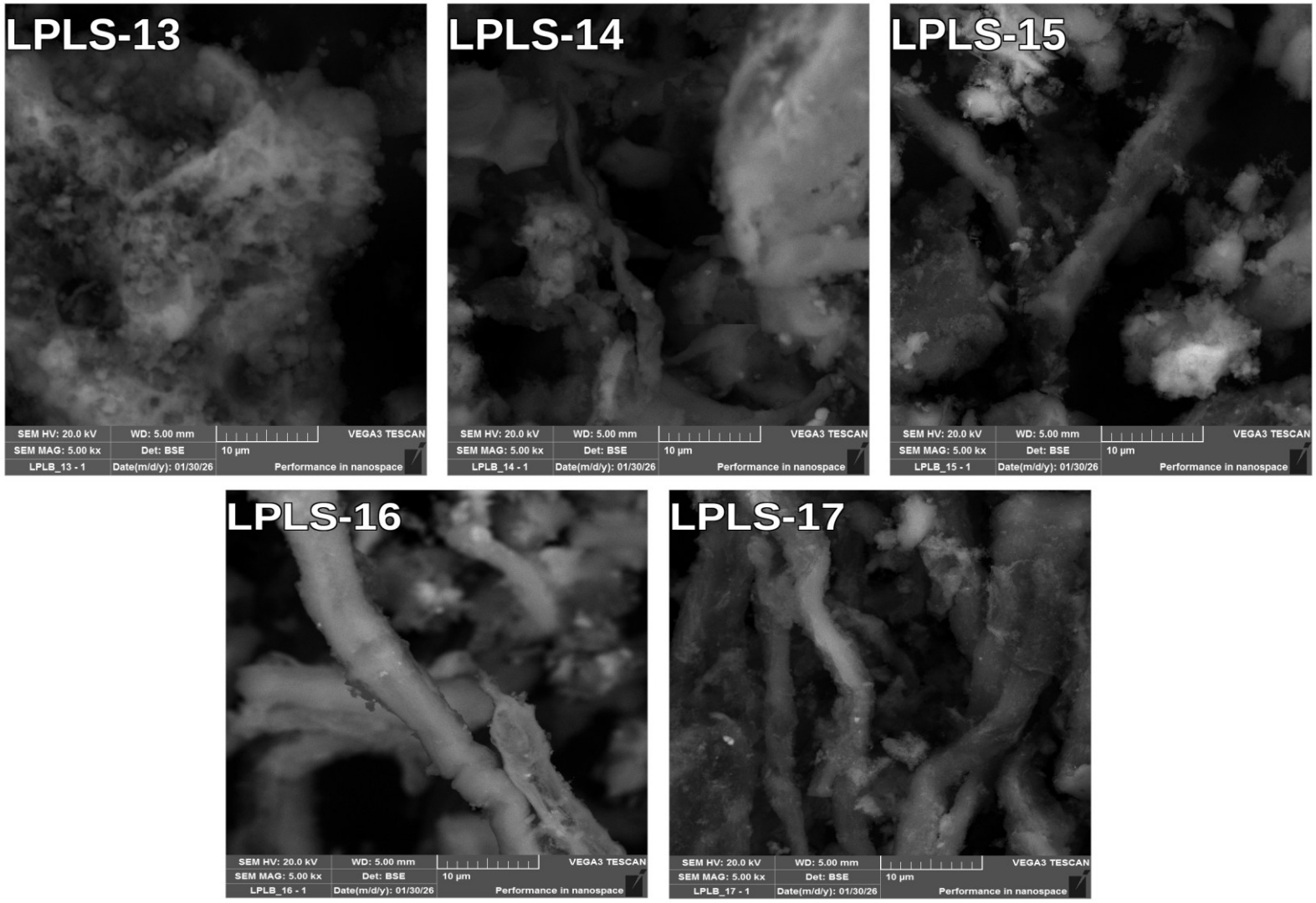
6.7.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM) do DCCR

A análise morfológica em modo BSE (*backscattered electrons*) das amostras de carvão ativado LPLS-01 a LPLS-17 evidenciou um material particulado e agregado, composto por fragmentos irregulares e superfície rugosa, com microdomínios de alto contraste nos quais regiões mais claras indicam fases de maior número atômico efetivo, compatíveis com inclusões minerais dispersas na matriz carbonácea (Figura 49). Esse padrão é esperado para carvões ativados, pois a fração inorgânica tende a ser retida e concentrada no sólido após os tratamentos termoquímicos e a ativação química (CALISTO *et al.*, 2014; CASCO *et al.*, 2023; ODA *et al.*, 2021).

Figura 49 – Micrografias em modo BSE das amostras de carvão ativado LPLS-01 a LPLS-17. Condições de aquisição: ampliação 5000x e barra de escala de 10 µm.




LPLS-07
SEM HV: 20.0 kV
WD: 5.00 mm
VEGA3 TESCAN
SEM MAG: 5.00 kx
Det: BSE
10 µm
LPLB_07 - 1
Date(m/d/y): 01/30/26
Performance in nanospace
LPLS-08
SEM HV: 20.0 kV
WD: 5.00 mm
VEGA3 TESCAN
SEM MAG: 5.00 kx
Det: BSE
10 µm
LPLB_08 - 1
Date(m/d/y): 01/30/26
Performance in nanospace
LPLS-09
SEM HV: 20.0 kV
WD: 5.00 mm
VEGA3 TESCAN
SEM MAG: 5.00 kx
Det: BSE
10 µm
LPLB_09 - 1
Date(m/d/y): 01/30/26
Performance in nanospace
LPLS-10
SEM HV: 20.0 kV
WD: 5.00 mm
VEGA3 TESCAN
SEM MAG: 5.00 kx
Det: BSE
10 µm
LPLB_10 - 1
Date(m/d/y): 01/30/26
Performance in nanospace
LPLS-11
SEM HV: 20.0 kV
WD: 5.00 mm
VEGA3 TESCAN
SEM MAG: 5.00 kx
Det: BSE
10 µm
LPLB_11 - 1
Date(m/d/y): 01/30/26
Performance in nanospace
LPLS-12
SEM HV: 20.0 kV
WD: 5.00 mm
VEGA3 TESCAN
SEM MAG: 5.00 kx
Det: BSE
10 µm
LPLB_12 - 1
Date(m/d/y): 01/30/26
Performance in nanospace



Fonte: Autor (2026).

Em maiores ampliações, observam-se cavidades, depressões e canais atribuíveis ao ataque alcalino do NaOH e à remoção seletiva de carbono, coerentes com o desenvolvimento de porosidade em ativação alcalina. Essas feições são mais evidentes em amostras com menor incidência de microdomínios brilhantes e maior exposição da fase carbonácea, como LPLS-05, LPLS-07 e LPLS-11 (Figura 49) (NAMAZI *et al.*, 2015; ODA *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2020).

Algumas micrografias exibem estruturas alongadas e fibrilares associadas a fibras celulósicas carbonizadas, compatíveis com a contribuição do lodo primário Kraft, tipicamente enriquecido em fibras e finos. Esse traço é evidente em LPLS-01 e também em regiões de LPLS-14, embora nesta última haja recobrimento por material mineral brilhante (Figura 49) (CALISTO *et al.*, 2014; CASCO *et al.*, 2023). A densidade de regiões claras varia entre amostras e acompanha qualitativamente a mineralização indicada na seção seguinte que corresponde ao EDS. A amostra LPLS-02 e, sobretudo, LPLS-14 exibem maior incidência de áreas claras e aspecto mais compacto, enquanto LPLS-07 e LPLS-11 apresentam superfície mais homogênea e predominantemente carbonácea (Figura 49) (CALISTO *et al.*, 2014; CASCO *et al.*, 2023; DHYANI; BHASKAR, 2018).

No geral, a morfologia observada concorda com a literatura para carvões ativados, que descreve partículas irregulares, rugosidade elevada, abertura de cavidades após ativação alcalina e persistência de inclusões minerais que podem interferir na porosidade acessível (CALISTO *et al.*, 2014; CASCO *et al.*, 2023; REIS *et al.*, 2022a).

6.7.3.4 EDS das amostras do DCCR

A composição elementar por EDS indica que as superfícies das amostras LPLS-01 a LPLS-17 são dominadas por carbono e oxigênio, acompanhadas por uma fração inorgânica variável composta principalmente por Na, Al, Si, Ca e Fe, além de contribuições menores de Cl, Ti, P e S em algumas amostras, o que é compatível com carvões ativados derivados de lodos provenientes da indústria de polpa celulósica e com a presença do ativante NaOH e de minerais intrínsecos do resíduo na Tabela 52 (CALISTO *et al.*, 2014; CASCO *et al.*, 2023; REIS *et al.*, 2022a).

Tabela 52 – Composição elementar por EDS das amostras LPLS-01 a LPLS-17.

Amostra	C	O	Na	Al	Si	Ca	Fe	Cl	Ti	P
LPLS-01	75,29	19,36	0,85	1,10	1,16	1,48	0,63	0,04	0,06	0,04
LPLS-02	53,54	22,00	—	0,96	1,32	9,81	9,99	0,39	2,00	—
LPLS-03	75,20	20,45	0,24	1,41	1,29	0,59	0,52	—	0,09	0,04
LPLS-04	67,97	25,04	2,05	1,70	1,67	0,58	0,75	0,11	0,10	0,03
LPLS-05	82,28	14,65	0,27	0,73	1,01	0,73	0,30	—	0,04	—
LPLS-06	79,08	16,84	0,54	1,08	1,05	0,63	0,40	0,26	0,06	0,06
LPLS-07	76,62	18,72	0,86	1,40	1,22	0,49	0,50	0,11	0,06	0,04
LPLS-08	69,12	24,06	1,39	1,49	1,79	0,47	0,75	0,51	0,26	0,16
LPLS-09	62,65	25,71	2,03	1,39	1,52	1,19	2,61	1,40	0,28	0,22
LPLS-10	71,16	19,84	1,22	1,87	1,97	0,93	1,10	0,26	0,20	1,46
LPLS-11	79,34	15,78	0,89	0,98	0,98	0,64	0,44	0,15	0,07	0,03
LPLS-12	63,56	27,16	1,92	2,17	2,55	0,98	1,16	0,61	0,22	0,64
LPLS-13	69,37	22,69	1,49	1,67	2,16	0,76	0,99	0,40	0,22	0,25
LPLS-14	—	51,98	9,38	7,88	16,46	5,50	3,19	4,16	0,76	0,26
LPLS-15	67,97	24,81	1,34	1,87	2,20	0,63	0,85	0,11	0,16	0,08
LPLS-16	72,14	20,69	1,86	1,32	1,72	0,96	0,90	0,22	0,19	—
LPLS-17	74,49	20,13	1,03	1,47	1,51	0,33	0,56	0,30	0,11	0,08

Fonte: Autor (2026).

A Tabela 52 evidencia heterogeneidade composicional no conjunto e destaca enriquecimentos localizados, especialmente em Ca e Fe, como observado em LPLS-02, além de um outlier extremo em LPLS-14, com elevado conteúdo inorgânico e ausência de carbono detectável na microárea analisada (CASCO *et al.*, 2023; DHYANI; BHASKAR, 2018; NAMAZI *et al.*, 2015). A presença de sódio em praticamente todo o conjunto caracteriza a assinatura do agente ativante e sugere retenção de espécies alcalinas ou de sais formados durante a ativação, neutralização e lavagem, o que reforça a interpretação do EDS como leitura local e dependente da microárea analisada (DHYANI; BHASKAR, 2018; WANG *et al.*, 2020). A contribuição de Si e Al é compatível com microregiões enriquecidas em aluminosilicatos e argilas, enquanto a presença de Ca pode estar associada a fases de calcinação típicas do setor de polpa celulósica. O enriquecimento em Fe, quando presente, pode refletir aporte de coagulantes e concentração de óxidos e hidróxidos após os tratamentos termoquímicos (CALISTO *et al.*, 2014; CASCO *et al.*, 2023; NAMAZI *et al.*, 2015).

A amostra LPLS-02 apresenta enriquecimento marcante em Ca e Fe, sugerindo aquisição sobre microregião rica em fases de cálcio e ferro. Esse resultado é relevante porque tais fases podem atuar como sítios para interação específica com fosfatos e certos metais por mecanismos de precipitação e complexação, ilustrando o papel dual da fração inorgânica em carvões de lodo, que pode reduzir a fração carbonácea exposta e, ao mesmo tempo, introduzir sítios minerais reativos (CASCO *et al.*, 2023; NAMAZI *et al.*, 2015). A amostra LPLS-14 deve ser tratada como anomalia de

microdomínio. A ausência de carbono no EDS combinada com altos teores de Si, Na, Al, Ca, Cl e Fe é mais compatível com aquisição pontual em inclusão mineral dominante ou em região recoberta por fase salina do que com um material integralmente inorgânico (FOMENKO *et al.*, 2020).

No conjunto, a composição observada está alinhada com a literatura, que reporta predominância de C e O, presença residual de Na quando o ativante é alcalino, e retenção de silicatos, aluminosilicatos e fases de cálcio e ferro após carbonização e ativação, além de variações locais associadas à heterogeneidade do precursor e aos efeitos combinados de temperatura, impregnação e lavagem (CALISTO *et al.*, 2014; CASCO *et al.*, 2023; ODA *et al.*, 2021). Por fim, a Tabela 53 sustenta que os carvões LPLS constituem compósitos carbono-mineral por meio da integração entre SEM e EDS em modo BSE e que parte das diferenças entre amostras decorre da distribuição heterogênea de microdomínios minerais, os quais modulam composição superficial, carga e reatividade, e, portanto, podem influenciar seletividade e mecanismos de adsorção, além de interagir com o efeito estrutural da ativação sobre a microtextura.

Tabela 53 – Implicações funcionais das amostras LPLS analisadas pelo MEV/EDS.

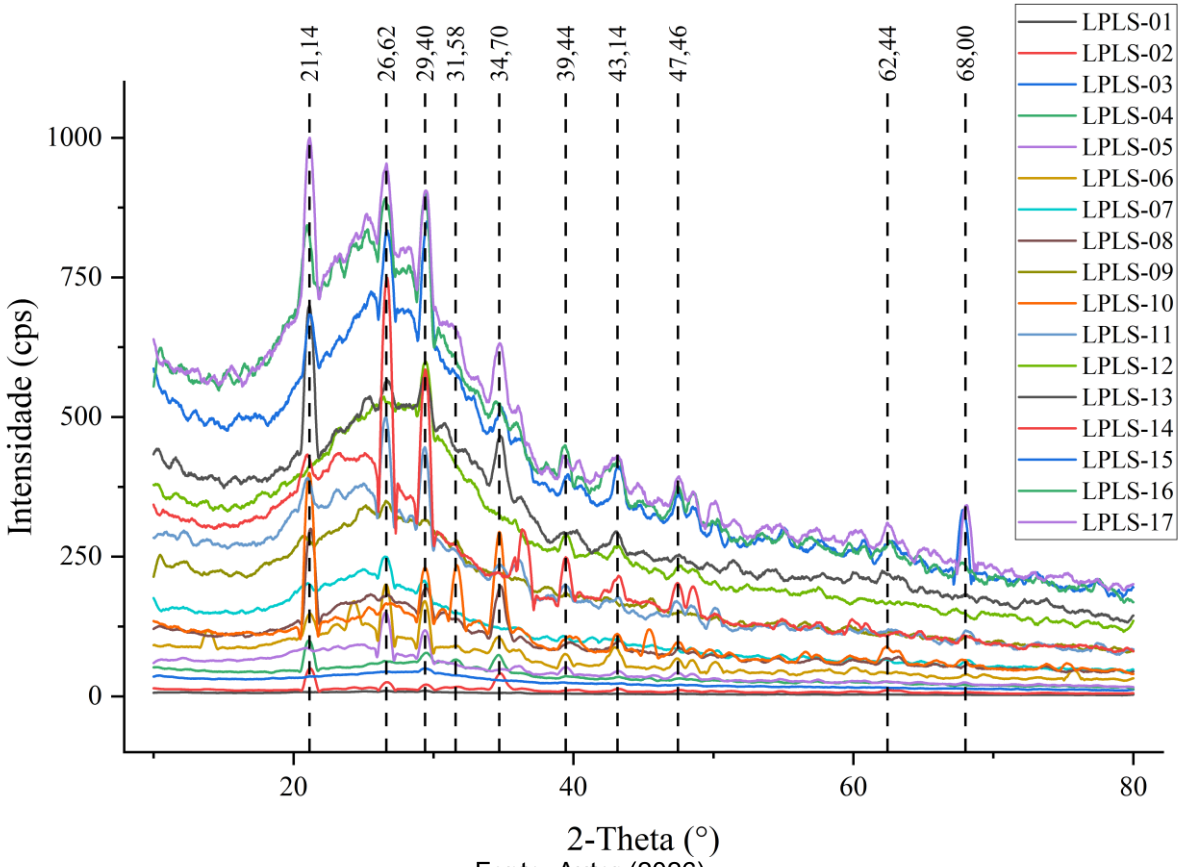
Identificação por MEV/EDS	Implicação Funcional	Amostras Representativas
Alta fração carbonácea, textura porosa	Área superficial disponível e identificável	LPLS-05, LPLS-07, LPLS-11
Inclusões de Ca e Fe	Sítios potenciais para adsorção	LPLS-02 e LPLS-08
Alta fração de Si e Al	Possível contribuição de argilominerais para troca iônica	LPLS-13
Textura fibrosa preservada	Macroporosidade que facilita a difusão de adsorbatos para o interior	LPLS-01, LPLS-03

Fonte: Autor (2026).

6.7.3.5 XRD das amostras do DCCR

A análise dos difratogramas de raios X (XRD) das amostras LPLS é apresentada na Figura 50, evidenciando picos característicos em ângulos 2θ específicos, os quais permitem a identificação de fases cristalinas e a estimativa do índice de cristalinidade (CrI) (ABDULSALAM *et al.*, 2023; PÖYKIÖ *et al.*, 2018; SIMÃO *et al.*, 2018).

Figura 50 – Difratogramas de raios X das amostras de carvão ativado (LPLS-01 a LPLS-17) obtidas pelo DCCR.



Fonte: Autor (2026).

Os difratogramas sobrepostos evidenciam a natureza compósita do material, com contribuição de uma matriz carbonácea predominantemente desordenada, usualmente associada a bandas largas na região de aproximadamente 23 a 26° em 2θ, atribuída ao plano (002), e em torno de 41 a 45° em 2θ, atribuída ao plano (100) (BACCILE *et al.*, 2013; MENDOZA *et al.*, 2021; REIS *et al.*, 2022a). Entretanto, no conjunto LPLS, essas bandas são parcialmente mascaradas por reflexos minerais intensos, especialmente na faixa de 20 a 30° em 2θ, em que ocorre forte sobreposição entre a assinatura do carbono turbostrático e picos de quartzo e carbonatos (TAKAGI *et al.*, 2004; YAN *et al.*, 2020). Esse comportamento é típico de carvões ativados, nos quais a fração mineral das cinzas permanece significativa e passa a dominar a

resposta difratométrica à medida que a fração orgânica é convertida (ABDULSALAM *et al.*, 2023; PÖYKIÖ *et al.*, 2018; REIS *et al.*, 2022a).

A Figura 50 mostra como reflexos predominantes 2θ de 26,62° e 29,40°, compatíveis, respectivamente, com quartzo (SiO_2) e calcita ($CaCO_3$). Alguns reflexos adicionais em 39,46°, 43,14° e 47,46° reforçam a contribuição de calcita e a coexistência de carbonatos e silicatos no sólido, o que é consistente com lodos do setor de polpa celulósica, nos quais cargas minerais e aditivos do processo contribuem para a mineralogia residual do carvão (ALVES *et al.*, 2025; REIS *et al.*, 2022a). Além dos picos mais intensos do difratograma integrado, o conjunto de amostras apresenta reflexos de menor intensidade em baixos ângulos, em torno de 10,3 a 10,5° e aproximadamente 13,9° em 2θ, observados em amostras como LPLS-03, LPLS-09, LPLS-16 e LPLS-06. Esses sinais são compatíveis com contribuição de fases lamelares, como argilominerais e silicatos hidratados associados a aditivos e cargas minerais do processo (ALVES *et al.*, 2025; BAJPAI, 2015b; PÖYKIÖ *et al.*, 2018; REIS *et al.*, 2022a).

O cálculo do índice de cristalinidade foi aplicado como métrica comparativa interna, pois em carvões ativados, esse índice não deve ser interpretado como cristalinidade de celulose, uma vez que a celulose perde sua assinatura cristalina após pirólise e ativação (DU *et al.*, 2020; JELE *et al.*, 2022; PARK *et al.*, 2010; REIS *et al.*, 2022a; SEGAL *et al.*, 1959). Em materiais com cinzas relevantes e forte contribuição mineral, o CrI passa a refletir principalmente o contraste pico–fundo escolhido para I_{200} e I_{am}, sendo influenciado por qual reflexo domina a faixa adotada para I_{200} e pelo nível do fundo difuso associado ao carbono desordenado e à dispersão de cinzas (BORAAH *et al.*, 2022; MENDOZA *et al.*, 2021; TAKAGI *et al.*, 2004).

A Tabela 54 sistematiza os parâmetros incluindo as intensidades I_{200} e I_{am} e as posições angulares correspondentes, permitindo rastrear o efeito conjunto das contribuições cristalinas e do fundo amorfo na variação do CrI entre amostras. No conjunto, os resultados sustentam que os carvões ativados LPLS preservam uma matriz global majoritariamente amorfa, com variação controlada pela presença e intensidade relativa de fases minerais cristalinas e por eventuais contribuições de

ordenamento turbostrático induzidas pelas condições de conversão e ativação (HAILE *et al.*, 2021; MENDOZA *et al.*, 2021).

Tabela 54 – Índice de cristalinidade das amostras LPLS.

Amostras	$2\theta_{200}$ (°)	I_{200} (cps)	$2\theta_{am}$ (°)	I_{am} (cps)	CrI (%)
LPLS-01	25,00	8,81	17,38	5,99	32,01
LPLS-02	21,20	47,59	18,34	10,61	77,71
LPLS-03	25,00	41,05	17,00	30,61	25,44
LPLS-04	21,10	97,09	18,38	42,75	55,97
LPLS-05	24,74	92,62	17,00	66,02	28,72
LPLS-06	24,30	167,54	17,00	86,42	48,42
LPLS-07	24,96	225,99	17,00	152,05	32,72
LPLS-08	21,22	291,15	17,00	109,14	62,51
LPLS-09	24,78	394,06	17,00	252,06	35,99
LPLS-10	21,12	384,20	17,52	110,28	71,30
LPLS-11	24,96	581,53	17,00	411,38	29,22
LPLS-12	24,82	663,13	17,00	462,35	30,30
LPLS-13	21,24	548,16	17,00	310,89	43,30
LPLS-14	24,46	1050,05	17,00	767,08	26,94
LPLS-15	24,96	952,08	17,00	671,46	29,48
LPLS-16	25,00	639,42	17,00	446,92	30,12
LPLS-17	21,22	637,60	17,00	377,48	40,80

Fonte: Autor (2026).

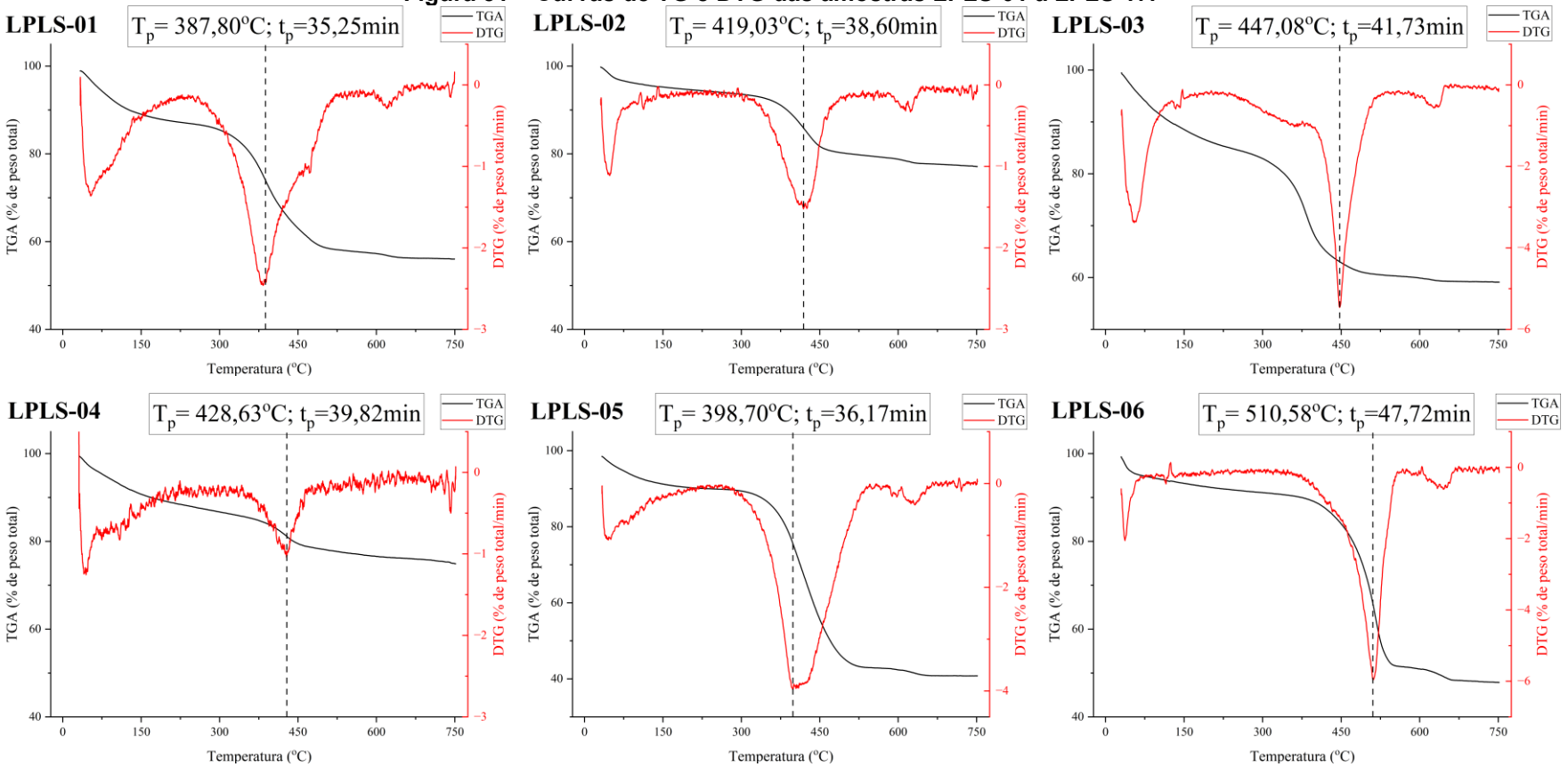
Os difratogramas LPLS indicam uma matriz carbonácea predominantemente desordenada e uma fração mineral cristalina expressiva, com assinatura dominada por quartzo e calcita, além de contribuições secundárias compatíveis com argilominerais. O CrI é adequado como indicador comparativo interno entre condições do delineamento, mas deve ser interpretado como índice de contraste pico–fundo em um sólido compósito com cinzas, e não como medida direta de cristalinidade da celulose ou do carbono. Para um aprofundamento desta análise, a interpretação mineralógica e a separação com maior segurança da contribuição do carbono turbostrático da fase mineral, recomenda-se identificação por banco ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) e, quando possível, refinamento de Rietveld, além da integração com teor de cinzas e SEM-EDS (ABDULSALAM *et al.*, 2023; JELE *et al.*, 2022; SEGAL *et al.*, 1959).

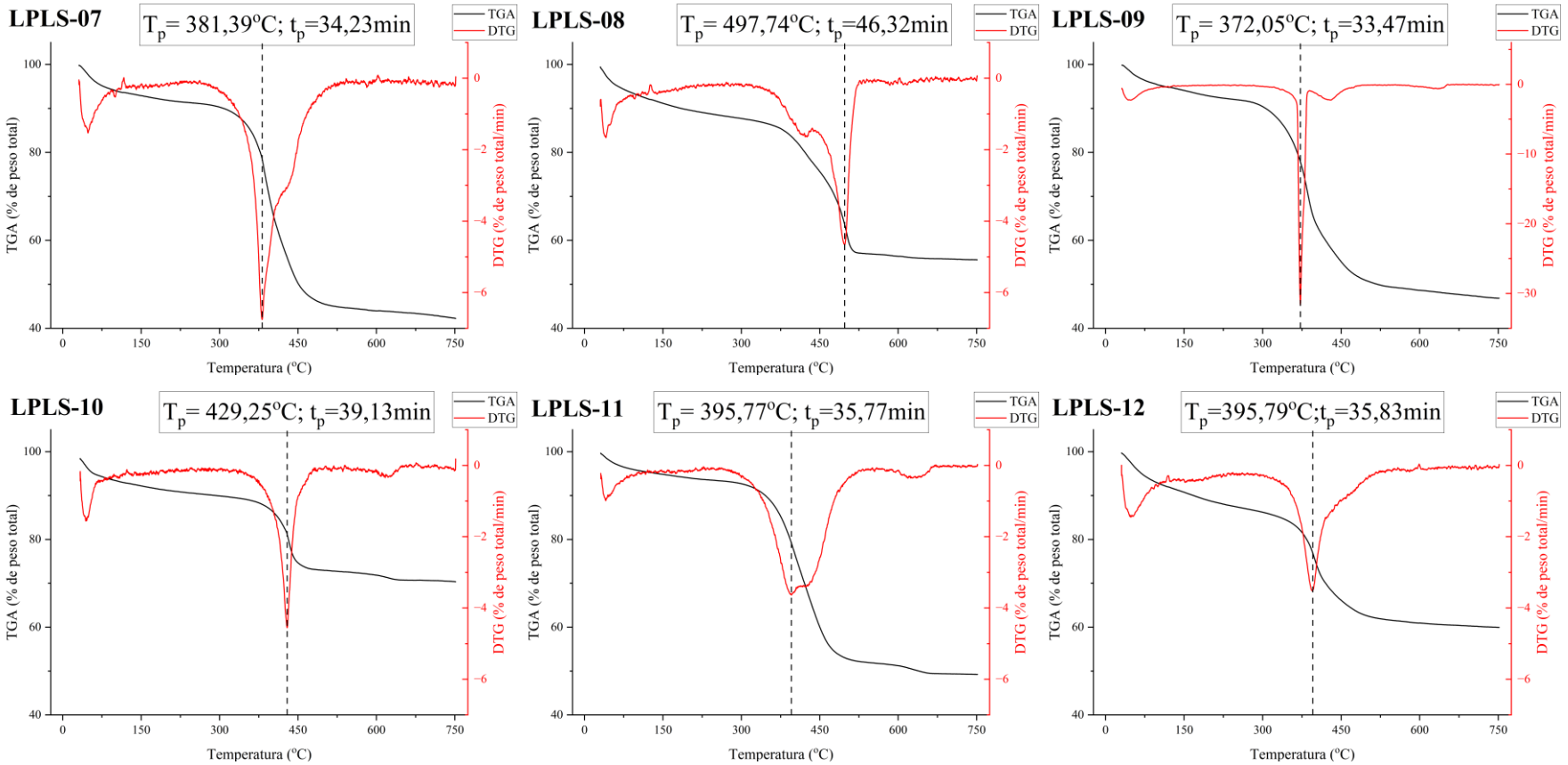
6.7.3.6 Poder calorífico, análise termogravimétrica (TGA/DTG), cinética de decomposição térmica e parâmetros termodinâmicos do carvão ativado (LPLS) do DCCR

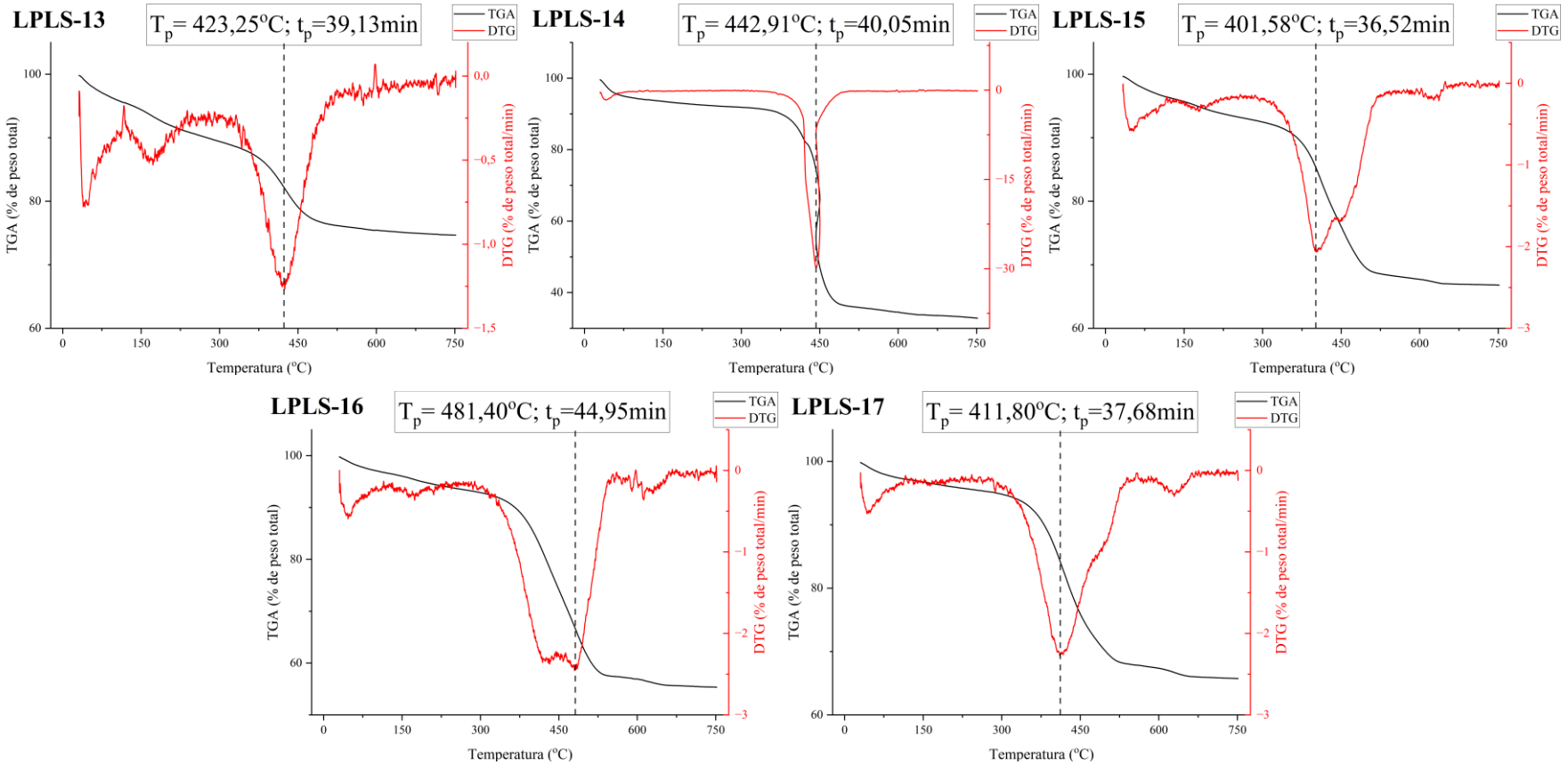
Os perfis termogravimétricos e suas derivadas das amostras LPLS-01 a LPLS-17 evidenciam comportamento térmico heterogêneo, compatível com a natureza multiparamétrica do delineamento e com a forte contribuição de fases minerais. De forma geral, a combustão seguiu três estágios tal como LP e LS discutidos nas seções anteriores, com remoção de umidade e voláteis leves em temperaturas mais baixas, etapa principal de desvolatilização e oxidação do material carbonáceo na faixa intermediária e, em temperaturas mais elevadas, participação do carbono fixo remanescente e de transformações inorgânicas, incluindo eventos associados a carbonatos típicos do setor de celulose (CASCO *et al.*, 2023; COIMBRA *et al.*, 2015; PEDROZA *et al.*, 2023; ZHOU *et al.*, 2024). A temperatura de ignição, T_{onset}, é um indicador da facilidade de ignição, no conjunto LPLS, T_{onset} variou de 150–400 °C, evidenciando ampla variação entre condições de processamento. A temperatura máxima de pico, T_p, corresponde ao ponto de máxima taxa de perda de massa e reflete a reatividade intrínseca na etapa principal, com T_p mínimo em LPLS-09 de ≈372 °C e T_p máximo em LPLS-06 de ≈510 °C, indicando que parte do conjunto atinge máxima intensidade de combustão em temperaturas substancialmente mais baixas (CASCO *et al.*, 2023; COIMBRA *et al.*, 2015; LIN *et al.*, 2015b). A temperatura de queima completa, T_b, expressa a severidade térmica necessária para atingir estabilização de massa e é sensível ao teor de carbono remanescente e à fração mineral. No conjunto LPLS, T_b variou de 626 °C em LPLS-03 a ≈742 °C em LPLS-04, sugerindo diferenças relevantes na persistência de frações menos reativas e na participação de minerais durante o burnout (COIMBRA *et al.*, 2015; LIN *et al.*, 2015b).

A Figura 51 apresenta as curvas TG e DTG das amostras LPLS-01 a LPLS-17, permitindo visualizar a variação de reatividade entre materiais, identificação dos parâmetros de temperatura (T_{onset}, T_p e T_b) com os respectivos tempos (t_{onset}, t_p e t_b) e a dispersão do evento principal de combustão (CASCO *et al.*, 2023). A Tabela 55 reúne os parâmetros característicos extraídos das curvas e fornece a base para comparar facilidade de ignição, intensidade do pico e completude de queima no conjunto avaliado (CASCO *et al.*, 2023)

Figura 51 – Curvas de TG e DTG das amostras LPLS-01 a LPLS-17.




LPLS-07
Tp= 381,39°C; tp=34,23min
LPLS-08
Tp= 497,74°C; tp=46,32min
LPLS-09
Tp= 372,05°C; tp=33,47min
LPLS-10
Tp= 429,25°C; tp=39,13min
LPLS-11
Tp= 395,77°C; tp=35,77min
LPLS-12
Tp=395,79°C;tp=35,83min
TGA
DTG
TGA (% de peso total)
DTG (% de peso total/min)
Temperatura (°C)



Fonte: Autor (2026).

Tabela 55 – Parâmetros de combustão para as amostras de carvão ativado LPLS.

Parâmetro	Amostras																
	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15	16	17
Temperatura de ignição, T_{onset} (°C)	412,81	433,76	384,27	343,76	355,80	334,45	378,32	338,49	348,10	382,31	380,75	380,75	380,75	380,75	380,75	380,75	380,75
Tempo de ignição, t_{onset} (min)	37,93	39,92	35,32	30,78	32,57	30,25	34,63	30,52	31,50	34,73	34,53	34,53	34,53	34,53	34,53	34,53	34,53
Temperatura de queima completa, T_b (°C)	654,37	665,63	640,45	479,46	652,26	656,14	476,04	633,33	649,35	641,05	641,46	641,46	641,46	641,46	641,46	641,46	641,46
Tempo de queima completa, t_b (min)	62,95	64,08	61,50	44,98	62,70	63,10	44,68	60,75	62,43	61,53	61,58	61,58	61,58	61,58	61,58	61,58	61,58
Temperatura máxima de pico, T_p (°C)	387,80	419,03	447,08	428,63	398,70	510,58	381,39	497,74	372,05	429,25	395,77	395,79	423,25	442,91	401,58	481,40	411,80
Tempo máximo de pico, t_p (min)	35,25	38,60	41,73	39,82	36,17	47,72	34,23	46,32	33,47	39,13	35,77	35,83	39,13	40,05	36,52	44,95	37,68
Taxa máxima de combustão, DTG_{max} (%perda total/min)	20,91	18,55	5,46	23,29	4,12	4,32	20,26	33,35	31,69	24,96	27,44	27,44	27,44	27,44	27,44	27,44	27,44
Taxa média de combustão, $\lvert DTG_{média}$ (%perda total/min)$\rvert$	4,42	4,50	2,26	2,63	1,56	2,44	2,18	3,13	3,44	4,55	4,75	4,75	4,75	4,75	4,75	4,75	4,75
Faixa de tempo de $\lvert DTG/DTG_{max}=0.5$; $t_{0,5}$ (min)$\rvert$	0,75	0,65	42,03	0,75	38,85	10,45	0,97	0,50	0,92	0,57	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
[1]Índice de ignição, D_i (%perda total)/(min³ $\cdot 10^{-3}$)	15,64	12,04	3,71	19,00	3,50	2,99	17,09	23,60	30,06	18,37	22,22	22,18	20,31	19,84	21,76	17,68	21,09
[2]Índice de queima completa, D_b (%perda total)/(min³$\cdot 10^{-5}$)	1256,34	1153,49	5,06	1733,85	4,68	13,73	1370,07	2370,60	1654,37	1829,57	1557,41	1554,80	1423,68	1390,98	1525,43	1239,35	1478,47
[3]Índice de combustão, S (%perda total² /(min²·°C³$\cdot 10^{-8}$)	82,85	66,62	13,07	108,01	7,78	14,37	64,95	143,98	138,36	121,35	140,04	140,04	140,04	140,04	140,04	140,04	140,04
[4]Índice de estabilidade de combustão, H_f (°C$\cdot 10^3$)	-0,69	-0,81	1,31	-0,54	1,28	0,74	-0,31	-0,91	-0,49	-0,89	-0,70	-0,70	-0,75	-0,79	-0,71	-0,86	-0,73

(1)$D_i=DTG_{max}/(t_p \cdot t_i)$; (2)$D_b=DTG_{max}/(t_{0,5} \cdot t_p \cdot t_b)$; (3)$S=(DTG_{max} \cdot DTG_{média})/(T_{onset}^2 \cdot T_b)$; (4)$H_f= T_p \cdot ln(t_{0,5}/ DTG_{média})$

Fonte: Autor (2026).

A taxa máxima de combustão, DTG_{max}, variou de 1,045 %·min⁻¹ (LPLS-04) a 31,689 %·min⁻¹ (LPLS-09), com destaque adicional para LPLS-14 com 29,801 %·min⁻¹, caracterizando amostras de combustão extremamente intensa e concentrada. A taxa média, $DTG_{média}$, variou de 0,2615 %·min⁻¹ (LPLS-04) a 1,7976 %·min⁻¹ (LPLS-14), reforçando que LPLS-09 e LPLS-14 combinam elevadas taxas instantâneas com conversão média expressiva ao longo do evento principal. O parâmetro $t_{0,5}$, definido como o intervalo em que a taxa supera 50% de DTG_{max}, variou de 0,80 min (LPLS-14) a 14,12 min (LPLS-16), distinguindo combustão muito concentrada no tempo de combustão mais distribuída (CASCO *et al.*, 2023; LIN *et al.*, 2015b).

Para avaliar a reatividade, foram utilizados índices usuais na literatura, incluindo o índice de ignição D_i, o índice de queima completa D_b, o índice global de combustão S e o índice de estabilidade H_f, conforme formulações amplamente aplicadas para materiais carbonáceos e resíduos termoconvertidos (CASCO *et al.*, 2023; YUANYUAN *et al.*, 2015). No conjunto LPLS, D_i variou de 2,14 (LPLS-04) a 30,51 (LPLS-09), indicando maior facilidade de ignição para LPLS-09. O índice D_b apresentou variação muito ampla, de 5,45 (LPLS-13) a 1520,93 (LPLS-09), evidenciando desempenho de queima completa excepcionalmente elevado para LPLS-09. O índice S variou de 1,64 (LPLS-04) a 52,30 (LPLS-14), mantendo LPLS-09 em patamar igualmente alto, o que caracteriza desempenho global superior no critério combinado que incorpora DTG_{max}, $DTG_{média}$, T_{onset} e T_b. O índice H_f foi negativo para as amostras de combustão mais concentrada e intensa, como LPLS-14 e LPLS-09, devendo ser interpretado conjuntamente com S e D_b para evitar leitura isolada de estabilidade (CASCO *et al.*, 2023; LIN *et al.*, 2015b; YUANYUAN *et al.*, 2015).

Na Tabela 56 são apresentados os valores dos fatores de conversão (α), de energia de ativação (E_a), fator de colisões (A) e os parâmetros cinéticos.

Tabela 56 – Parâmetros cinéticos e termodinâmicos de ativação para as amostras LPLS.

Amostra	α	$T_{média}$	T_{max}	y=a+b·x		R^2	E_a	A	ΔH	∆G	∆S
		(K)	(K)	a	b		(kJ·mol^{-1})	(min^{-1})	(J·mol^{-1})×(10^3)	(J·mol^{-1})×(10^4)	(J·mol^{-1}·K^{-1})
LPLS-01	0,1	351,75	379,26	-8,08	-2,08	0,9324	17,28	6,44×10^0	351,61	104,81	0,65
	0,2	601,57	633,68	-12,14	-1,05	0,8934	8,70	5,58×10^{-2}	601,49	182,79	0,66
	0,3	684,19	700,82	-8,65	-4,43	0,9795	36,86	7,73×10^0	683,88	201,42	0,69
	0,4	647,54	660,65	-7,67	-3,85	0,9965	32,05	1,79×10^1	647,27	182,26	0,70
	0,5	**673,88**	**686,88**	**-7,96**	**-3,65**	**0,9789**	**30,39**	**1,28×10^1**	**673,63**	**188,72**	**0,71**
	0,6	707,36	727,92	-10,50	-1,91	0,9918	15,88	5,26×10^{-1}	707,22	203,27	0,69
LPLS-02	0,1	332,00	350,04	-6,16	-2,52	0,8376	20,98	5,32×10^1	331,83	95,46	0,68
	0,2	430,34	509,82	14,16	-0,25	0,8465	2,07	3,51×10^9	430,32	35,33	0,77
	0,3	571,72	633,90	14,16	-0,21	0,4972	1,75	2,97×10^9	571,70	45,48	0,83
	0,4	648,63	663,20	-8,41	-3,39	0,9884	28,22	7,58×10^0	648,39	183,77	0,70
	0,5	**672,52**	**681,59**	**-4,84**	**-5,75**	**0,9983**	**47,84**	**4,56×10^2**	**672,12**	**184,69**	**0,72**
	0,6	689,39	696,93	-2,92	-7,06	0,9997	58,69	3,81×10^3	688,90	186,46	0,72
LPLS-03	0,1	332,64	350,54	-5,61	-2,75	0,9879	22,85	1,01×10^2	332,45	95,58	0,68
	0,2	375,50	400,16	-11,20	-0,80	0,8696	6,65	1,09×10^{-1}	375,45	112,79	0,66
	0,3	443,45	486,54	-13,11	-0,04	0,9831	0,37	9,02×10^{-4}	443,44	149,49	0,60
	0,4	541,05	595,40	13,78	-0,27	0,8976	2,23	2,59×10^9	541,03	43,70	0,84
	0,5	**614,25**	**633,43**	**-10,69**	**-1,56**	**0,9598**	**12,99**	**3,57×10^{-1}**	**614,14**	**177,35**	**0,69**
	0,6	642,84	651,90	-5,59	-4,79	0,9862	39,78	1,79×10^2	642,50	175,48	0,72
LPLS-04	0,1	322,73	335,34	-1,47	-3,98	0,9406	33,09	9,19×10^3	322,46	89,99	0,69
	0,2	353,74	371,76	-9,67	-1,26	0,9950	10,50	7,97×10^{-1}	353,65	102,78	0,67
	0,3	392,63	413,33	-11,17	-0,70	0,9670	5,86	9,96×10^{-2}	392,58	115,96	0,67
	0,4	450,09	486,60	12,91	-0,02	0,0404	0,15	7,39×10^7	450,09	47,70	0,83
	0,5	**541,32**	**595,71**	**13,52**	**-0,31**	**0,9981**	**2,57**	**2,31×10^9**	**541,30**	**44,64**	**0,83**
	0,6	632,79	669,79	-12,81	-0,13	0,2554	1,08	3,55×10^{-3}	632,78	200,72	0,65
LPLS-05	0,1	373,54	426,82	-12,42	-0,59	0,7655	4,90	2,37×10^{-2}	373,50	123,51	0,59
	0,2	529,86	633,30	15,22	-0,55	0,8367	4,54	2,21×10^{10}	373,50	37,25	0,53
	0,3	646,98	660,81	-6,52	-4,84	0,9933	40,26	7,13×10^1	529,82	182,91	0,52
	0,4	669,31	677,19	-2,21	-7,68	0,9992	63,88	8,44×10^3	646,65	183,39	0,68
	0,5	**684,68**	**691,99**	**-1,98**	**-7,84**	**0,9999**	**65,15**	**1,08×10^4**	**668,78**	**185,96**	**0,70**
	0,6	699,47	706,70	-2,26	-7,64	1,0000	63,54	7,97×10^3	684,14	188,84	0,70
LPLS-06	0,1	396,86	481,50	14,28	-0,09	0,1445	0,74	1,42×10^9	396,85	35,45	0,75
	0,2	590,06	698,47	15,20	-0,48	0,8149	3,99	1,91×10^{10}	590,02	41,54	0,79
	0,3	717,67	736,82	-8,64	-3,99	0,9954	33,19	7,04×10^0	717,40	207,07	0,69
	0,4	747,64	758,35	-4,64	-6,94	0,9971	57,70	6,72×10^2	747,16	208,17	0,71

	0,5	**765,53**	**772,61**	**-0,12**	**-10,37**	**0,9981**	**86,18**	**$9{,}23\times10^{4}$**	**764,82**	**208,03**	**0,72**
	0,6	777,95	783,07	5,05	-14,36	0,9989	119,39	$2{,}25\times10^{7}$	776,95	207,21	0,73
LPLS-07	0,1	419,67	512,71	14,27	-0,04	0,0258	0,36	$6{,}88\times10^{8}$	419,67	40,65	0,74
	0,2	570,74	629,12	-13,90	-0,25	0,1807	2,07	$2{,}29\times10^{-3}$	419,67	191,34	0,36
	0,3	639,51	651,26	-4,44	-6,11	0,9920	50,81	$7{,}22\times10^{2}$	570,72	178,81	0,60
	0,4	657,02	661,34	6,75	-13,40	0,9975	111,41	$1{,}15\times10^{8}$	639,09	175,69	0,70
	0,5	**666,29**	**671,00**	**4,84**	**-12,13**	**0,9990**	**100,85**	**$1{,}53\times10^{7}$**	**656,09**	**177,37**	**0,71**
	0,6	677,32	683,74	-0,72	-8,40	0,9966	69,83	$4{,}10\times10^{4}$	665,46	181,57	0,71
LPLS-08	0,1	340,15	368,00	-9,96	-1,31	0,8330	10,90	$6{,}17\times10^{-1}$	340,06	102,90	0,64
	0,2	437,95	507,48	13,87	-0,11	0,5624	0,88	$1{,}12\times10^{9}$	437,94	38,89	0,79
	0,3	583,90	660,68	14,52	-0,40	0,8588	3,33	$8{,}07\times10^{9}$	583,87	43,53	0,82
	0,4	677,85	694,57	-9,15	-3,10	0,9916	25,79	$3{,}30\times10^{0}$	677,63	193,74	0,70
	0,5	**709,01**	**723,48**	**-8,47**	**-3,56**	**0,9990**	**29,60**	**$7{,}45\times10^{0}$**	**708,76**	**199,92**	**0,70**
	0,6	735,41	747,46	-6,97	-4,66	0,9953	38,71	$4{,}39\times10^{1}$	735,09	203,88	0,71
LPLS-09	0,1	426,48	520,24	-14,06	-0,09	0,1780	0,74	$6{,}96\times10^{-4}$	426,47	161,15	0,51
	0,2	564,93	608,83	-12,79	-0,84	0,6692	7,02	$2{,}35\times10^{-2}$	564,87	178,36	0,63
	0,3	621,47	634,48	-6,20	-4,80	0,9942	39,91	$9{,}73\times10^{1}$	621,14	175,02	0,70
	0,4	641,96	649,32	-1,44	-7,82	0,9972	64,98	$1{,}85\times10^{4}$	641,42	175,09	0,72
	0,5	**654,55**	**658,96**	**4,21**	**-11,49**	**0,9987**	**95,49**	**$7{,}77\times10^{6}$**	**653,75**	**174,26**	**0,73**
	0,6	664,31	669,52	2,35	-10,25	0,9935	85,19	$1{,}07\times10^{6}$	663,60	176,31	0,73
LPLS-10	0,1	313,10	325,66	2,72	-5,21	0,9848	43,35	$7{,}94\times10^{5}$	312,74	86,45	0,69
	0,2	366,61	406,55	-12,94	-0,11	0,3826	0,94	$2{,}69\times10^{-3}$	366,60	121,21	0,60
	0,3	500,97	594,82	14,42	-0,49	0,9741	4,07	$8{,}93\times10^{9}$	500,93	39,00	0,78
	0,4	633,03	671,82	-13,19	-0,28	0,2910	2,34	$5{,}28\times10^{-3}$	633,01	200,37	0,64
	0,5	**681,72**	**691,96**	**-5,82**	**-5,20**	**0,9884**	**43,20**	**$1{,}55\times10^{2}$**	**681,36**	**188,41**	**0,71**
	0,6	697,71	703,08	1,05	-9,94	0,9868	82,64	$2{,}83\times10^{5}$	697,02	186,41	0,73
LPLS-11	0,1	455,56	582,50	14,83	-0,19	0,5341	1,56	$5{,}19\times10^{9}$	455,54	37,94	0,72
	0,2	610,02	638,19	-10,28	-2,52	0,9427	20,95	$8{,}64\times10^{-1}$	609,84	181,82	0,67
	0,3	648,88	659,34	-3,67	-6,70	0,9978	55,73	$1{,}71\times10^{3}$	648,42	180,68	0,71
	0,4	667,03	674,07	-0,73	-8,64	0,9996	71,82	$4{,}16\times10^{4}$	666,43	181,81	0,72
	0,5	**681,04**	**687,92**	**-1,17**	**-8,34**	**0,9996**	**69,34**	**$2{,}60\times10^{4}$**	**680,46**	**184,41**	**0,72**
	0,6	695,14	702,16	-1,84	-7,88	1,0000	65,48	$1{,}25\times10^{4}$	694,59	187,34	0,72
LPLS-12	0,1	335,82	353,95	-5,79	-2,71	0,9419	22,55	$8{,}33\times10^{1}$	335,63	96,57	0,68
	0,2	397,90	441,31	-13,03	-0,17	0,7576	1,39	$3{,}67\times10^{-3}$	397,89	131,11	0,60
	0,3	511,03	580,51	14,09	-0,31	0,9505	2,57	$4{,}09\times10^{9}$	511,01	40,54	0,81
	0,4	612,55	645,47	-12,67	-0,54	0,7092	4,46	$1{,}68\times10^{-2}$	612,51	188,34	0,66
	0,5	**655,35**	**665,28**	**-5,94**	**-4,86**	**0,9860**	**40,41**	**$1{,}28\times10^{2}$**	**655,02**	**180,87**	**0,71**

	0,6	671,48	676,63	1,51	-9,81	0,9987	81,59	$4,46\times10^{5}$	670,81	178,69	0,73
LPLS-13	0,1	344,22	369,46	-8,81	-1,75	0,9365	14,59	$2,63\times10^{0}$	344,10	102,55	0,65
	0,2	404,41	439,03	-12,37	-0,47	0,9699	3,91	$2,00\times10^{-2}$	404,38	126,82	0,63
	0,3	471,66	504,05	-12,43	-0,42	0,9204	3,51	$1,69\times10^{-2}$	471,64	145,99	0,65
	0,4	554,05	603,89	13,51	-0,11	0,9903	0,94	$8,35\times10^{8}$	554,05	48,81	0,84
	0,5	**631,59**	**659,31**	**-12,04**	**-0,79**	**0,8964**	**6,53**	$\mathbf{4,62\times10^{-2}}$	**631,53**	**188,97**	**0,67**
	0,6	672,36	685,14	-8,03	-3,42	0,9925	28,47	$1,12\times10^{1}$	672,12	187,13	0,71
LPLS-14	0,1	486,73	649,75	15,45	-0,42	0,8805	3,52	$2,16\times10^{10}$	486,70	36,75	0,69
	0,2	669,74	691,53	-7,70	-4,63	0,9576	38,46	$2,09\times10^{1}$	669,42	195,00	0,69
	0,3	699,35	712,14	-4,17	-7,02	0,9655	58,38	$1,08\times10^{3}$	698,86	196,48	0,71
	0,4	717,36	720,89	10,92	-17,75	0,9966	147,58	$9,83\times10^{9}$	716,13	191,50	0,73
	0,5	**722,58**	**723,30**	**4,92**	**-13,33**	**0,0308**	**110,81**	$\mathbf{1,82\times10^{7}}$	**721,66**	**192,73**	**0,73**
	0,6	717,93	721,51	47,71	-24,75	0,9859	205,81	$1,29\times10^{26}$	716,22	27,12	0,96
LPLS-15	0,1	390,26	447,00	-12,73	-0,56	0,8293	4,62	$1,65\times10^{-2}$	390,22	130,35	0,58
	0,2	525,86	604,68	14,31	-0,15	0,7602	1,27	$2,51\times10^{9}$	525,85	43,40	0,80
	0,3	629,71	655,28	-11,09	-1,82	0,9304	15,10	$2,78\times10^{-1}$	629,58	186,64	0,68
	0,4	665,77	675,79	-5,06	-5,74	0,9957	47,76	$3,65\times10^{2}$	665,37	184,64	0,71
	0,5	**683,95**	**691,74**	**-2,88**	**-7,21**	**0,9999**	**59,92**	$\mathbf{4,03\times10^{3}}$	**683,45**	**186,37**	**0,72**
	0,6	700,37	708,91	-4,08	-6,38	0,9993	53,00	$1,07\times10^{3}$	699,93	190,53	0,72
LPLS-16	0,1	449,15	549,78	-13,99	-0,21	0,8137	1,72	$1,74\times10^{-3}$	449,13	167,28	0,51
	0,2	600,08	650,62	-13,26	-0,68	0,6684	5,67	$1,19\times10^{-2}$	600,04	192,78	0,63
	0,3	664,81	678,73	-6,47	-5,04	0,9965	41,89	$7,80\times10^{1}$	664,46	188,07	0,70
	0,4	688,86	698,65	-4,38	-6,46	0,9999	53,67	$8,12\times10^{2}$	688,42	190,73	0,71
	0,5	**708,10**	**717,36**	**-4,52**	**-6,35**	**0,9998**	**52,80**	$\mathbf{6,90\times10^{2}}$	**707,66**	**194,67**	**0,72**
	0,6	726,90	736,28	-4,78	-6,17	0,9999	51,27	$5,16\times10^{2}$	726,48	198,81	0,72
LPLS-17	0,1	455,00	570,97	14,54	-0,04	0,1005	0,37	$9,13\times10^{8}$	455,00	44,27	0,72
	0,2	606,50	642,36	-11,73	-1,62	0,8844	13,50	$1,31\times10^{-1}$	606,38	185,49	0,66
	0,3	654,42	666,26	-5,00	-5,90	0,9978	49,07	$3,98\times10^{2}$	654,02	183,44	0,71
	0,4	674,73	682,84	-2,34	-7,67	0,9998	63,74	$7,36\times10^{3}$	674,20	185,07	0,72
	0,5	**690,36**	**697,60**	**-1,93**	**-7,94**	**0,9999**	**66,05**	$\mathbf{1,15\times10^{4}}$	**689,81**	**187,55**	**0,72**
	0,6	705,60	713,36	-2,88	-7,28	0,9997	60,53	$4,07\times10^{3}$	705,09	191,05	0,72

Fonte: Autor (2026).

A aplicação do método de Coats–Redfern, assumindo cinética de primeira ordem, permitiu estimar de forma direta e comparável a energia de ativação aparente (E_a) e o fator pré-exponencial (A) das amostras, fornecendo parâmetros cinéticos úteis para discutir reatividade e barreiras energéticas na combustão (COIMBRA *et al.*, 2015b; RAZA *et al.*, 2023; VYAZOVKIN, 1997; WILK *et al.*, 2021). O método foi aplicado em uma faixa de conversão na qual a linearização é mais representativa do trecho reacional dominante, evitando, no início, contribuições não reacionais associadas à desidratação e, no final, efeitos de resíduo mineral e limitações difusionais que tendem a distorcer a taxa observada (ÁLVAREZ *et al.*, 2016; MISHRA; MOHANTY, 2018; RAZA *et al.*, 2023; XIONG *et al.*, 2024). Assim, a avaliação entre $\alpha = 0,1 – 0,6$ é coerente com a evolução típica da combustão de biomassas e resíduos, que transita da oxidação de frações mais lábeis para a conversão do carbono mais condensado (CEYLAN; TOPÇU, 2014; COIMBRA *et al.*, 2015; XIONG *et al.*, 2024). Os resultados apresentados anteriormente, na Tabela 56, mostram que a energia de ativação varia significativamente com o grau de conversão, indicando a natureza complexa e heterogênea do processo de combustão (RAZA *et al.*, 2023).

A comparação com a literatura foi concentrada em $\alpha = 0,5$ porque essa conversão representa a região intermediária do evento principal, menos influenciada por umidade e voláteis no início e por efeitos de cinzas e transporte no final, além de fornecer, no presente conjunto, ajustes mais consistentes, com R^2 geralmente superior ao observado em conversões extremas (BURNHAM; BRAUN, 1999; CEYLAN; TOPÇU, 2014; COIMBRA *et al.*, 2015; KHAWAM; FLANAGAN, 2005; XIONG *et al.*, 2024; ZHOU *et al.*, 2024). Essa escolha não invalida os demais α calculados, mas prioriza uma faixa mais robusta e comparável, reconhecida como menos suscetível a efeitos de borda que inflacionam ou deprimem E_a aparente em materiais complexos (BURNHAM; BRAUN, 1999; KHAWAM; FLANAGAN, 2005; ZHOU *et al.*, 2024). Em $\alpha = 0,5$, a dispersão de E_a entre as amostras evidencia diferenças reais de reatividade do sólido no trecho intermediário da combustão. Os valores mais elevados, como os observados em LPLS-07 e LPLS-09, indicam maior barreira aparente para progressão da conversão nessa região, enquanto valores muito reduzidos, como em LPLS-04 e LPLS-13, sugerem comportamento cinético atípico para um processo global e devem ser interpretados com cautela, mesmo quando o ajuste linear é alto, devido ao efeito

de compensação entre E_a e A inerente a ajustes por modelo (BURNHAM; BRAUN, 1999; KHAWAM; FLANAGAN, 2005).

Os parâmetros termodinâmicos estimados a partir de E_a e A confirmam que a combustão no intervalo analisado ocorre mediante superação de uma barreira energética bem definida, pois ΔG (energia livre de Gibbs de ativação) manteve-se positivo em todas as amostras e conversões, indicando não espontaneidade do passo limitante sem aporte térmico (GÜLEÇ *et al.*, 2022; MASOMI *et al.*, 2014; UDDIN MONIR *et al.*, 2024). De forma consistente, ΔH (entalpia de ativação) também permaneceu positiva, reforçando o caráter energeticamente exigente da etapa de ativação em reações de estado sólido durante a combustão de matrizes carbonáceas (ERNESTO *et al.*, 2009; MÜSELLIM *et al.*, 2018; UDDIN MONIR *et al.*, 2024). No presente conjunto, ΔS (entropia de ativação) apresentou-se positiva, o que sugere um estado de transição com maior desordem efetiva, compatível com processos nos quais a quebra progressiva de ligações e a formação de espécies reativas aumentam durante o avanço da conversão em materiais heterogêneos (MASOMI *et al.*, 2014; MÜSELLIM *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2021b). Essa leitura é coerente com a interpretação de parâmetros aparentes em cinética de sólidos, na qual E_a e A agregam efeitos de mecanismo e heterogeneidade e, portanto, devem ser discutidos de forma integrada à qualidade do ajuste e ao trecho de conversão selecionado (COIMBRA *et al.*, 2015; KHAWAM; FLANAGAN, 2005; UDDIN MONIR *et al.*, 2024).

6.8 Síntese integrativa da Etapa 3

A caracterização confirmou que as condições de ativação influenciaram diretamente a estrutura, a química superficial, a fração mineral e o desenvolvimento textural dos carvões. Os resultados mostraram que o desempenho adsortivo depende da interação entre porosidade, composição e heterogeneidade superficial, e não de um único parâmetro isolado. Nesse conjunto, a amostra LPLS-08 apresentou as características mais favoráveis para aplicação adsortiva.

6.9 Etapa 4: Ensaios de adsorção em batelada

6.9.1 Experimento de LPLS-08 em azul de metileno

A adsorção de azul de metileno (AM) em pH neutro (≈6,5–7,0) pela amostra LPLS-08 foi avaliada em batelada, com quantificação de C_e (concentração de equilíbrio do adsorvato) por espectrofotometria na região do visível, a 660 nm, comprimento de onda correspondente a absorbância do AM (BOLLINGER *et al.*, 2025) e capacidade adsortiva no equilíbrio q_e (capacidade de adsorção) a partir de C_0 (concentração inicial da solução de azul de metileno), C_e, volume de solução (50 mL) e massa de adsorvente (0,5 g) (DIMBO *et al.*, 2024; OZCELIK *et al.*, 2025; PEDROZA *et al.*, 2023). A escolha do azul de metileno como sonda é adequada para materiais carbonáceos, por ser um corante catiônico amplamente utilizado para comparar desempenho de carvões ativados e biocarvão para evidenciar a influência combinada de porosidade acessível e química superficial na remoção em fase líquida (CAZETTA *et al.*, 2011; YADAV *et al.*, 2021; ZHU *et al.*, 2016). A Tabela 57 mostra o comportamento experimental da amostra LPLS-08 em contato com o corante azul de metileno (AM).

Tabela 57 – Dados experimentais de adsorção para LPLS-08 na faixa utilizada na modelagem.

C_0 (mg·L^{-1})	C_e (mg·L^{-1})	Remoção (%)	q_e (mg·g^{-1})
5	0,08	98,42	12,30
10	0,12	98,80	24,70
15	0,30	98,01	36,76
20	0,73	96,35	48,18
50	5,04	89,91	112,39
80	19,61	75,48	150,97
120	23,88	80,10	240,30

Fonte: Autor (2026).

Os resultados experimentais mostram que a LPLS-08 apresentou elevada eficiência no intervalo de 5 a 120 mg·L^{-1}, com remoções entre 75,48% e 98,80% e incremento consistente de q_e até 240,30 mg·g^{-1}, o que indica alta afinidade do sistema adsorvente–adsorvato em concentrações baixas e intermediárias e aumento da força motriz de transferência de massa com o aumento de C_0. Esse padrão é compatível com o comportamento descrito para carvões ativados, nos quais a adsorção de azul de metileno tende a ser governada por contribuição simultânea de interações eletrostáticas, empilhamento π–π e interações com grupos oxigenados, além de

efeitos difusionais modulados pela distribuição de micro e mesoporos (AHMAD *et al.*, 2020; GHAEDI; KOKHDAN, 2015; ZHANG *et al.*, 2021).

Os autores Cazetta *et al.* (2011) relataram que carvões ativados produzidos a partir de casca de coco por carbonização seguida de ativação química com NaOH a 700 °C, com razões mássicas de 1:1, 2:1 e 3:1 apresentaram áreas S_{BET} de 783, 1842 e 2825 $m^2 \cdot g^{-1}$, respectivamente, com capacidades de adsorção de AM de até 916 $mg \cdot g^{-1}$. Embora o LPLS-08 apresente área superficial inferior (≈311 $m^2 \cdot g^{-1}$) até por ser uma biomassa diferente, sua capacidade de adsorção máxima (240,30 $mg \cdot g^{-1}$) sugere que a qualidade dos sítios de adsorção (não apenas a quantidade de área superficial) é determinante para o desempenho adsortivo. Este resultado está alinhado com observações de Ahmad *et al.* (2020), que reportaram que biocarvão de lodo doméstico e de esterco bovino apresentam capacidades de adsorção de AM comparáveis ou superiores a biocarvão de outras biomassas. O estudo atribui este comportamento à presença de grupos funcionais oxigenados específicos e à estrutura porosa heterogênea do precursor.

Comparando com dados de Chaukura *et al.* (2017), que utilizaram um biocarvão de lodo de uma fábrica integrada de polpa celulósica e papel com capacidade de apenas 33 $mg \cdot g^{-1}$, o LPLS-08 oferece uma melhoria de ≈7,3 vezes na capacidade adsortiva. Este aumento é atribuível à ativação com NaOH, que é reconhecida como uma estratégia efetiva para valorizar resíduos de lodo como precursores de adsorventes (AHMAD *et al.*, 2020; CAZETTA *et al.*, 2011). A Tabela 58 traz um comparativo entre diferentes biomassas, parâmetros de pirólise e tipos de ativação.

Tabela 58 – Comparação de remoção (%) de AM em diferentes adsorventes.

Precursor	Método de Ativação	Remoção (%)	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Referência
Lodos da indústria de polpa celulósica (80%LP:20%LS)	NaOH a 650 °C	≈75–99%	311,11	Este trabalho
Lodo de polpa celulósica e papel (biocarvão)	Apenas pirólise a 750 °C	75%	174	Chaukura *et al.* (2017)
Lodo de polpa celulósica e papel (biocarvão) + Ativação	Pirólise com Fe_2O_3	99%	15,30	Chaukura *et al.* (2017)
Esterco bovino	Apenas pirólise a 500 °C	≈97–99%	—	Ahmad *et al.* (2020)
Lodo doméstico	Apenas pirólise a 500 °C	≈73–99%	—	Ahmad *et al.* (2020)

6.9.2 Experimento de LPLS-08 com efluente industrial de fábrica de polpa celulósica

6.9.2.1 Caracterização do efluente industrial

A Tabela 59 apresenta os resultados de pH, condutividade elétrica, cor, turbidez, sólidos suspensos totais (SST), demanda química de oxigênio (DQO) e nutrientes do efluente bruto coletado em uma fábrica de polpa celulósica, e inclui, para referência, limites de lançamento estabelecidos em âmbito federal e no estado de Minas Gerais. Para o Brasil, as condições gerais de lançamento são tratadas na Resolução CONAMA nº 430/2011. Para Minas Gerais, a Deliberação Normativa (DN) Conjunta COPAM/CERH-MG nº 08/2022 estabelece padrões de lançamento, incluindo limites para DQO e SST, e também consolida valores de referência de qualidade para classes de corpos d'água, frequentemente usados para contextualizar cor e turbidez quando não há padrão específico de emissão.

Tabela 59 – Caracterização do efluente bruto da fábrica de polpa celulósica e limites de referência para lançamento e enquadramento.

Parâmetro	Resultado	Padrão federal (CONAMA 430/2011)	Padrão MG (DN COPAM/CERH-MG 08/2022)	Referência de enquadramento MG (Classe 2)*
pH	6,9	5,0 a 9,0	5,0 a 9,0	–
Condutividade ($mS \cdot cm^{-1}$)	6,79	–	–	–
Turbidez (NTU)	279	–	–	100
Cor (Pt-Co)	1595	–	–	75
DQO ($mg \cdot L^{-1}$)	1126,93±69,16	–	180	–
SST ($mg \cdot L^{-1}$)	1111,33±79,78	–	100	–
$N–NH_3$ ($mg \cdot L^{-1}$)	4,05±0,07	–	20**	–
P ($mg \cdot L^{-1}$)	1,78±0,02	–	–	–

* Valores de referência de qualidade do corpo hídrico (enquadramento), não de emissão.

** Valor presente em padrões consolidados no instrumento mineiro para condições específicas e anexos; a aplicabilidade final depende do enquadramento do lançamento no licenciamento.

Fonte: CONAMA (2011) e COPAM; CERH-MG (2022).

O pH do efluente bruto foi 6,9, portanto dentro do intervalo tipicamente exigido para lançamento tanto por norma federal quanto pela regulamentação estadual, que adotam faixa de 5,0 a 9,0 como condição geral. Em contraste, a carga particulada é elevada. O valor de SST foi 1111,33±79,78 $mg \cdot L^{-1}$, muito acima do limite de 100 $mg \cdot L^{-1}$ definido na DN Conjunta COPAM/CERH-MG nº 08/2022 para lançamento, indicando que, na condição bruta, o efluente demanda remoção intensiva de sólidos

e coloides antes da disposição final. A turbidez de 279 NTU também reforça a dominância de frações suspensas e coloidais; ainda que turbidez não seja um parâmetro de lançamento típico, ela supera o valor de referência de 100 NTU usado no enquadramento classe 2 em Minas Gerais, o que antecipa potencial impacto na transparência do corpo receptor caso houvesse descarga.

A DQO do efluente bruto foi 1126,93±69,16 $mg \cdot L^{-1}$, valor característico de efluentes Kraft com contribuição de compostos dissolvidos e coloidais oriundos da deslignificação e do branqueamento, com presença de extrativos e derivados de lignina que também sustentam a cor elevada observada (BAJPAI, 2015b; MAGNANTI *et al.*, 2018; VIDAL *et al.*, 2021). A DN Conjunta COPAM/CERH-MG nº 08/2022 estabelece limite de 180 $mg \cdot L^{-1}$ para DQO em lançamento, além de prever critério específico para efluentes de indústria de polpa celulósica branqueada expresso em carga por produção, o que ressalta que a conformidade regulatória, na prática, tende a ser avaliada no efluente final após tratamento e, em alguns casos, por métricas de carga. Mesmo assim, a comparação direta com 180 $mg \cdot L^{-1}$ é útil como diagnóstico, pois evidencia que a condição bruta está distante do exigido para disposição (AMARAL *et al.*, 2013; DEL'ANTONIO *et al.*, 2025a; PATEL *et al.*, 2021).

Os parâmetros de cor e condutividade não possuem limites nacionais uniformes de lançamento, e a interpretação costuma ser feita por comparação com metas de qualidade para o corpo receptor e por exigências específicas de licenciamento. A cor de 1595 Pt-Co é elevada para um efluente bruto com contribuição de branqueamento e indica forte presença de compostos cromóforos e frações orgânicas de difícil biodegradação, aspecto recorrente na literatura (BAJPAI, 2015b; RAMOS *et al.*, 2022). A condutividade de 6,79 $mS \cdot cm^{-1}$ indica elevada força iônica e presença de sais, compatível com correntes industriais associadas a químicos do processo e a etapas de lavagem e branqueamento, o que pode influenciar tanto a tratabilidade quanto mecanismos de adsorção e coagulação a jusante (BAJPAI, 2015b; VIDAL *et al.*, 2021).

Para nutrientes, o $N–NH_3$ foi 4,05±0,07 $mg \cdot L^{-1}$ e o fósforo total foi 1,78±0,02 $mg \cdot L^{-1}$. Embora o fósforo nem sempre tenha padrão geral de emissão, a sua presença, juntamente com nitrogênio amoniacal, é relevante para risco de eutrofização

dependendo do corpo receptor, do enquadramento e da vazão de diluição, sendo comum que condicionantes de outorga e licença usem o enquadramento como referência para estabelecer metas e controles. No referencial de Minas Gerais, valores para nitrogênio amoniacal aparecem em padrões consolidados e anexos conforme tipologia e condição de lançamento, e o valor observado no efluente bruto está abaixo do patamar de 20 $mg \cdot L^{-1}$ frequentemente utilizado como referência nesses instrumentos.

A partir dessa caracterização, fica evidente a necessidade de um tratamento mais eficiente, principalmente para redução de DQO e cor, a fim de mitigar impactos ambientais associados ao lançamento de sólidos e matéria orgânica em corpos d'água, como deposição de lodo, perda de transparência e consumo de oxigênio dissolvido, além de efeitos estéticos que afetam usos múltiplos e percepção social do recurso hídrico (BAJPAI, 2015b; VON SPERLING, 2015a).

6.9.2.2 Efeito do pH na adsorção de cor e DQO

A variação do pH exerceu efeito determinante na remoção percentual e na capacidade específica no equilíbrio para cor e DQO, com desempenho superior em meio ácido e redução acentuada em pH próximo da neutralidade e, sobretudo, em condição alcalina. Essa separação entre regimes de alto e baixo desempenho é consistente com o comportamento de efluentes do setor com etapa de branqueamento, cuja fração cromófora contém estruturas aromáticas e fenólicas derivadas de lignina, sensíveis à ionização e à solubilização em pH elevado, o que reduz a afinidade por superfícies carbonáceas (MEHMOOD *et al.*, 2019; ZHANG; CHUANG, 2001).

Conforme a Tabela 60, a cor foi a variável mais sensível ao pH, variando entre 10,22–97,24%. A DQO também foi favorecida em pH ácido, embora com gradiente menos abrupto, variando entre 30,17–66,50%. Esse contraste reforça que a fração cromófora do efluente é mais dependente da condição ácido–base do que a fração orgânica total expressa por DQO, o que é coerente com a maior ionização em pH alto, aumento de solubilidade e maior repulsão eletrostática quando predominam espécies aniônicas na solução (HE *et al.*, 2016; ZHANG; CHUANG, 2001).

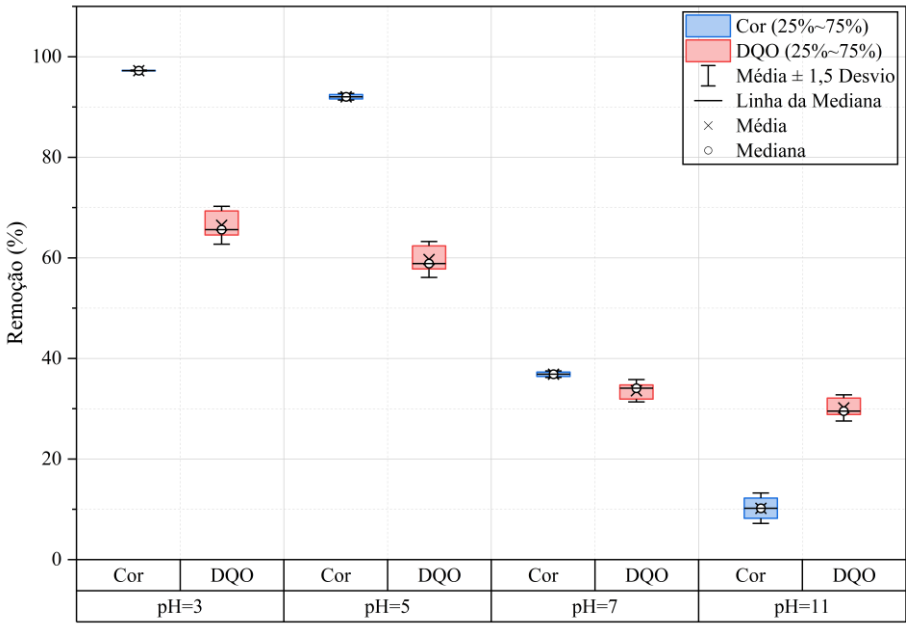
Tabela 60 – Remoção percentual de cor e DQO em função do pH.

pH	Remoção Cor (%)	IC95% cor	Remoção DQO(%)	IC95% DQO
3	97,24±0,06	97,09–97,38	66,50±2,51	60,26–72,74
5	92,04±0,44	90,95–93,13	59,68±2,39	53,75–65,62
7	36,87±0,44	35,79–37,96	33,58±1,48	29,90–37,26
11	10,22±2,01	5,23–15,21	30,17±1,73	25,87–34,47

Fonte: Autor (2026).

Na Figura 52, o Box-plot referente à eficiência de remoção percentual evidencia a forte influência do pH sobre o processo de tratamento. Para o parâmetro cor, observa-se uma diminuição progressiva e acentuada na eficiência à medida que o meio se torna mais alcalino. A remoção atinge seu máximo em pH 3, com valores próximos a 98%, sofrendo leve redução em pH 5 (cerca de 92%) e diminuições em pH 7 e pH 11, nas quais atingem aproximadamente 37% e 10%, respectivamente. Adicionalmente, a estreita amplitude das caixas estatísticas indica altíssima reprodutibilidade e precisão dos ensaios. No que diz respeito à DQO, o comportamento difere sutilmente em zonas de maior alcalinidade. Embora a melhor eficiência também ocorra em meio ácido, alcançando cerca de 66% em pH 3 e 60% em pH 5, nota-se a formação de um patamar de estabilização a partir da neutralidade. Nos níveis de pH 7 e 11, a remoção estabiliza-se na faixa de 30% a 35%, o que corrobora a ausência de diferença estatística nessas condições, mostrando que o aumento excessivo do pH não altera mais a eficiência de remoção de matéria orgânica global de forma significativa.

Figura 52 – Box-plot da remoção percentual de cor e DQO em função do pH.



Fonte: Autor (2026).

A capacidade específica (q_e) no equilíbrio apresenta a mesma hierarquia e adiciona relevância operacional por refletir eficiência de uso do adsorvente (REIS *et al.*, 2022a).

De acordo com a Tabela 61, para cor o q_e foi 12,23–116,33 (Pt-Co·g^{-1}) e para DQO, o q_e foi 25,50–56,21 mg·g^{-1}. A acidificação não apenas eleva a remoção percentual, mas também aumenta o aproveitamento específico do carvão, o que tende a reduzir consumo de adsorvente para uma meta de remoção fixa (MEHMOOD *et al.*, 2019).

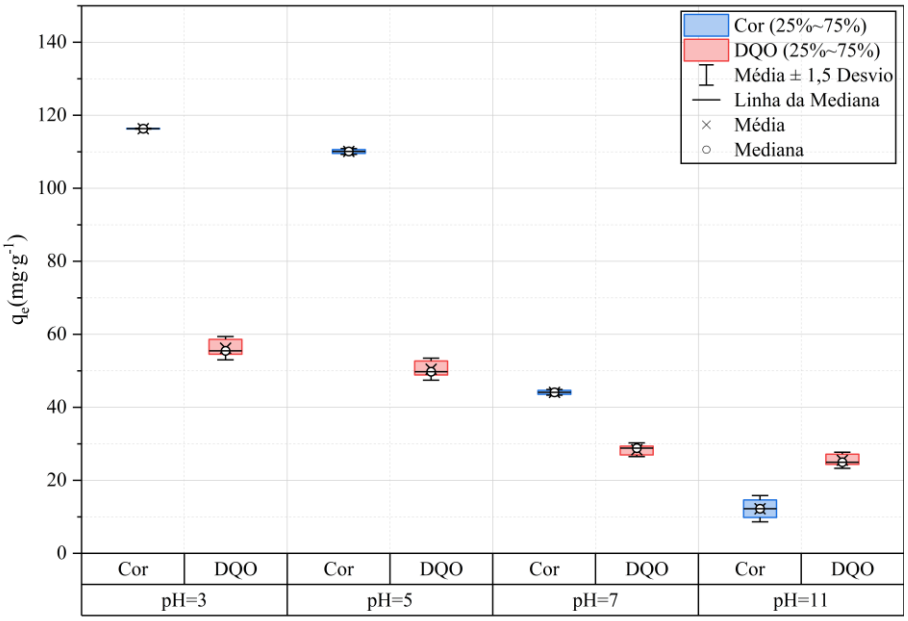
Tabela 61 – Capacidade específica no equilíbrio (q_e) de cor e DQO em função do pH.

pH	q_e cor (Pt-Co·g^{-1})	IC95% cor	q_e DQO (mg·g^{-1})	IC95% DQO
3	116,33±0,08	116,13–116,52	56,21±2,12	50,93–61,48
5	110,10±0,53	108,79–111,41	50,44±2,02	45,43–55,45
7	44,10±0,53	42,79–45,41	28,38±1,25	25,27–31,49
11	12,23±2,40	6,27–18,18	25,50±1,46	21,87–29,12

Fonte: Autor (2026).

Na Figura 53, o Box-plot reflete o comportamento macroscópico observado na eficiência de remoção, consolidando o meio ácido como a condição ótima de operação do material. Para a cor, a capacidade máxima de captura pelo material adsorvente ocorre em pH 3, registrando valores próximos a 120 mg·g^{-1}. Essa capacidade decresce de forma contínua para cerca de 110 mg·g^{-1} em pH 5, sofrendo uma redução drástica para a faixa de 45 mg·g^{-1} em pH 7 e atingindo o nível mínimo de aproximadamente 12 mg·g^{-1} em pH 11. Em relação à DQO, o material apresenta sua maior capacidade de retenção de carga também nos meios ácidos, capturando cerca de 56 mg·g^{-1} em pH 3 e 50 mg·g^{-1} em pH 5. Assim como notado na remoção percentual, a capacidade de adsorção de DQO diminui ao atingir a neutralidade e se estabiliza entre 25 mg·g^{-1} e 28 mg·g^{-1} para os pH 7 e 11. A sobreposição visual das barras de dispersão nessas duas últimas condições ilustra de forma clara o platô de desempenho, evidenciando um limite de saturação para a DQO em meios neutros e básicos. A dimensão reduzida das caixas em ambos os gráficos atesta a baixa variabilidade experimental, garantindo a alta confiabilidade dos resultados obtidos (MEHMOOD *et al.*, 2019; ZHANG; CHUANG, 2001).

Figura 53 – Box-plot da capacidade específica no equilíbrio (q_e) para cor e DQO em função do pH.



Fonte: Autor (2026).

Na Tabela 62, a ANOVA (α = 0,05) mostra que o pH é a variável determinante na eficiência de remoção dos parâmetros físico-químicos analisados. Para a remoção de cor, observou-se alta significância estatística, indicando que as variações no pH explicam a quase totalidade da flutuação desse índice. De forma análoga, a eficiência de remoção de DQO também apresentou significância estatística rigorosa, validando a influência direta do meio reacional sobre a redução da carga orgânica. Em ambos os casos, a significância obtida permitiu a aplicação do teste de Tukey (α = 0,05) para a discriminação das médias (ALJUBIRI *et al.*, 2024; ODA *et al.*, 2021; REIS *et al.*, 2022a).

Tabela 62 – ANOVA para remoção de cor e DQO em função do pH.

COR					
Fonte da variação	**Grau de liberdade**	**Soma de Quadrados**	**Quadrado médio**	**$F_{calculado}$**	**P-valor**
pH	3	16269,84	5423,28	4900,70	**<0,0001**
Resíduos	8	8,85	1,11		
Total	11	16278,69			
R^2 = 0,9996					
DQO					
Fonte da variação	**Grau de liberdade**	**Soma de Quadrados**	**Quadrado médio**	**$F_{calculado}$**	**P-valor**
pH	3	3010,86	1003,62	233,52	**<0,0001**
Resíduos	8	34,38	4,30		
Total	11	3045,24			
R^2 = 0,9887					

Fonte: Autor (2026).

A aplicação do teste de Tukey (α = 0,05), na Tabela 63, revelou padrões distintos de seletividade em função do pH. Para a cor, observou-se uma distinção estatística completa entre todos os níveis testados, estabelecendo a hierarquia decrescente pH 3 > pH 5 > pH 7 > pH 11. Enquanto que para a DQO, o desempenho em pH 3 foi superior ao de pH 5, e ambos superaram significativamente as faixas de neutralidade e alcalinidade. Entretanto, não houve diferença estatística entre os valores de remoção em pH 7 e pH 11, evidenciando a formação de um platô de baixa eficiência para a carga orgânica a partir do meio neutro.

Tabela 63 – Teste de Tukey para remoção de cor e DQO em função do pH.

COR			
pH	**Eficiência Média (%)**	**Desvio Padrão**	**Grupos Homogêneos***
3	97,24	0,06	a
5	92,04	0,44	b
7	36,87	0,44	c
11	10,22	2,01	d
DQO			
pH	**Eficiência Média (%)**	**Desvio Padrão**	**Grupos Homogêneos***
3	66,50	2,51	a
5	59,68	2,39	b
7	33,58	1,48	c
11	30,17	1,73	c

*Médias seguidas pela mesma letra na coluna Grupos Homogêneos não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de significância.

Fonte: Autor (2026).

Em relação à capacidade de adsorção (q_e), na Tabela 64, os dados confirmam que o pH exerce um controle crítico sobre o desempenho do adsorvente. A análise de variância (ANOVA) revelou alta significância estatística para o q_e da cor, reforçando a dependência desse parâmetro em relação à acidez ou alcalinidade do sistema. Para o q_e da DQO, os resultados também apresentaram significância estatística, consolidando o pH como fator de controle para a quantidade de massa adsorvida por unidade de adsorvente. Assim como na remoção percentual, a consistência dos dados de q_e fundamentou a realização do teste de Tukey para identificar as condições experimentais ótimas.

Tabela 64 – ANOVA para q_e de cor e DQO em função do pH.

COR					
Fonte da variação	**Grau de liberdade**	**Soma de Quadrados**	**Quadrado médio**	**$F_{calculado}$**	**P-valor**
pH	3	23281,62	7760,54	4914,14	<0,0001
Resíduos	8	12,63	1,58		
Total	11	23294,25			
R^2=0,9995					
DQO					
Fonte da variação	**Grau de liberdade**	**Soma de Quadrados**	**Quadrado médio**	**$F_{calculado}$**	**P-valor**
pH	3	2151,06	717,02	233,79	<0,0001
Resíduos	8	24,54	3,07		
Total	11	2175,60			
R^2=0,9887					

Fonte: Autor (2026).

Os resultados para a capacidade de adsorção (q_e) corroboram o comportamento observado na eficiência de remoção. No parâmetro cor, a distinção entre as médias foi total, seguindo a ordem pH 3 > pH 5 > pH 7 > pH 11 (Tabela 65). Para a DQO, a capacidade adsortiva (q_e) em pH 3 e pH 5 demonstrou superioridade estatística em relação aos demais níveis; contudo, as condições de pH 7 e pH 11 apresentaram equivalência entre si. Esse contraste sugere que a adsorção de cromóforos é mais sensível à variação de pH possivelmente devido aos mecanismos de ionização e estabilização coloidal, enquanto a remoção de DQO atinge um limite de desempenho constante em meios alcalinos (QIN *et al.*, 2022).

Tabela 65 – Teste de Tukey para q_e de cor e DQO em função do pH.

COR			
pH	**q_e cor (Pt-Co·g^{-1})**	**Desvio Padrão**	**Grupos Homogêneos***
3	116,32667	0,07506	a
5	110,10333	0,52501	b
7	44,10	0,53	c
11	12,23	2,4	d
DQO			
pH	**q_e DQO (mg·g^{-1})**	**Desvio Padrão**	**Grupos Homogêneos***
3	56,21	2,12	a
5	50,44	2,02	b
7	28,38	1,25	c
11	25,50	1,46	c

*Médias seguidas pela mesma letra na coluna Grupos Homogêneos não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de significância.

Fonte: Autor (2026).

Do ponto de vista físico-químico, o comportamento observado é compatível com dois efeitos simultâneos. Em meio ácido, há maior protonação de sítios de superfície do carvão e redução da ionização de parcelas dos compostos aromáticos, o que diminui repulsão e favorece interações dispersivas e específicas com a matriz carbonácea (KIM; AHMED, 2017). Em meio alcalino, a maior fração anionizada tende a

permanecer na fase aquosa e a competição com espécies dissolvidas aumenta, reduzindo a captura por adsorção, sobretudo para os cromóforos (RÁPÓ; TONK, 2021). Esse mecanismo é recorrente em matrizes de efluente da indústria de polpa celulósica e em estudos de adsorção de orgânicos/aromáticos em carvão ativado, nos quais a eficiência cai à medida que o pH aumenta por alteração de carga e solubilidade das espécies (HE *et al.*, 2016; ZHANG; CHUANG, 2001).

Em termos de implicação operacional, os dados indicam que trabalhar em pH 3–5 maximiza simultaneamente remoção e q_e para cor e DQO, enquanto operar em pH ≥ 7 desloca o sistema para um regime de baixo desempenho, particularmente crítico para cor. A decisão de acidificar deve ser discutida entre ganho de eficiência e custo de correção de pH, além de requisitos de neutralização posterior antes de descarte ou pós-tratamento.

6.9.2.3 Efeito da massa na adsorção de cor e DQO

A Tabela 66 apresenta os resultados de remoção de cor e DQO do efluente bruto após adsorção em batelada, considerando as massas de carvão entre 0,20; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 g em pH neutro (≈7,0) com 30 mL de efluente bruto para simular as condições reais de operação da fábrica. Em termos de desempenho, a adsorção foi claramente mais eficiente para cor do que para DQO, o que é coerente com a natureza do efluente, no qual parcela relevante da cor está associada a cromóforos aromáticos com maior afinidade por superfícies carbonáceas, enquanto a DQO representa uma soma de frações com diferentes polaridades e adsorção, preservando frações residuais após o equilíbrio (AGARWAL *et al.*, 2023; CHIQUITO *et al.*, 2020).

Tabela 66 – Remoção de cor e DQO em função da massa de carvão.

Massa (g)	Remoção de cor (%)	IC95% (cor)	Cor residual estimada (Pt-Co)	Remoção de DQO (%)	IC95% (DQO)	DQO residual estimada ($mg \cdot L^{-1}$)
0,20	64,89±2,87	57,75–72,03	560	33,29±4,16	22,94–43,63	751,80
0,50	81,82±0,47	80,64–82,95	290	39,16±1,33	35,86–42,46	685,60
1,00	87,38±0,96	84,99–89,76	201,3	41,263±0,58	39,83–42,69	661,90
1,50	89,01±0,42	87,97–90,04	175,3	42,57±0,78	40,62–44,52	647,20
2,00	92,25±0,25	91,62–92,88	123,7	44,31±0,22	43,77–44,85	627,60

Observação: cor residual estimada a partir de C_0 = 1595 Pt-Co; DQO residual estimada a partir de C_0 = 1126,93 $mg \cdot L^{-1}$.

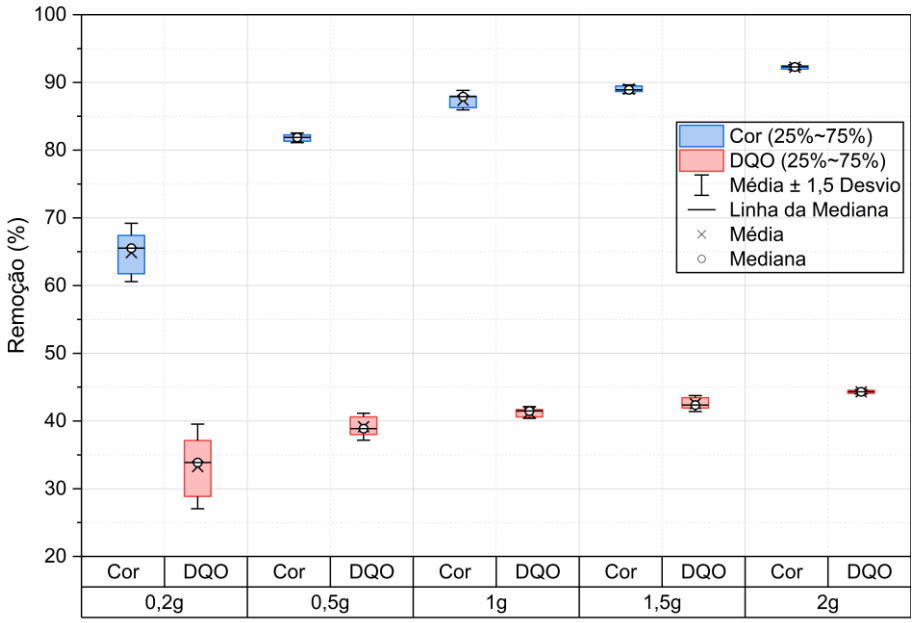
Fonte: Autor (2026).

A remoção de cor aumentou de forma acentuada com a massa de carvão. O ganho principal ocorreu entre 0,2 e 0,5 g, quando a remoção média aumentou de 64,89% para 81,82%. A partir de 0,5 g os ganhos tornam-se progressivamente menores, indicando aproximação de patamar, mas ainda com avanço até 92,25% em 2,0 g. Em termos de concentração residual, o resultado é expressivo, reduzindo a cor de aproximadamente 560 Pt-Co (0,2 g) para cerca de 124 Pt-Co (2,0 g). Esse comportamento caracteriza a adsorção como uma etapa de alto impacto para controle de cor no domínio experimental testado (CHIQUITO *et al.*, 2020; DEL'ANTONIO *et al.*, 2025b).

Para DQO, a remoção média elevou-se de 33,29% (0,2 g) para 44,31% (2,0 g). Mesmo na maior dose utilizada, a DQO residual permanece elevada (≈628 $mg \cdot L^{-1}$), evidenciando que a adsorção remove apenas parte da matéria orgânica total, preservando frações menos adsorvíveis e recalcitrantes, que tipicamente requerem tratamento biológico e/ou processos oxidativos complementares para maior remoção (FAN *et al.*, 2023; GUR-REZNIK *et al.*, 2008). Contudo, o efluente é bruto assim requerendo outros processos unitários para melhorar a eficiência da amostra LPLS-08 (VON SPERLING, 2015b). A diferença de sensibilidade entre cor e DQO aponta seletividade do carvão para a fração cromófora e aromática do efluente (VARGAS; LOPES, 2020).

O comportamento de dispersão é bem visualizado pelos Box-plots. Na Figura 54, as médias mostram redução clara do desvio-padrão com o aumento da massa, sobretudo para cor, indicando maior estabilidade do desempenho. Para a cor, observa-se um crescimento consistente, a eficiência parte de aproximadamente 65% na dosagem de 0,2 g e atinge a 92% na dosagem de 2 g. Esse comportamento indica que a disponibilidade de novos sítios ativos é o fator limitante para a remoção dos cromóforos (HEYLMANN *et al.*, 2021). No que tange à DQO, a tendência de crescimento também está presente, embora de forma menos acentuada, partindo de cerca de 33% e alcançando aproximadamente 45% com a massa máxima testada. A baixa dispersão dos dados e a proximidade entre média e mediana em todas as dosagens reforçam a estabilidade do processo experimental. Em suma, o aumento da massa amplia a probabilidade de colisão entre o poluente e a superfície do sólido, elevando a eficiência global do tratamento (QIU *et al.*, 2022).

Figura 54 – Efeito da massa de carvão na remoção (%) de cor e DQO.



Fonte: Autor (2026).

A análise de variância (ANOVA) da remoção em relação à massa corroborou a significância estatística do efeito observado na Tabela 67. Os resultados indicaram que a dosagem exerceu influência marcante e estatisticamente robusta sobre a remoção de cor, com elevada capacidade do modelo em explicar a variabilidade observada. Em contraste, embora a DQO também tenha respondido significativamente ao fator avaliado, a relação foi menos pronunciada e o modelo apresentou desempenho explicativo inferior.

Tabela 67 – ANOVA para remoção de cor e DQO em função da massa.

COR					
Fonte da variação	**Grau de liberdade**	**Soma de Quadrados**	**Quadrado médio**	**$F_{calculado}$**	**P-valor**
Massa (g)	4	1410,25	352,56	182,90	<0,0001
Resíduos	10	19,28	1,93		
Total	14	1429,53			
R^2 = 0,9865					
DQO					
Fonte da variação	**Grau de liberdade**	**Soma de Quadrados**	**Quadrado médio**	**$F_{calculado}$**	**P-valor**
Massa (g)	4	217,42	54,35	13,52	<0,0001
Resíduos	10	40,20	4,02		
Total	14	257,62			
R^2 = 0,8440					

Fonte: Autor (2026).

Na Tabela 68, o teste de Tukey (α = 0,05) indicou que, para a cor, os incrementos estatisticamente significativos se estendem até 1,0 g; a partir de 1,5 g, observa-se um patamar de estabilização, com 1,5 g e 2,0 g estatisticamente equivalentes. Para a DQO, o teste evidenciou um platô a partir de 0,5 g, de modo que aumentos adicionais

de massa não se traduziram em ganhos estatisticamente consistentes nas condições experimentais avaliadas.

Tabela 68 – Teste de Tukey para remoção de cor e DQO em função da massa.

COR			
Massa (g)	**Eficiência Média (%)**	**Desvio Padrão**	**Grupos Homogêneos***
2	92,25	0,25	a
1,5	89,01	0,42	ab
1	87,38	0,96	b
0,5	81,82	0,47	c
0,2	64,89	2,87	d
DQO			
Massa (g)	**Eficiência Média (%)**	**Desvio Padrão**	**Grupos Homogêneos***
2	44,31	4,16	a
1,5	42,57	1,33	a
1	41,26	0,58	a
0,5	39,16	0,78	a
0,2	33,29	0,22	b

*Médias seguidas pela mesma letra na coluna Grupos Homogêneos não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de significância.

Fonte: Autor (2026).

Quando comparada ao carvão ativado comercial, a amostra LPLS-08 apresentou maior eficiência na adsorção direta de efluente bruto de fábrica de polpa celulósica (DEL'ANTONIO *et al.*, 2025b). Para cor, o carvão comercial ativado promoveu reduções de 22,10 a 38,50% em um efluente com cor inicial de 1585 Pt-Co. Em contraste, a LPLS-08 apresentou desempenho superior, evidenciando maior afinidade pelas frações cromóforas do efluente. Para DQO, a mesma tendência foi observada: enquanto a LPLS-08 promoveu remoções de 33,29 a 44,31% em pH neutro, a redução obtida com o carvão ativado comercial variou de 15,20 a 22,70% (DEL'ANTONIO *et al.*, 2025b).

A Tabela 69, que apresenta a capacidade específica no equilíbrio (q_e) para cor e DQO em função da massa de adsorvente, evidencia o aumento de dose em volume fixo: embora massas maiores elevem as remoções percentuais, a capacidade específica decresce acentuadamente porque uma parcela do material permanece subutilizada, operando distante da saturação. Para a cor, q_e diminui de 155,25 para 22,07 Pt-Co·g^{-1} quando a massa aumenta de 0,2 para 2,0 g; para a DQO, observa-se redução de 56,27 para 7,49 mg·g^{-1} no mesmo intervalo.

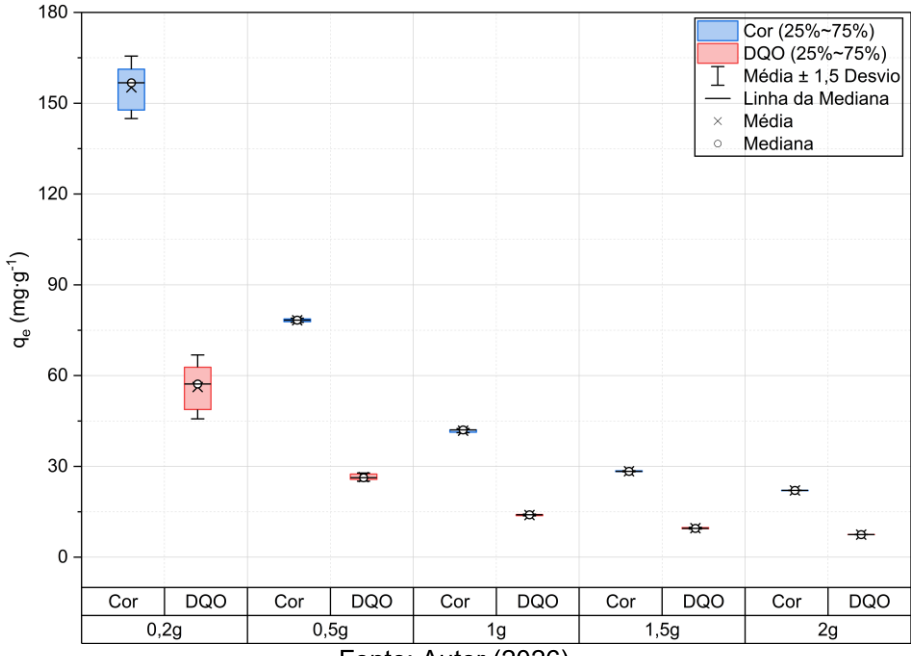
Tabela 69 – Capacidade específica no equilíbrio (q_e) para cor e DQO em função da massa.

Massa (g)	**q_e cor (Pt-Co·g^{-1})**	**IC95% (cor)**	**q_e DQO (mg·g^{-1})**	**IC95% (DQO)**
0,2	155,25±6,87	138,17–172,33	56,27±7,04	38,78–73,75
0,5	78,30±0,45	77,17–79,43	26,48±0,90	24,25–28,71
1	41,81±0,46	40,67–42,95	13,95±0,19	13,47–14,43
1,5	28,39±0,13	28,06–28,72	9,59±0,18	9,16–10,03
2	22,07±0,06	21,92–22,22	7,49±0,04	7,40–7,58

Fonte: Autor (2026).

A Figura 55 torna essa tendência mais evidente, com deslocamento sistemático das medianas para valores menores à medida que a dose aumenta. Para a cor, o material exibe sua maior performance específica na menor dosagem (0,2 g), alcançando uma capacidade próxima a 155 Pt-Co·g^{-1}. À medida que a massa aumenta para 2 g, esse valor sofre uma redução drástica, estabilizando-se em cerca de 22 Pt-Co·g^{-1}. O parâmetro DQO segue o mesmo padrão, com a capacidade máxima de aproximadamente 56 mg·g^{-1} na dosagem de 0,2 g, declinando para cerca de 8 mg·g^{-1} na dosagem de 2 g. Esse fenômeno é característico em estudos de adsorção: enquanto a remoção total melhora com mais massa, a quantidade de poluente adsorvida por grama de material diminui. Isso ocorre porque, em dosagens elevadas, há uma subutilização dos sítios ativos disponíveis, resultando em um q_e menor devido ao excesso de superfície adsorvente em relação à carga de poluente presente na solução (AGARWAL *et al.*, 2023; ALMAHBASHI *et al.*, 2021; REIS *et al.*, 2022a).

Figura 55 – Box-plot da capacidade específica (q_e) para cor e DQO em função da massa de carvão.



Fonte: Autor (2026).

Para a cor, a capacidade específica no equilíbrio (q_e) decresceu de 155,25 para 22,07 Pt-Co·g^{-1} com o aumento da massa de 0,2 para 2,0 g, evidenciando a redução do aproveitamento específico em doses mais elevadas. Para a DQO, observou-se comportamento análogo, com q_e diminuindo de 56,27 para 7,49 mg·g^{-1} no mesmo intervalo. Em consonância com essa tendência, a ANOVA (Tabela 70) indicou que a massa exerce controle ainda mais pronunciado sobre q_e, com efeito altamente

significativo ($p < 0,0001$) e elevado poder explicativo do modelo para ambas as respostas (Cor e DQO).

Tabela 70 – ANOVA para q_e de cor e DQO em função da massa.

COR					
Fonte da variação	**Grau de liberdade**	**Soma de Quadrados**	**Quadrado médio**	**$F_{calculado}$**	**P-valor**
q_e (Pt-Co·g^{-1})	4	36668,21	9167,05	703,20	<0,0001
Resíduos	10	130,36	13,04		
Total	14	36798,57			
R^2 = 0,9974					
DQO					
Fonte da variação	**Grau de liberdade**	**Soma de Quadrados**	**Quadrado médio**	**$F_{calculado}$**	**P-valor**
q_e (mg·g^{-1})	4	4861,91	1215,48	120,53	<0,0001
Resíduos	10	100,85	10,08		
Total	14	4962,75			
R^2 = 0,9797					

Fonte: Autor (2026).

O mesmo raciocínio da remoção se estende a q_e, com interpretação invertida porque q_e diminui quando a massa aumenta. Para q_e de cor, o teste Tukey (Tabela 71) aponta reduções significativas entre praticamente todos os níveis, exceto entre 2,0 e 1,5 g, em acordo com o achatamento observado no extremo superior da dose. Para q_e de DQO, as reduções são significativas ao comparar 0,2 g com as doses maiores e também ao comparar 1,0 g com 0,5 g, mas deixam de ser significativas em comparações envolvendo 1,0, 1,5 e 2,0 g, reforçando que o regime de dose elevada opera com baixo aproveitamento específico relativamente semelhante, sobretudo para a fração orgânica total (AGARWAL *et al.*, 2023; ALMAHBASHI *et al.*, 2021; REIS *et al.*, 2022a).

Tabela 71 – Teste de Tukey para q_e de cor e DQO em função da massa.

COR			
Massa (g)	**Eficiência Média (%)**	**Desvio Padrão**	**Grupos Homogêneos***
2	22,07	0,06	d
1,5	27,62	1,20	d
1	41,35	1,92	c
0,5	81,74	3,58	b
0,2	155,25	6,87	a
DQO			
Massa (g)	**Eficiência Média (%)**	**Desvio Padrão**	**Grupos Homogêneos***
2	7,49	0,04	c
1,5	9,59	0,18	c
1	13,95	0,19	c
0,5	26,48	0,90	b
0,2	56,27	7,04	a

*Médias seguidas pela mesma letra na coluna Grupos Homogêneos não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de significância.

Fonte: Autor (2026).

A seleção da dosagem ideal deve ser orientada pelo objetivo do tratamento. Se a prioridade for a máxima remoção de cor, a dose de 1,5 g apresenta-se como a mais eficiente, entregando desempenho estatisticamente equivalente à dose de 2,0 g com menor consumo de material. Entretanto, para a remoção de DQO, o aumento da massa acima de 0,5 g oferece benefícios limitados, sugerindo que doses elevadas penalizam o aproveitamento específico do adsorvente e aumentam a geração de resíduos (CHIQUITO *et al.*, 2020; GHANI *et al.*, 2017; NETTO *et al.*, 2025). Nessas circunstâncias, recomenda-se a massa de 0,5 g para manutenção da adsorção como um polimento seletivo para cor.

6.9.3 Estatística descritiva da cinética de adsorção de cor e DQO

O tempo necessário para LPLS-08 atingir o equilíbrio de adsorção foi obtido a partir do cálculo das eficiências de remoção e capacidade de adsorção por grama de adsorvente no tempo da Cor e DQO em diferentes intervalos de tempo. A Tabela 72 apresenta os dados empregados na análise cinética para adsorção de Cor e DQO de um efluente proveniente de uma fábrica de polpa celulósica.

Tabela 72 – Evolução temporal média de q_t e remoção para cor e DQO.

Tempo (min)	q_t COR (Pt-Co·g^{-1})	Remoção COR (%)	q_t DQO (mg·g^{-1})	Remoção DQO (%)
30	61,34±1,20	64,10±1,26	29,37±1,88	43,33±3,06
45	65,20±2,11	68,13±2,20	31,53±0,47	46,67±0,58
60	69,70±0,96	72,83±1,01	32,46±0,39	47,67±0,58
120	71,22±0,32	74,42±0,33	33,00±0,08	49,00±0,33
180	72,14±0,80	75,38±0,83	33,29±0,17	49,33±0,58
240	78,30±0,33	81,82±0,35	34,03±0,42	50,33±0,58
300	82,66±1,39	86,37±1,45	38,98±3,92	57,67±5,86
360	76,80±1,26	80,25±1,32	33,74±0,08	50,00±0,33
480	80,88±1,89	84,51±1,98	35,50±0,34	52,67±0,58
600	79,60±0,28	83,18±0,29	37,36±1,11	55,33±1,53
720	79,62±0,73	83,20±0,76	36,33±2,89	53,67±4,62

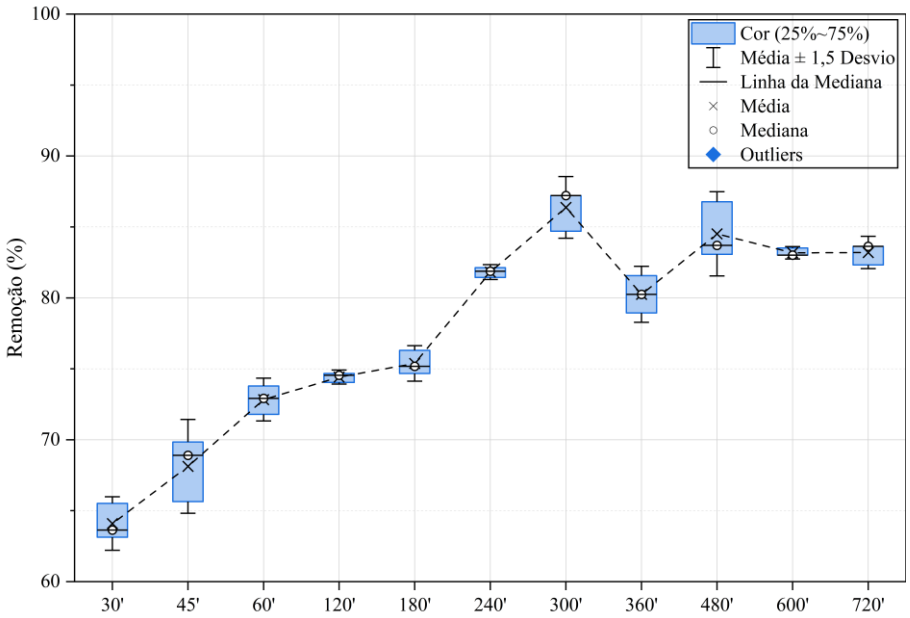
Fonte: Autor (2026).

A evolução temporal evidenciou crescimento rápido nos primeiros tempos, seguido de aproximação do platô e ocorrência de um máximo convergente em 300 min para as duas respostas, tanto em q_t quanto em remoção quando se considera simultaneamente cor e DQO. Esse comportamento, com máximos em tempo intermediário e posterior redução de desempenho em tempos subsequentes, é compatível com matrizes reais complexas, nas quais há competição entre frações

orgânicas por sítios ativos e possibilidade de redistribuição de espécies adsorvidas ao longo do tempo, especialmente quando a variável resposta representa uma soma de contribuições, como no caso da DQO (AGARWAL *et al.*, 2023; CHIQUITO *et al.*, 2020; ODA *et al.*, 2021).

Na Figura 56, a remoção de cor apresenta um deslocamento consistente dos Box-plots para valores mais altos entre 30 e 300 min, saindo de 64,10% para 86,37%. Esse avanço indica que, até 300 min, o contato sólido-líquido ainda amplia substancialmente a transferência de massa e a ocupação dos sítios ativos do adsorvente (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; DELLE SITE, 2001; QIU *et al.*, 2022; WANG *et al.*, 2024b). Não se observam outliers destacados, e a maior parte dos tempos mostra proximidade entre média e mediana, sugerindo distribuição relativamente estável entre as réplicas.

Figura 56 – Box-plot da remoção de cor ao longo do tempo.



Fonte: Autor (2026).

A ANOVA, na Tabela 73, confirma forte efeito do tempo ($p < 0,0001$), e o teste de Tukey, na Tabela 74, reforça que 300 min constitui o patamar estatisticamente mais alto, embora 480, 600 e 720 min já não se diferenciem dele. Em termos cinéticos, isso caracteriza um máximo seguido de platô estatístico, e não um ganho contínuo indefinido (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; WANG *et al.*, 2024b).

Tabela 73 – ANOVA da remoção de cor ao longo do tempo.

Fonte da variação	Grau de liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado médio	$F_{calculado}$	P-valor
Remoção	10	1565,46	156,55	102,57	<0,0001
Resíduos	22	33,58	1,53		
Total	32	1599,04			

Fonte: Autor (2026).

Tabela 74 – Teste de Tukey (α=0,05) da remoção de cor ao longo do tempo.

Tempo (min)	Remoção (%)	Grupos Homogêneos*
300	86,37	a
480	84,51	ab
720	83,20	abc
600	83,18	abc
240	81,82	bc
360	80,25	c
180	75,38	d
120	74,42	d
60	72,83	d
45	68,13	e
30	64,10	f

* Médias seguidas pela mesma letra na coluna "Grupos Homogêneos" não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de significância.

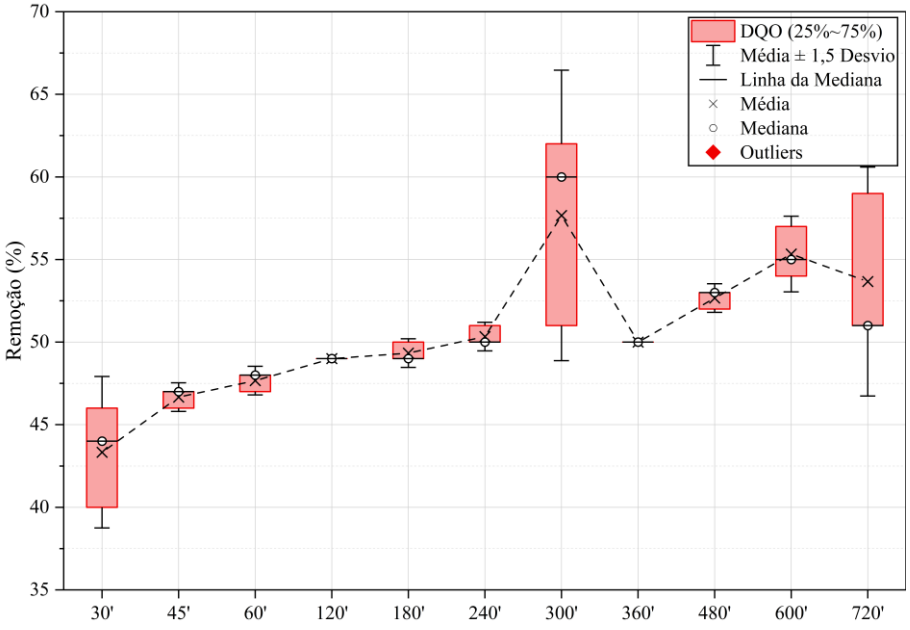
Fonte: Autor (2026).

Esse comportamento é compatível com o padrão descrito na literatura. No trabalho realizado por Agarwal *et al.* (2023), ao estudarem a remoção simultânea de cor e DQO em efluente têxtil com carvão ativado de palha de trigo, observaram que mais de 70% da remoção ocorreu já nos primeiros 20 min e que a condição ótima foi alcançada em cerca de 85,23 min, com remoções de 94,48% para cor. Resultado semelhante, quanto ao formato da curva cinética, foi reportado por Venkatesan *et al.* (2025), que dividiram a adsorção de Rodamina B em três estágios: uma etapa rápida antes de 45 min, uma etapa lenta entre 45 e 75 min e, por fim, uma etapa de equilíbrio. A fase rápida esteve associada à ampla disponibilidade de sítios não saturados, enquanto a redução da velocidade em tempos posteriores decorreu da progressiva ocupação desses sítios, embora a escala temporal tenha sido mais longa. A mesma lógica geral se mantém, pois a remoção cresce mais intensamente nos tempos iniciais e intermediários e depois tende a estabilizar em torno de um patamar elevado.

A Figura 57 mostra que a remoção de DQO segue a mesma direção global, porém com intensidade inferior. A média cresce de 43,33% em 30 min para 57,67% em 300 min, e depois oscila entre 50,00% e 55,33% nos tempos tardios. O padrão visual também revela maior instabilidade relativa em torno de 300 e 720 min, com caixas mais amplas, indicando que a DQO é uma resposta mais sensível à heterogeneidade

do sistema. Isso é coerente com a natureza da DQO, que representa um conjunto amplo de compostos oxidáveis, e não uma única classe de moléculas. Em consequência, o carvão pode remover preferencialmente certos constituintes mais adsorvíveis, enquanto outros permanecem em solução, alargando a variabilidade experimental e reduzindo a remoção global (AGARWAL *et al.*, 2023; CHIQUITO *et al.*, 2020; ODA *et al.*, 2021).

Figura 57 – Box-plot da remoção de DQO ao longo do tempo.



Fonte: Autor (2026).

A ANOVA, na Tabela 75, para DQO também indicou efeito significativo do tempo ($p < 0,0001$), porém com F calculado muito menor do que aquele obtido para cor, o que já evidencia menor separação relativa entre grupos.

Tabela 75 – ANOVA da remoção de DQO ao longo do tempo.

Fonte da variação	Grau de liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado médio	$F_{calculado}$	P-valor
Remoção	10	1565,46	156,55	102,57	<0,0001
Resíduos	22	33,58	1,53		
Total	32	1599,04			

Fonte: Autor (2026).

O teste de Tukey, na Tabela 76, mostrou que a DQO atingiu seu maior valor médio em 300 min, mas a resposta após esse ponto passou a oscilar dentro de uma faixa com diferenças estatísticas menos nítidas. Esse comportamento reforça que o sistema alcançou um patamar de remoção moderado, sem crescimento sustentado nos tempos mais longos (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; WANG *et al.*, 2024b).

Tabela 76 – Teste de Tukey (α=0,05) da remoção de DQO ao longo do tempo.

Tempo (min)	Remoção (%)	Grupos Homogêneos*
300	57,67	a
600	55,33	ab
720	53,67	abc
480	52,67	abc
240	50,33	bcd
360	50,00	bcd
180	49,33	bcd
120	49,00	bcd
60	47,67	cd
45	46,67	cd
30	43,33	d

* Médias seguidas pela mesma letra na coluna "Grupos Homogêneos" não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de significância.

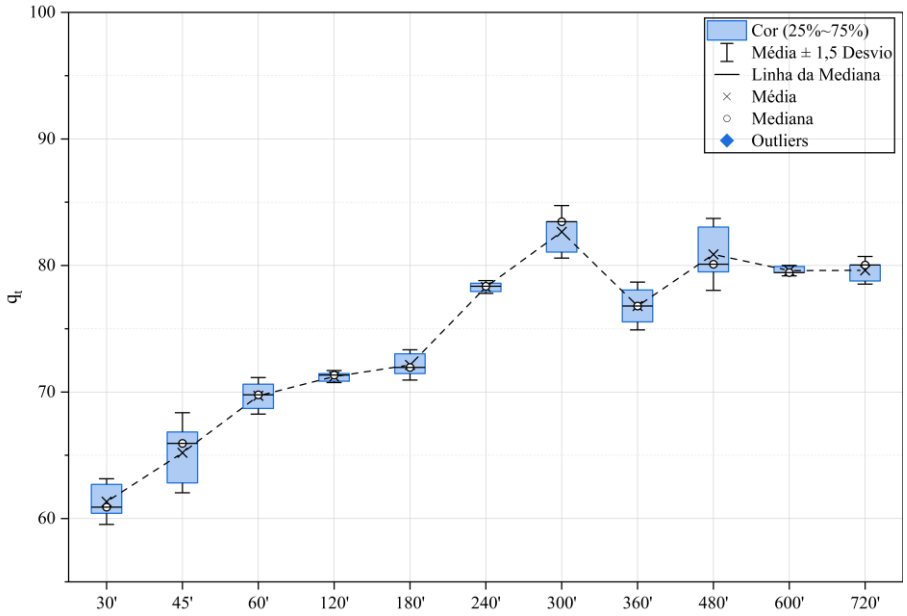
Fonte: Autor (2026).

A diferença entre os comportamentos de cor e DQO é tecnicamente importante. A cor representa, em grande medida, a presença de compostos cromóforos e estruturas conjugadas com forte interação com a superfície carbonácea, ao passo que a DQO corresponde ao conjunto total de substâncias oxidáveis presentes no meio (AGARWAL *et al.*, 2023; CHIQUITO *et al.*, 2020; ELNAKAR; BUCHANAN, 2019). Assim, é plausível que o adsorvente tenha maior afinidade por frações orgânicas aromáticas e hidrofóbicas responsáveis pela coloração do efluente, sem, contudo, remover na mesma extensão todos os compostos que contribuem para a DQO. Essa interpretação é coerente com Reis *et al.* (2022), que mostraram que biocarvão ativado de lodo de papel e polpa celulósica pode apresentar superfícies muito hidrofóbicas e mecanismos de adsorção associados ao preenchimento de poros e a interações π–π do tipo elétron-doador/aceptor. Também é coerente com Zhao *et al.* (2021), que observaram, para biocarvão modificado derivado de lodo de polpa celulósica, que a adsorção de azul de metileno foi favorecida por atração eletrostática, troca catiônica e interações π-eletrônicas em superfície heterogênea, com ajuste ao modelo de Freundlich e à cinética de pseudo-segunda ordem. Portanto, os resultados obtidos sugerem seletividade relativa do carvão para espécies cromóforas ou mais fortemente adsorvíveis, o que explica a superioridade da remoção de cor em relação à remoção de DQO em função do tempo.

No caso da capacidade de adsorção (q_t) para cor, os Box-plots apresentados na Figura 58 evidenciam um deslocamento progressivo das distribuições para valores mais elevados entre 30 e 300 min, indicando aumento consistente de q_t ao longo do tempo de contato. A média evoluiu de 61,34 para 82,66 Pt-Co·g^{-1}, o que confirma que,

até 300 min, o carvão ainda se encontrava em processo de ocupação crescente dos sítios ativos e de intensificação da transferência de massa entre a fase líquida e a superfície adsorvente (AGARWAL *et al.*, 2023; CHIQUITO *et al.*, 2020). Graficamente, os box-plots dos tempos iniciais apresentam medianas mais baixas e caixas concentradas em faixas inferiores, enquanto 240, 300, 480, 600 e 720 min se agrupam em uma região de maior capacidade adsortiva, embora com discreta oscilação após o máximo em 300 min.

Figura 58 – Box-plot da capacidade adsortiva (q_t) para cor ao longo do tempo.



Fonte: Autor (2026).

Na Tabela 77, a ANOVA confirmou efeito altamente significativo do tempo sobre q_t para cor (RUEDA, 2023).

Tabela 77 – ANOVA da q_t de cor ao longo do tempo.

Fonte da variação	Grau de liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado médio	$F_{calculado}$	P-valor
q_t	10	1433,73	143,37	102,57	<0,0001
Resíduos	22	30,75	1,40		
Total	32	1464,48			

Fonte: Autor (2026).

O teste de Tukey, na Tabela 78, reforça essa interpretação evidenciando que o ganho até 300 min é estatisticamente consistente, ao passo que os tempos subsequentes passam a compor uma faixa de estabilização sem aumento estatisticamente sustentado.

Tabela 78 – Teste de Tukey (α=0,05) da q_t de cor ao longo do tempo.

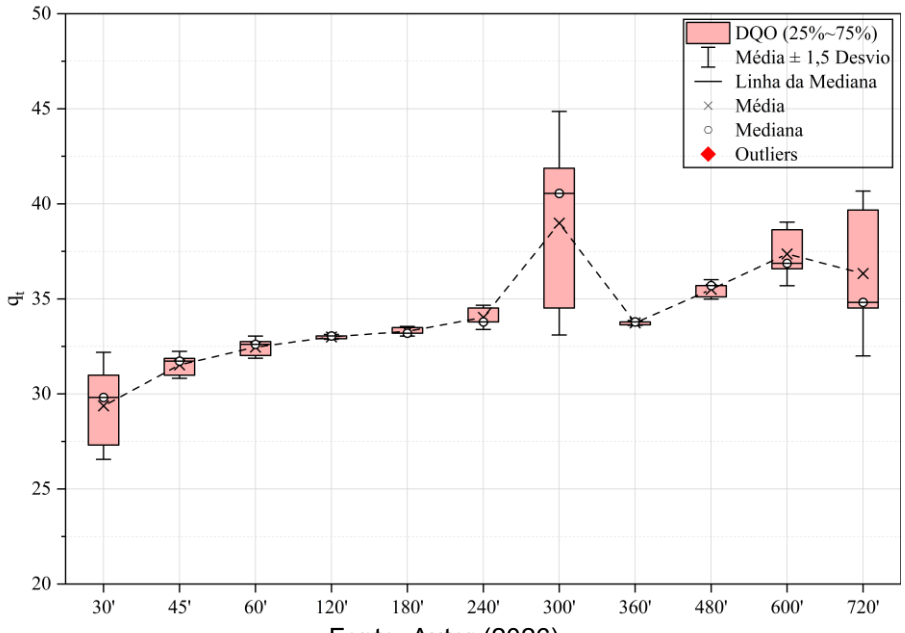
Tempo (min)	q_t(Pt-Co·g^{-1})	Grupos Homogêneos*
300	82,66	a
480	80,88	ab
720	79,62	abc
600	79,6	abc
240	78,3	bc
360	76,8	c
180	72,14	d
120	71,22	d
60	69,7	d
45	65,2	e
30	61,34	f

* Médias seguidas pela mesma letra na coluna "Grupos Homogêneos" não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de significância.

Fonte: Autor (2026).

Para a capacidade de adsorção de DQO, os box-plots da Figura 59 mostram tendência semelhante, porém menos intensa e com maior dispersão relativa, sobretudo nos tempos de 300 e 720 min. A média de q_t aumentou de 29,37 para 38,98 mg·g^{-1} entre 30 e 300 min, seguida de redução em 360 min e oscilações moderadas até 720 min, o que indica que a adsorção da fração oxidável total do efluente ocorreu de forma mais limitada e menos uniforme do que a adsorção dos compostos responsáveis pela cor.

Figura 59 – Box-plot da capacidade adsortiva (q_t) para DQO ao longo do tempo.



Fonte: Autor (2026).

A ANOVA, na Tabela 79, mostrou que o tempo também exerceu efeito significativo sobre q_t para DQO. O teste de Tukey, na Tabela 80, apresenta as diferenças entre as médias da capacidade de adsorção para DQO.

Tabela 79 – ANOVA da q_t de DQO ao longo do tempo.

Fonte da variação	Grau de liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado médio	$F_{calculado}$	P-valor
q_t	10	225,22	22,52	8,48	<0,0001
Resíduos	22	58,43	2,66		
Total	32	283,65			

Fonte: Autor (2026).

Tabela 80 – Teste de Tukey (α=0,05) da q_t de DQO ao longo do tempo.

Tempo (min)	q_t(Pt-Co·g^{-1})	Grupos Homogêneos*
300	38,98	a
600	37,36	ab
720	36,33	abc
480	35,50	abcd
240	34,03	bcde
360	33,74	bcde
180	33,29	bcde
120	33,00	bcde
60	32,46	cde
45	31,53	de
30	29,37	e

* Médias seguidas pela mesma letra na coluna "Grupos Homogêneos" não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de significância.

Fonte: Autor (2026).

Em termos cinéticos, isso mostra que houve aumento da capacidade de adsorção de DQO até 300 min, mas que o sistema rapidamente entrou em uma faixa de estabilização com ganhos marginais e diferenças menos nítidas entre os tempos tardios. A maior sobreposição entre caixas, medianas e grupos homogêneos sugere que a DQO responde a um processo adsortivo mais sensível à heterogeneidade da matriz, uma vez que essa variável integra múltiplas espécies orgânicas com afinidades distintas pela superfície carbonácea. Portanto, diferentemente da cor, cuja adsorção parece ter sido dominada por espécies mais fortemente adsorvíveis, a DQO reflete competição entre compostos, limitações difusionais e provável ocupação progressiva de sítios de menor energia.

Essa interpretação converge com Zhao *et al.* (2021), que associaram a adsorção em biocarvão derivado de lodo de papel e polpa celulósica a uma superfície heterogênea descrita pelo modelo de Freundlich, e com Luo *et al.* (2024), que demonstraram que a cinética adsortiva em biocarvão pode ser fortemente influenciada pela difusão intrapartícula na etapa lenta. Assim, a Figura 59, aliada à ANOVA e ao teste de Tukey, indica que a adsorção de DQO pelo carvão estudado foi significativa, porém mais moderada, mais variável e menos seletiva do que a adsorção de cor, o que é plenamente coerente com a maior complexidade química dessa resposta.

Para facilitar a visualização integrada da cinética da remoção e de q_t, considerando o valor máximo médio, o comportamento após o máximo e a interpretação estatística pelo teste de Tukey, a Tabela 81 apresenta uma síntese dos principais resultados para cor e DQO.

Tabela 81 – Síntese interpretativa dos principais resultados cinéticos e estatísticos para cor e DQO ao longo do tempo.

Parâmetro	Resposta	Tendência temporal	Máximo médio	Comportamento após o máximo	Leitura integrada com Tukey
Cor	Remoção	Crescimento progressivo de 30 a 300 min	86,37% em 300 min	Diminuição em 360 min (80,25%) e posterior manutenção em faixa alta entre 480–720 min (83,18–84,51%)	300 min = grupo a; superior aos tempos iniciais e intermediários; não difere de 480, 600 e 720 min
	q_t	Crescimento progressivo de 30 a 300 min	82,66 Pt-Co·g^{-1} em 300 min	Diminuição em 360 min (76,80 Pt-Co·g^{-1}) e posterior manutenção em faixa elevada entre 480–720 min (79,60–80,88 Pt-Co·g^{-1})	300 min = grupo a; superior aos tempos iniciais e intermediários; não difere de 480, 600 e 720 min
DQO	Remoção	Crescimento mais lento e menos intenso até 300 min	57,67% em 300 min	Diminuição em 360 min (50,00%), recuperação parcial em 480–600 min, sem novo ganho expressivo	300 min = grupo a; diferença mais modesta e com maior sobreposição entre tempos tardios
	q_t	Crescimento mais lento e menos intenso até 300 min	38,98 mg·g^{-1} em 300 min	Diminuição em 360 min (33,74 mg·g^{-1}), com recuperação parcial entre 480–720 min (35,50–37,36 mg·g^{-1}), sem novo ganho expressivo	300 min = grupo a; diferença mais modesta e com maior sobreposição entre tempos tardios

Fonte: Autor (2026).

6.9.4 Modelos de cinética de adsorção de cor e DQO

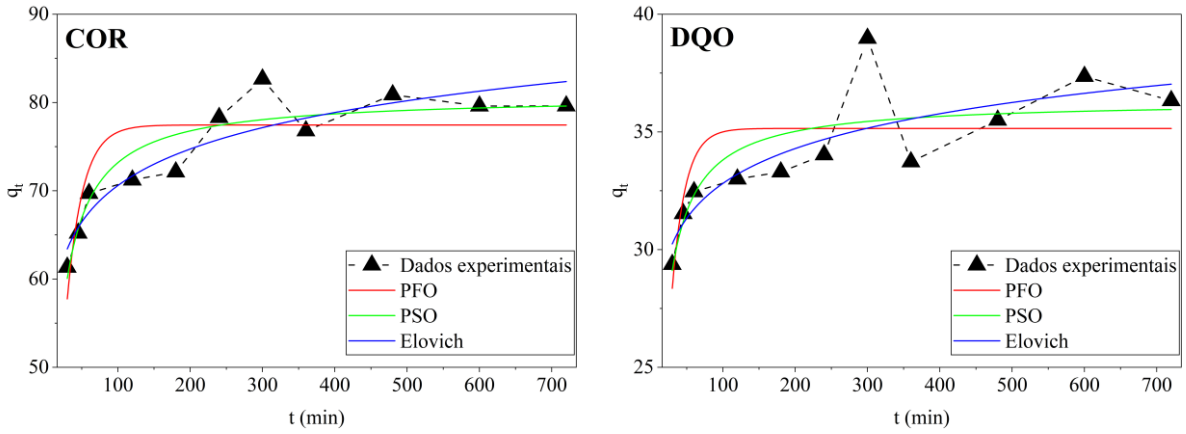
Na modelagem cinética, os dados foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem (PFO), associados à formulação de Lagergren, de pseudo-segunda ordem (PSO) e de Elovich, este último comumente empregado para superfícies heterogêneas e processos nos quais a taxa de adsorção decresce com o avanço da cobertura superficial (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; WANG *et al.*, 2024b). A comparação foi conduzida nas formas não lineares originais, o que é metodologicamente mais consistente, uma vez que diretrizes recentes para modelagem de adsorção recomendam evitar a comparação baseada apenas em linearizações, à forma clássica de estimativa dos coeficientes, pois a transformação

algébrica altera a estrutura do erro, pode propagar incertezas e tende a enviesar a estimação dos parâmetros cinéticos (REVELLAME *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2024b).

Assim sendo, a adequação dos modelos para representar os dados experimentais foi avaliada por meio do coeficiente de determinação (R^2), da soma dos quadrados dos resíduos (SQR) e do Qui-quadrado (χ^2). Valores baixos de SQR indicam que o modelo se ajusta melhor aos valores experimentais. Se os dados do modelo forem semelhantes aos dados experimentais, o valor do χ^2 será um número pequeno e, se forem diferentes, o valor do χ^2 será um número grande (POSTAI *et al.*, 2016).

A Figura 60 apresenta o ajuste global dos modelos de pseudo-primeira ordem (PFO), pseudo-segunda ordem (PSO) e Elovich aos dados experimentais de q_t em função do tempo, para cor e DQO. Os três modelos conseguem reproduzir a tendência geral de aumento de q_t com o tempo, mas com diferenças relevantes na forma da curvatura, na velocidade de aproximação ao platô e na capacidade de acompanhar os valores experimentais intermediários (REVELLAME *et al.*, 2020).

Figura 60 – Ajuste não linear PFO, PSO e Elovich aos dados experimentais de q_t em função do tempo para a adsorção de cor e DQO.



Fonte: Autor (2026).

Os três modelos capturam a tendência ascendente de q_t com o tempo, mas diferem na velocidade de aproximação ao platô e na capacidade de acompanhar os pontos intermediários. O PFO foi o modelo que apresentou saturação mais precoce tanto para cor quanto para DQO. Para cor, isso resultou em subestimação dos pontos intermediários e da região próxima ao máximo experimental. Para DQO, a limitação foi ainda mais evidente, pois a curva rapidamente atingiu um patamar quase constante e deixou de acompanhar a evolução observada entre 240 e 600 min. A Tabela 82, apresenta a análise de variância (ANOVA) a um nível de 5% de significância.

Tabela 82 – ANOVA do ajuste não linear do modelo de pseudo-primeira ordem para cor e DQO.

Parâmetro	Fonte da variação	Grau de liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado médio	$F_{calculado}$	P-valor
Cor	Regressão	2	61089,09	30544,54	1992,21	<0,0001
	Resíduos	9	137,99	15,33		
	Total	11	61227,08			
R^2=0,71127; χ^2= 7,02810						
DQO	Regressão	2	12863,87	6431,93	1630,96	<0,0001
	Resíduos	9	35,49	3,94		
	Total	11	12899,36			
R^2=0,52684; χ^2= 2,43252						

Fonte: Autor (2026).

No caso da cor, a Tabela 82 mostra que o ajuste do modelo de pseudo-primeira ordem foi estatisticamente significativo. Contudo, o coeficiente de determinação foi de apenas R^2 = 0,71127, a soma dos quadrados do erro (SQE) e o qui-quadrado foram maiores do que os da DQO. Para DQO, o seu R^2 foi menor, indicando que praticamente metade da variabilidade experimental não foi adequadamente descrita pelo PFO (CHENG *et al.*, 2014).

Em conjunto a Figura 60, esses resultados confirmam que o PFO foi o modelo menos adequado para descrever a cinética de adsorção da DQO, comportamento compatível com a literatura, que aponta limitações desse modelo em séries temporais mais longas e em sistemas mais heterogêneos (AGARWAL *et al.*, 2023; REVELLAME *et al.*, 2020). A Tabela 83 apresenta os parâmetros estimados pelo modelo de PFO.

Tabela 83 – Parâmetros estimados do modelo de pseudo-primeira ordem (PFO) para cor e DQO.

Parâmetro	Coeficiente	Estimativa	Erro-padrão	t-valor	Prob>|t|
Cor	q_{max} (Pt-Co·g^{-1})	77,46	1,38	56,31	$8{,}84\times10^{-13}$
	k_1	0,05	0,01	8,32	$1{,}61\times10^{-5}$
DQO	q_{max} (mg·g^{-1})	35,15	0,69	51,11	$2{,}11\times10^{-12}$
	k_1	0,05	0,01	6,34	$1{,}35\times10^{-4}$

Fonte: Autor (2026).

De acordo com os parâmetros da Tabela 83, para cor, o q_{max} estimado pelo PFO foi 77,46 Pt-Co·g^{-1}, abaixo do máximo experimental de 82,66 Pt-Co·g^{-1}. Para DQO, o q_{max} estimado foi 35,15 mg·g^{-1}, também abaixo do máximo experimental de 38,98 mg·g^{-1}. Em ambos os casos, a subestimação de q_{max} é coerente com a saturação precoce observada na Figura 60. Assim, o PFO funcionou como um descritor inicial da adsorção, mas não representou adequadamente a desaceleração gradual nem a faixa temporal mais ampla do experimento (CALISTO *et al.*, 2014; CHIQUITO *et al.*, 2020; DEL'ANTONIO *et al.*, 2025b).

O modelo de pseudo-segunda ordem (PSO) é um dos mais usados em estudos de adsorção em fase aquosa e, em muitos casos, apresenta melhor desempenho quando a série experimental cobre a trajetória até a proximidade do equilíbrio (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; WANG *et al.*, 2024a). Ainda assim, revisões recentes alertam que sua aparente superioridade em parte da literatura pode refletir práticas de validação que o favorecem (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; WANG *et al.*, 2024b). Por isso, a seleção do PSO deve ser sustentada por convergência entre Figura 60, ANOVA, soma dos quadrados do erro, qui-quadrado, significância dos parâmetros, e não apenas por R^2 (POSTAI *et al.*, 2016).

A Tabela 84 mostra que o PSO foi altamente significativo para ambas as respostas. Para cor, ele apresentou o maior F calculado, o maior R^2 e o menor qui-quadrado. Para DQO, o desempenho também foi consistente, erro baixo e R^2 superior ao do PFO. De acordo com a literatura, esse tipo de comportamento é esperado quando o modelo consegue reproduzir não apenas a tendência média, mas também a curvatura da aproximação ao equilíbrio (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020).

Tabela 84 – ANOVA do ajuste não linear do modelo de pseudo-segunda ordem para cor e DQO.

Parâmetro	Fonte da variação	Grau de liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado médio	$F_{calculado}$	P-valor
Cor	Regressão	2	61168,71	30584,35	4715,83	<0,0001
	Resíduos	9	58,37	6,49		
	Total	11	61227,08			
R^2 = 0,87787; χ^2 = 6,48547						
DQO	Regressão	2	12875,39	6437,69	2416,74	<0,0001
	Resíduos	9	23,97	2,66		
	Total	11	12899,36			
R^2 = 0,6804; χ^2= 2,66379						

Fonte: Autor (2026).

Os parâmetros da Tabela 85 confirmam a consistência do PSO. Para cor, o q_{max} estimado foi 80,75 Pt-Co·g^{-1}, muito próximo do máximo experimental de 82,66 Pt-Co·g^{-1}, e ambos os parâmetros foram estatisticamente significativos. Para DQO, o q_{max} estimado foi 36,32 mg·g^{-1}, também próximo da faixa experimental, com k_2 e q_{max} significativos. Isso significa que o PSO não apenas ajustou bem as curvas, mas também forneceu coeficientes estáveis, o que aumenta sua força interpretativa. Em termos práticos, o PSO foi o modelo mais equilibrado entre os avaliados, superando o PFO em aderência visual (Figura 60), desempenho estatístico e coerência paramétrica.

Tabela 85 – Parâmetros estimados do modelo de pseudo-segunda ordem para cor e DQO.

Parâmetro	Coeficiente	Estimativa	Erro-padrão	t-valor	Prob>|t|
Cor	q_{max} (mg·g^{-1})	80,75	1,16	69,35	$1,36\times10^{-13}$
	K_2	0,00	0,00	6,22	$1,55\times10^{-4}$
DQO	q_{max} (mg·g^{-1})	35,15	0,69	51,11	$2,11\times10^{-12}$
	K_2	0,05	0,01	6,34	$1,35\times10^{-4}$

Fonte: Autor (2026).

O modelo de Elovich é frequentemente associado à adsorção em superfícies energeticamente heterogêneas e a situações em que a taxa de adsorção decresce com o aumento da cobertura superficial. A interpretação de modelos cinéticos deve considerar suas hipóteses de aplicação e os equívocos comuns na atribuição mecanística. Nesse contexto, o modelo de Elovich oferece uma descrição empírica consistente da heterogeneidade superficial do material (NOROUZI *et al.*, 2018; PEZOTI *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2024b; XU *et al.*, 2021).

A Tabela 86 mostra que o Elovich foi significativo para cor e DQO. Para cor, o desempenho ficou muito próximo do PSO, com R² alto, χ^2 e qui-quadrado reduzido baixo. Para DQO, o Elovich apresentou o maior R² entre os modelos comparados e o menor qui-quadrado reduzido, o que indica a melhor aderência global bruta. Contudo, a literatura recomenda que esse resultado não seja interpretado isoladamente, porque a força explicativa do modelo depende também da estabilidade de seus coeficientes. A validação de modelos cinéticos precisa integrar vários critérios e que a melhor aderência numérica não garante, por si só, superioridade inequívoca do modelo (REVELLAME *et al.*, 2020).

Tabela 86 – ANOVA do modelo de Elovich para cor e DQO.

Parâmetro	Fonte da variação	Grau de liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado médio	$F_{calculado}$	P-valor
Cor	Regressão	2	61089,09	30544,54	1992,21	<0,0001
	Resíduos	9	137,99	15,33		
	Total	11	61227,08			
R^2=0,71127; χ^2 = 15,33203						
DQO	Regressão	1	53,12	53,12	21,84	0,00116
	Resíduos	9	21,89	2,43		
	Total	11	12899,36			
R^2=0,70815; χ^2 = 2,43252						

Fonte: Autor (2026).

A Tabela 87 evidencia o principal limite do Elovich neste conjunto. Para cor e DQO, o parâmetro α foi significativo, indicando boa representação da taxa inicial de adsorção. Em contrapartida, o parâmetro β não foi significativo em nenhuma das duas respostas e apresentou erros padrão muito altos. Isso significa que o modelo descreveu bem a forma global da curva, especialmente para DQO, mas não sustentou com a mesma

confiabilidade a interpretação do parâmetro ligado ao efeito da cobertura superficial (NOROUZI *et al.*, 2018; PEZOTI *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2024b; XU *et al.*, 2021).

Tabela 87 – Parâmetros estimados do modelo de Elovich para cor e DQO.

Parâmetro	Coeficiente	Estimativa	Erro-padrão	t-valor	Prob>|t|
Cor	α ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$)	77,46	1,38	56,31	$8{,}84 \times 10^{-13}$
	β ($mg \cdot g^{-1}$)	0,05	0,01	8,32	$1{,}61 \times 10^{-5}$
DQO	α ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$)	100713,73	324665,96	0,31	$7{,}63 \times 10^{-1}$
	β ($mg \cdot g^{-1}$)	0,47	0,10	4,65	$1{,}20 \times 10^{-3}$

Fonte: Autor (2026).

A Tabela 88 sintetiza a organização por modelo e deixa mais clara a hierarquia dos resultados. O PFO foi o modelo menos adequado, sobretudo porque saturou precocemente e subestimou q_{max} em cor e DQO. O PSO foi o modelo mais consistente para cor, reunindo a melhor aderência visual, a melhor ANOVA e os parâmetros mais confiáveis. O Elovich foi particularmente competitivo para DQO e apresentou a melhor descrição global da curva, o que sugere sensibilidade à heterogeneidade cinética do sistema. Ainda assim, como seus parâmetros não se mostraram igualmente estáveis, o PSO permanece como o modelo mais seguro quando o critério final privilegia confiabilidade estatística e interpretabilidade, enquanto o Elovich deve ser destacado como modelo descritivo complementar, especialmente para a DQO (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; PEZOTI *et al.*, 2016; UDDIN MONIR *et al.*, 2024; WANG *et al.*, 2024b).

Tabela 88 – Síntese comparativa do desempenho dos modelos cinéticos para cor e DQO.

Parâmetro	Melhor R^2	Modelo mais robusto estatisticamente	Modelo menos adequado	Justificativa
Cor	PSO	PSO	PFO	Maior R^2, maior F, menor qui-quadrado reduzido e parâmetros significativos
DQO	Elovich	PSO	PFO	Elovich com ligeira vantagem descritiva; PSO com parâmetros mais estáveis e significativos

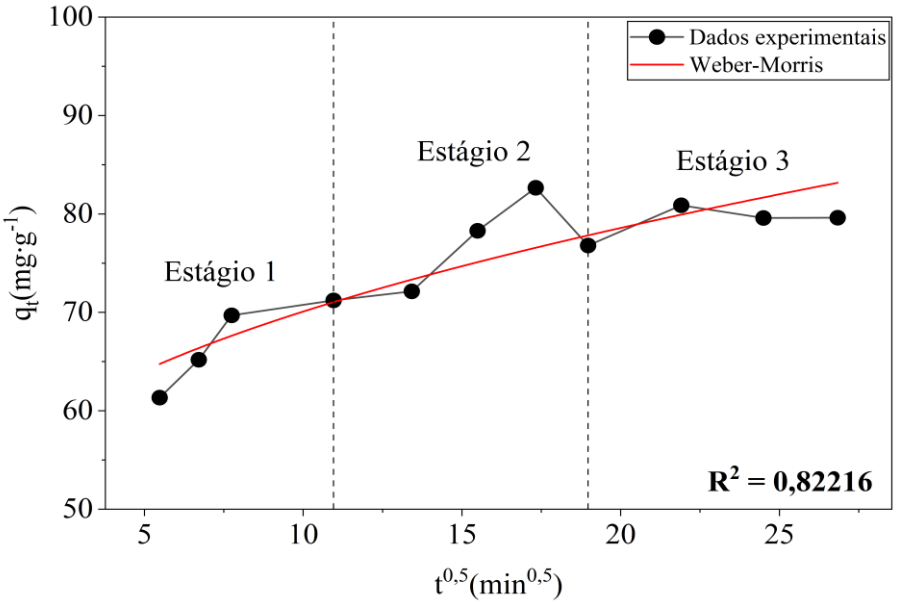
Fonte: Autor (2026).

6.9.5 Modelo de Weber-Morris

A análise cinética pelo modelo de Weber-Morris foi empregada para investigar a participação da difusão intrapartícula na adsorção ao longo do tempo. Na forma linear, esse modelo relaciona a quantidade adsorvida no tempo, q_t, com a raiz quadrada do tempo, $t^{0,5}$, segundo a expressão: $q_t = k_i \cdot t^{0,5} + C$. Nessa equação, k_i representa a constante aparente de difusão intrapartícula e C corresponde ao intercepto da reta. Em estudos de adsorção, a interpretação de segmentos lineares sucessivos nesse gráfico é usualmente associada à ocorrência de etapas distintas de transporte de massa, como difusão no filme externo, difusão intrapartícula e aproximação ao equilíbrio. Ainda assim, a literatura também ressalta que essa leitura deve ser feita com cautela, evitando atribuições associadas ao modelo absolutas baseadas apenas na linearização do modelo (CHU *et al.*, 2025; SCHWAAB *et al.*, 2017; WEBER; MORRIS, 1963).

A Figura 61 mostra o ajuste linear global de q_t em função de $t^{0,5}$ apresentou coeficiente de determinação moderado, com R^2 = 0,82216, indicando que uma única reta não descreve adequadamente toda a evolução cinética do sistema. Por esse motivo, a segmentação do gráfico em fases foi mantida, permitindo uma leitura mais coerente do comportamento multietapas (ISMAIL *et al.*, 2025; PRAJAPATI; MONDAL, 2020; WANG *et al.*, 2024b). Para complementar essa interpretação, foram considerados, para cada fase, três critérios estatísticos: o coeficiente de determinação (R2), o qui-quadrado (χ^2) e a ANOVA da regressão linear. Em modelagem estatística, a ANOVA é utilizada para verificar se a regressão explica parcela estatisticamente relevante da variabilidade observada, a partir da decomposição da soma de quadrados em regressão, resíduo e total, com avaliação por meio da estatística F e do valor de p (RODRIGUES; IEMMA, 2014; RUEDA, 2023).

Figura 61 – Modelo de Weber-Morris e indicadores de ajuste para cada fase.



Fonte: Autor (2026).

Conforme mostrado na Figura 61 e na Tabela 89, a Fase I apresentou a maior inclinação, indicando a etapa de adsorção mais rápida de todo o processo. O valor elevado de k_i nessa região, aliado ao alto R^2 e ao baixo χ^2, confirma que esse trecho inicial é bem descrito por uma relação linear entre q_t e $t^{0,5}$ (POSTAI *et al.*, 2016; PRAJAPATI; MONDAL, 2020). Em termos fenomenológicos, isso é compatível com uma etapa inicial fortemente influenciada pela rápida ocupação de sítios ativos mais acessíveis e pela transferência de massa até a superfície externa do adsorvente (ISMAIL *et al.*, 2025; PRAJAPATI; MONDAL, 2020; WANG *et al.*, 2024b). Essa interpretação é coerente com a aplicação clássica do modelo de Weber-Morris, segundo a qual o trecho inicial do gráfico costuma refletir a etapa mais rápida do processo adsortivo (WANG; GUO, 2020a; WANG *et al.*, 2024b; WEBER; MORRIS, 1963).

Tabela 89 – Parâmetros do modelo de Weber-Morris e indicadores de ajuste para cada fase.

Fase	Intervalo de tempo	Equação ajustada	k_i ($mg{\cdot}g^{-1}{\cdot}min^{-0,5}$)	C ($mg{\cdot}g^{-1}$)	R^2	χ^2
Fase I	30–60 min	$q_t = 3,6680{\cdot}t^{0,5} + 41,0440$	3,668	41,044	0,9913	0,0046
Fase II	120–300 min	$q_t = 1,8768{\cdot}t^{0,5} + 49,2491$	1,8768	49,2491	0,9079	0,0545
Fase III	360–720 min	$q_t = 0,2924{\cdot}t^{0,5} + 72,4853$	0,2924	72,4853	0,3290	0,0380

Fonte: Autor (2026).

Na Fase II, entre 120 e 300 min, observou-se redução da inclinação da reta, com k_i = 1,8768 $mg{\cdot}g^{-1}{\cdot}min^{-0,5}$, indicando desaceleração do processo. Ainda assim, o valor de R^2 = 0,9079 mostra que esse trecho preserva boa linearidade, e o ajuste continua satisfatório do ponto de vista descritivo (POSTAI *et al.*, 2016; PRAJAPATI; MONDAL,

2020). Esse comportamento é coerente com a etapa em que a difusão para regiões internas do adsorvente tende a se tornar mais relevante, enquanto a disponibilidade de sítios mais energéticos e prontamente acessíveis já começa a diminuir (WANG; GUO, 2020a; WANG *et al.*, 2024b; WEBER; MORRIS, 1963). A literatura reconhece que gráficos multilineares de Weber-Morris frequentemente refletem a atuação combinada de resistências externas e internas de transferência de massa, e não um mecanismo único em todo o processo (CHU *et al.*, 2025; SCHWAAB *et al.*, 2017).

Na Fase III, entre 360 e 720 min, houve forte redução da inclinação, com k_i = 0,2924 $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-0,5}$, acompanhada de expressiva diminuição do coeficiente de determinação, com R^2 = 0,3290. Esse resultado mostra que a linearidade do modelo nessa região é fraca, o que está de acordo com a interpretação de que o sistema já se encontra próximo do equilíbrio (CHENG *et al.*, 2014). Nesse intervalo, os valores de q_t passaram a oscilar em torno de um patamar quase constante, de modo que a variação explicada pela regressão se tornou pequena. Portanto, a Fase III não caracteriza um trecho linear consistente associado à difusão, mas corresponde, mais adequadamente, a uma região de estabilização cinética. Esse comportamento é compatível com a interpretação de que a multilinearidade do modelo pode refletir diferentes estágios de transporte e saturação do sistema, sem que cada segmento constitua, isoladamente, uma prova inequívoca de um único mecanismo (WANG *et al.*, 2024b). Além dos parâmetros anteriores da Tabela 89, a significância estatística de cada regressão linear foi avaliada por análise de variância (ANOVA), cujos resultados são apresentados na Tabela 90.

Tabela 90 – ANOVA da regressão linear para cada fase do modelo de Weber-Morris.

Fase	Fonte da variação	Grau de liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado médio	$F_{calculado}$	P-valor
Fase I	Regressão	1	34,71	34,71	114,21	0,0594
	Resíduos	1	0,30	0,30	–	–
	Total	2	35,01	–	–	–
Fase II	Regressão	1	79,32	79,32	19,71	0,0472
	Resíduos	2	8,05	4,02	–	–
	Total	3	87,37	–	–	–
Fase III	Regressão	1	2,93	2,93	0,98	0,4264
	Resíduos	2	5,98	2,99	–	–
	Total	3	8,92	–	–	–

Fonte: Autor (2026).

A Tabela 90 mostra que a Fase II foi a única a apresentar significância estatística ao nível de 5%, com p = 0,0472, indicando que, nesse trecho, a regressão linear explica fração estatisticamente relevante da variabilidade de q_t. Esse resultado reforça que a

Fase II constitui o segmento mais consistente para a descrição linear do comportamento difusional do sistema dentro da abordagem de Weber-Morris (CHU *et al.*, 2025; SCHWAAB *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2024b). Em contrapartida, embora a Fase I tenha apresentado R^2 muito elevado, o valor de p = 0,0594 não atingiu o limiar de 5%. A Fase III apresentou p = 0,4264, confirmando a ausência de linearidade significativa nesse intervalo terminal. A estrutura dessa análise está em conformidade com o procedimento clássico de avaliação de regressão linear por ANOVA (CHENG *et al.*, 2014; CHU *et al.*, 2025; RUEDA, 2023).

A análise conjunta da Tabela 89 e Tabela 90 permite uma interpretação completa do modelo Weber-Morris. A Fase I caracteriza a etapa inicial de adsorção rápida, com ajuste linear satisfatório, mas com capacidade interpretativa mais limitada em função do pequeno número de observações. A Fase II foi a mais consistente do ponto de vista cinético-estatístico, por combinar boa linearidade, significância na ANOVA e baixo χ^2. A Fase III representa a desaceleração final da adsorção, com menor inclinação e redução da linearidade, em concordância com a aproximação ao equilíbrio. Nessa fase final, o χ^2 permaneceu baixo mesmo com redução de R^2, o que se explica pela pequena magnitude dos desvios absolutos associada à baixa variabilidade total dos dados. Assim, R^2 tornou-se mais sensível à reduzida amplitude de variação de q_t nessa região (CHU *et al.*, 2025).

Em conjunto, os resultados confirmam que o modelo de Weber-Morris não pode ser representado por uma única reta ao longo de todo o ensaio. O sistema apresentou comportamento multietapas, com participação da difusão intrapartícula, mas sem que pudesse ser considerada a única etapa controladora durante toda a adsorção (CHU *et al.*, 2025; WEBER; MORRIS, 1963).

6.10 Síntese integrativa da Etapa 4

Os ensaios em batelada mostraram que o carvão ativado LPLS-08 apresentou melhor desempenho para remoção de cor do que para remoção de DQO em efluente industrial real. O aumento da dosagem elevou a remoção percentual, mas reduziu a capacidade específica de adsorção. Além disso, os resultados cinéticos indicaram mecanismo multietapas, com participação de transferência de massa externa e difusão intrapartícula.

6.11 Etapa 5: Modelagem das isotermas

Nesta etapa, são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais de adsorção de Cor e Demanda Química de Oxigênio (DQO) aos modelos de isotermas, considerando inicialmente os modelos clássicos de Henry, Langmuir e Freundlich. Para cada modelo, são detalhados os parâmetros estatísticos de avaliação, a análise de variância (ANOVA), soma dos quadrados dos resíduos (SQE), coeficiente de determinação (R^2), qui-quadrado (χ^2) e as estimativas dos parâmetros estimados.

A Tabela 91 apresenta os dados experimentais médios utilizados nos ajustes, obtidos a partir de triplicatas para cada condição de massa de adsorvente.

Tabela 91 – Dados experimentais médios de equilíbrio de adsorção para cor e DQO.

Cor		DQO	
C_e (Pt-Co)	q_e (Pt-Co·g^{-1})	C_e (mg·L^{-1})	q_e (mg·g^{-1})
560,00	155,25	751,82	56,28
290,00	78,30	685,62	26,48
201,33	41,81	661,92	13,95
175,33	28,39	647,21	9,60
123,67	22,07	627,60	7,49

Fonte: Autor (2026).

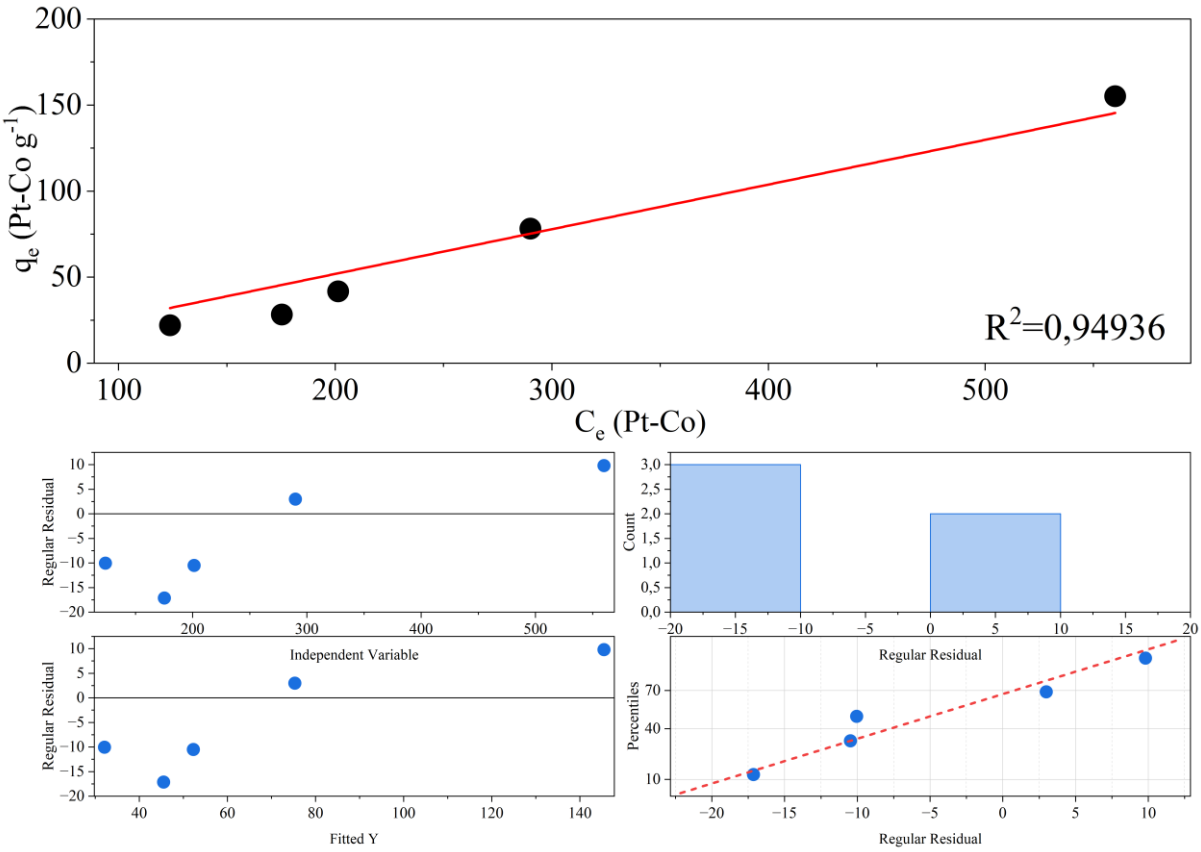
6.11.1 Modelo de Henry

A isoterma de Henry representa a formulação mais elementar para a descrição do equilíbrio de adsorção, admitindo proporcionalidade direta entre a quantidade adsorvida na fase sólida e a concentração do adsorbato remanescente na fase líquida em equilíbrio (AYAWEI *et al.*, 2017). Do ponto de vista conceitual, o modelo pressupõe homogeneidade energética da superfície adsorvente e inexistência de interações laterais entre moléculas adsorvidas. Em função dessas premissas, sua aplicabilidade restringe-se, em geral, à região inicial da isoterma, correspondente a baixas concentrações e reduzida cobertura superficial, condição em que os sítios ativos ainda se encontram majoritariamente disponíveis (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; AYAWEI *et al.*, 2017; WANG; GUO, 2020b; WANG *et al.*, 2024b).

6.11.1.1 Análise da adsorção de cor

A Figura 62 mostra que o modelo de Henry apresentou ajuste satisfatório para os dados de cor. A isoterma mostrou-se consistente com a região linear inicial da adsorção, indicando interação favorável entre os compostos cromóforos e a superfície do adsorvente, sem evidência clara de saturação na faixa experimental avaliada (AYAWEI *et al.*, 2017).

Figura 62 – Modelo de Henry não linear (NL) para cor.



Fonte: Autor (2026).

A Tabela 92 mostra que o modelo de Henry foi estatisticamente significativo para a cor. Contudo, os indicadores de erro residual revelam que o ajuste permaneceu limitado, com uma leve discrepância entre os valores observados e estimados. Embora o coeficiente de determinação indique boa capacidade explicativa, a elevada SQE e o alto valor de qui-quadrado reduzido mostram que o modelo não representou adequadamente os dados ao longo de toda a faixa experimental (RUEDA, 2023).

Tabela 92 – ANOVA do modelo de Henry para cor.

Fonte da variação	Grau de liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado médio	$F_{calculado}$	P-valor
q_e	1	32665,00	32665,00	214,27	0,0001
Resíduos	4	609,80	152,45		
Total	5	33274,79			
R^2 = 0,94936; χ^2 = 152,44972					

Fonte: Autor (2026).

Os parâmetros estimados do modelo de Henry para a adsorção de cor estão apresentados na Tabela 93. A constante de Henry mostrou-se estatisticamente significativa, com baixa incerteza associada à estimativa, indicando consistência do parâmetro dentro da lógica do ajuste linear. No entanto, essa significância deve ser interpretada com parcimônia, uma vez que a inadequação global do modelo para representar toda a isoterma limita a utilidade físico-química desse resultado. Assim, o valor estimado de K_H deve ser compreendido apenas como um descritor da partição inicial do adsorbato entre as fases, aplicável à região diluída e à etapa inicial da adsorção, e não como parâmetro representativo do equilíbrio global do sistema (AYAWEI *et al.*, 2017).

Tabela 93 – Parâmetros estimados do modelo de Henry para cor.

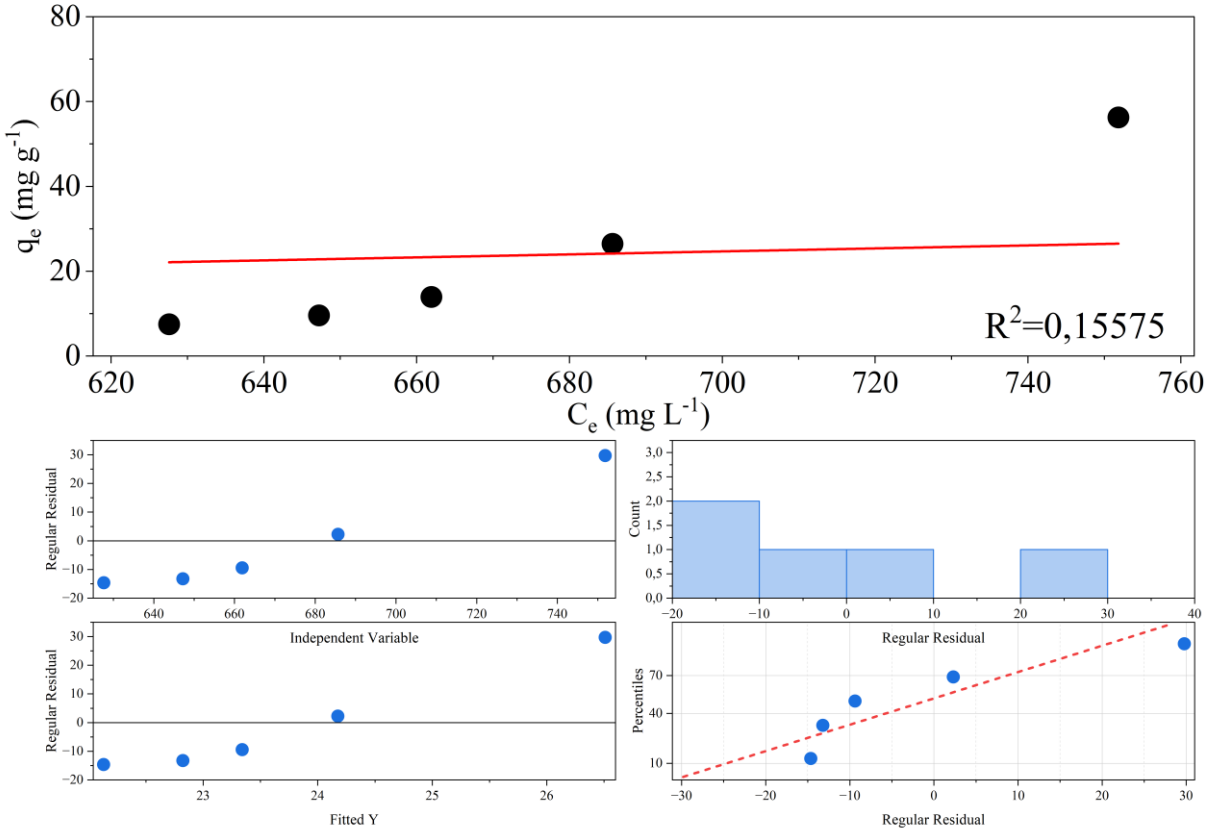
Coeficiente	Estimativa	Erro-padrão	t-valor	Prob>|t|
K_H	0,26	0,02	14,64	$1{,}27\times10^{-4}$

Fonte: Autor (2026).

6.11.1.2 Análise da adsorção de DQO

Para a DQO, a aplicação do modelo de Henry, apresentada na Figura 63, resultou em ajuste pouco satisfatório. A reta ajustada exibiu inclinação pouco acentuada e não foi capaz de acompanhar o aumento expressivo da capacidade de adsorção observado experimentalmente. A análise dos resíduos reforça essa interpretação, com distribuição fortemente assimétrica e amplitude aproximada entre -15 e +30, evidenciando discrepância acentuada entre os valores observados e os estimados. Esse comportamento indica que a formulação linear do modelo não foi suficiente para representar adequadamente a evolução de q_e em função de C_e para essa resposta (AYAWEI *et al.*, 2017).

Figura 63 – Modelo de Henry não linear (NL) para DQO.



Fonte: Autor (2026).

A Tabela 94 mostra que o modelo de Henry apresentou significância estatística marginal para a DQO. No entanto, a elevada SQE, o baixo R^2 e o alto valor de qui-quadrado reduzido evidenciam que o ajuste foi insatisfatório (CHENG *et al.*, 2014; SUBRAMANYAM; DAS, 2014). Esses resultados indicam que o modelo explicou apenas pequena fração da variabilidade experimental e não representou adequadamente o comportamento da DQO ao longo da faixa avaliada (RUEDA, 2023).

Tabela 94 – ANOVA do modelo de Henry para DQO.

Fonte da variação	Grau de liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado médio	$F_{calculado}$	P-valor
q_e	1	2842,63	2842,63	8,31	0,0449
Resíduos	4	1368,86	342,22		
Total	5	4211,49			
R^2 = 0,15575; χ^2 = 342,21616					

Fonte: Autor (2026).

Os parâmetros estimados para a DQO, apresentados na Tabela 95, indicam que a constante de Henry foi estatisticamente significativa em termos formais. Entretanto, esse resultado não sustenta, por si só, uma interpretação físico-química consistente do modelo. A baixa capacidade explicativa observada, associada ao elevado erro

residual, evidencia que a formulação linear não descreveu adequadamente o comportamento experimental da DQO. Assim, o valor estimado de K_H não deve ser interpretado como um parâmetro representativo do equilíbrio de adsorção da matéria orgânica complexa presente no efluente, mas apenas como uma estimativa pontual sem confiabilidade suficiente para caracterizar o sistema na faixa de concentração estudada. Esses resultados indicam, portanto, que a adsorção da DQO pelo carvão ativado LPLS-08 não seguiu comportamento linear nas condições avaliadas (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020).

Tabela 95 – Parâmetros estimados do modelo de Henry para DQO.

Coeficiente	Estimativa	Erro-padrão	t-valor	Prob>|t|
K_H	0,04	0,01	2,88	$4{,}49\times10^{-2}$

Fonte: Autor (2026).

Em termos de modelagem, esse resultado confirma que a Lei de Henry é mais adequada para situações em que os dados representam a região inicial da adsorção (AYAWEI *et al.*, 2017). No presente caso, o modelo foi útil para a discussão da afinidade inicial da cor, mas mostrou-se insuficiente para representar a DQO, cuja complexidade exige maior cautela interpretativa e, possivelmente, abordagens complementares.

6.11.2 Modelo de Langmuir

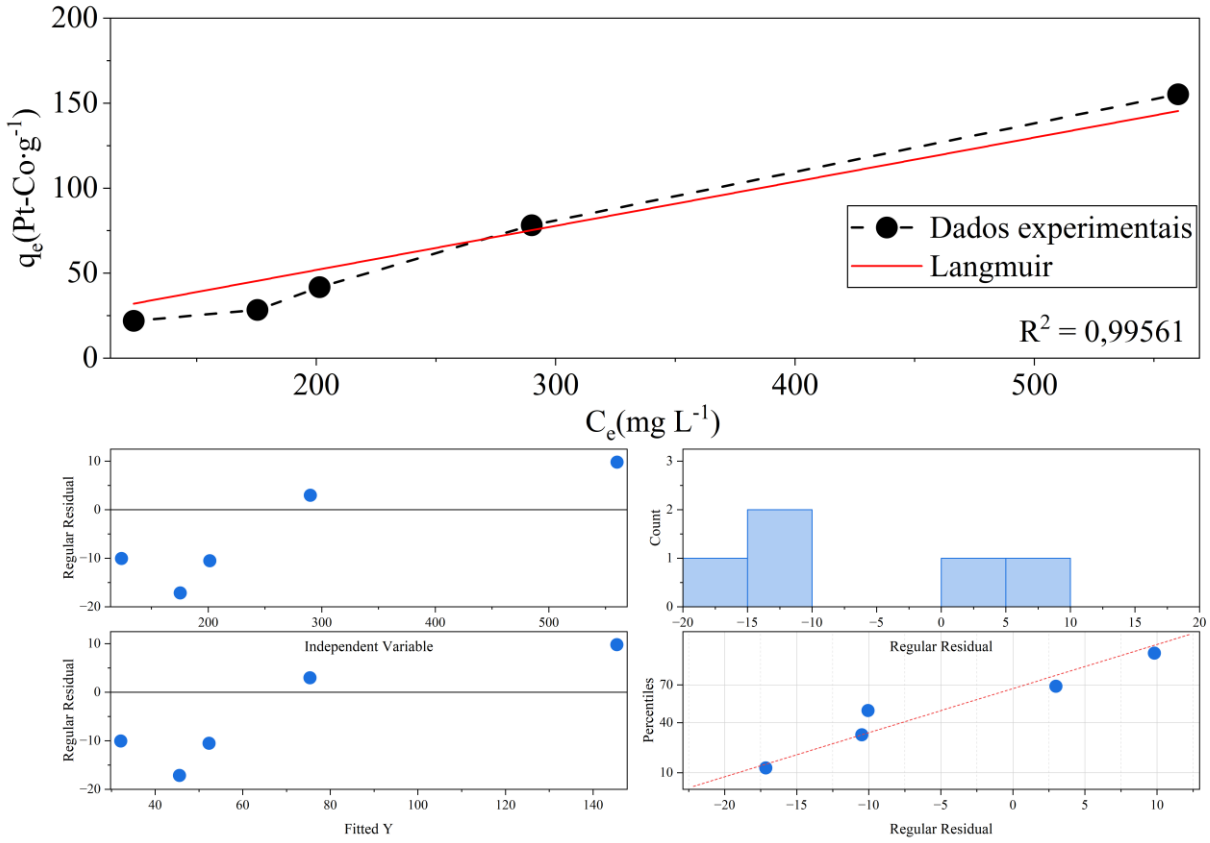
O modelo de Langmuir é um dos modelos mais fundamentais e amplamente utilizados para descrever processos de adsorção. Baseia-se na premissa de que a adsorção ocorre em uma monocamada sobre uma superfície energeticamente homogênea, sem interações laterais entre as moléculas adsorvidas. Esse modelo continua sendo amplamente empregado não apenas por seu significado físico, mas também por fornecer uma estimativa direta da capacidade máxima aparente de adsorção (CALISTO *et al.*, 2014; LANGMUIR, 1918; ODA *et al.*, 2021; REIS *et al.*, 2022a; VENKATESAN *et al.*, 2025).

6.11.2.1 Análise da adsorção de cor

A Figura 64 apresenta o ajuste do modelo de Langmuir para cor, bem como os gráficos de análise de resíduos. Embora a curva teórica acompanhe a tendência geral de aumento de q_e com C_e, porém sua aderência aos pontos experimentais pode ser considerada apenas moderada. O ajuste apresentou comportamento quase linear e

não reproduziu adequadamente a curvatura de saturação esperada para o modelo. Houve superestimação nas menores concentrações de equilíbrio, subestimação na faixa intermediária e dificuldade em descrever os maiores valores de q_e. Os resíduos apresentaram padrão não aleatório, com indícios de superestimação e subestimação sistemáticas ao longo da faixa experimental. Em conjunto, esses resultados sugerem deficiência estrutural do modelo de Langmuir para representar a adsorção de cor (CHENG *et al.*, 2014; RODRIGUES; IEMMA, 2014).

Figura 64 – Modelo de Langmuir não linear (NL) para cor.



Fonte: Autor (2026).

A Tabela 96 apresenta a interpretação estatística do ajuste do modelo de Langmuir para cor. A análise de variância (ANOVA) indicou regressão significativa, mostrando que o modelo explicou parte importante da variação dos dados (CHENG *et al.*, 2014; RODRIGUES; IEMMA, 2014). A soma dos quadrados dos resíduos (SQE) foi elevada, indicando discrepância expressiva entre os valores observados e os estimados. De forma consistente, o qui-quadrado (χ^2) reduzido também apresentou valor elevado, o que reforça a baixa compatibilidade entre o modelo e os dados quando o erro é avaliado em relação aos graus de liberdade. Embora o coeficiente de determinação (R^2 = 0,94932) sugira boa capacidade explicativa, tanto o SQE quanto o χ^2 já

evidenciam perda em descrever a variação dos dados (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; LANGMUIR, 1918; RUEDA, 2023; WANG *et al.*, 2024b).

Tabela 96 – ANOVA do modelo de Langmuir não linear para cor.

Fonte da variação	Grau de liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado médio	$F_{calculado}$	P-valor
q_e	2	32664,52	16332,26	80,29	0,0025
Resíduos	3	610,27	203,42		
Total	5	33274,79			
R^2 = 0,94932; χ^2 = 203,4237					

Fonte: Autor (2026).

Os parâmetros estimados para o modelo de Langmuir, apresentados na Tabela 97, evidenciam a origem da fragilidade interpretativa do ajuste. A capacidade máxima de adsorção (q_{max}) foi alta, enquanto a constante de Langmuir (K_L) foi extremamente pequena. Ambos os parâmetros apresentaram também erros-padrão extremamente elevados, t-valores praticamente nulos, p-valores de 0,99939, o que caracteriza não identificabilidade paramétrica e colinearidade extrema (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; CAZETTA *et al.*, 2011; RUEDA, 2023). Do ponto de vista físico-químico, o valor estimado de q_{max} é incompatível com a magnitude experimental de q_e, cujo máximo observado foi de apenas 155,25 Pt-Co·g^{-1}. O ajuste do modelo resultou de uma compensação entre um q_{max} excessivamente elevado e um KL extremamente baixo. Como consequência, o produto entre esses fez com que o modelo operasse quase integralmente na região linear inicial da isoterma, na qual q_e se aproxima de uma relação proporcional com C_e. Nessas condições, o modelo deixa de fornecer uma estimativa fisicamente interpretável da capacidade máxima de adsorção e passa a representar apenas uma inclinação média da relação entre q_e e C_e (LANGMUIR, 1918; ODA *et al.*, 2021). Esse resultado é relevante à luz da literatura, uma vez que o modelo de Langmuir só apresenta interpretação físico-química robusta quando a saturação da superfície é efetivamente sugerida no domínio experimental. Quando q_{max} assume valores excessivos e K_L tende a zero, a hipótese de adsorção em monocamada perde consistência interpretativa (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; CALISTO *et al.*, 2014; CAZETTA *et al.*, 2011; SREEKUMAR *et al.*, 2019).

Tabela 97 – Parâmetros estimados do modelo de Langmuir para cor.

Coeficiente	Estimativa	Erro-padrão	t-valor	Prob>|t|
q_{max}	$6{,}35\times10^{5}$	$7{,}62\times10^{8}$	$8{,}33\times10^{-4}$	$9{,}99\times10^{-1}$
K_L	$4{,}09\times10^{-7}$	$4{,}91\times10^{-4}$	$8{,}33\times10^{-4}$	$9{,}99\times10^{-1}$

Fonte: Autor (2026).

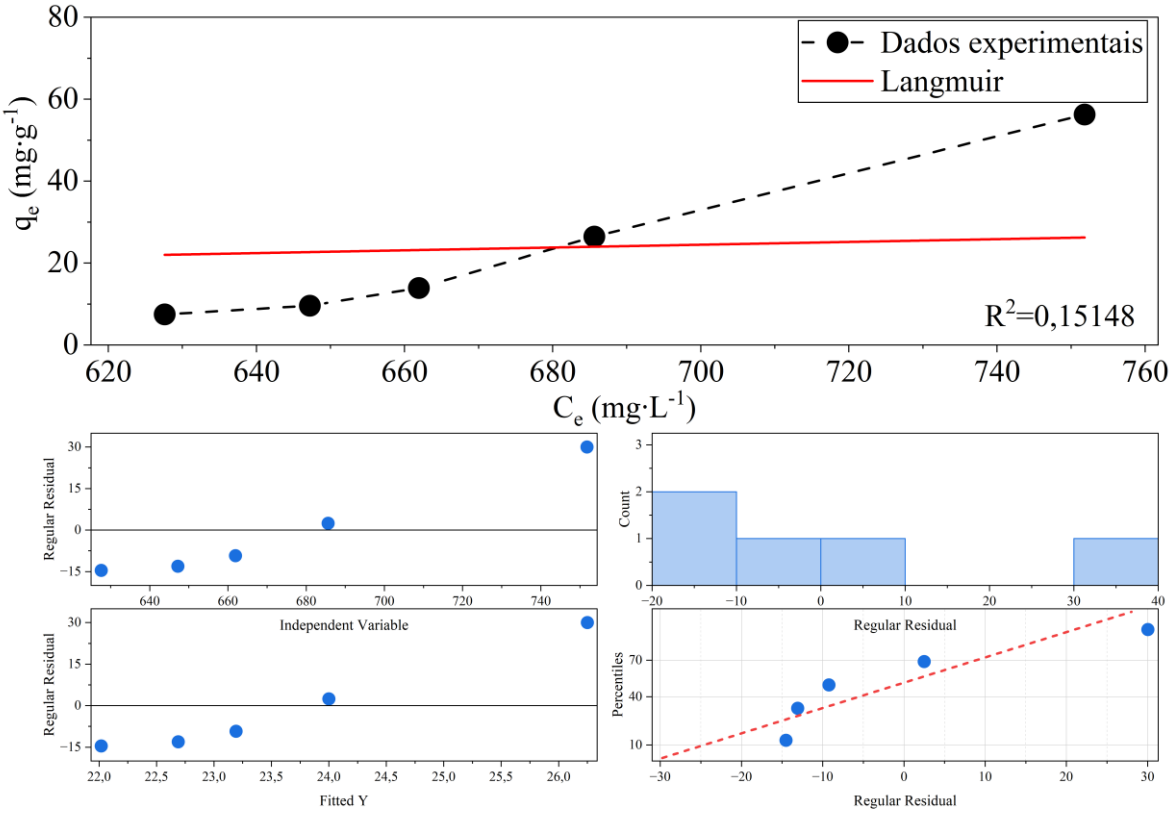
Ainda no contexto de Langmuir, é pertinente discutir o fator de separação (R_L), representado por $R_L = \frac{1}{(1+K_L C_0)}$, em que C_0 é a concentração mais elevada. Esse

parâmetro consiste em um índice adimensional amplamente utilizado para inferir a favorabilidade do processo adsortivo (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; WANG; GUO, 2020b). Quando RL é maior que 1, a adsorção é desfavorável. Quando RL é igual a 1, o processo é linear. Quando RL se situa entre 0 e 1, a adsorção é favorável. Quando RL tende a zero, a adsorção aproxima-se de comportamento irreversível. No presente estudo, devido ao valor extremamente baixo de K_L, o produto $(K_L \cdot C_0)$ torna-se praticamente nulo em toda a faixa experimental, fazendo com que RL tenda a 1. Em princípio, esse resultado classificaria a adsorção como linear. Entretanto, essa interpretação deve ser feita com cautela, pois ela não reflete necessariamente uma característica intrínseca do sistema, mas sim a incapacidade do modelo em captar uma região de saturação bem definida. Assim, o comportamento de R_L reforça a evidência de que, nas condições estudadas, o modelo de Langmuir descreveu apenas a porção aproximadamente linear da isoterma, sem oferecer suporte consistente para uma interpretação global do equilíbrio adsortivo (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020).

6.11.2.2 Análise da adsorção de DQO

Em relação à DQO, a Figura 65 apresenta o ajuste não linear do modelo de Langmuir aos dados experimentais. O modelo de Langmuir apresentou ajuste insatisfatório para os dados de DQO. A curva teórica permaneceu quase horizontal, entre cerca de 22 e 26 $mg \cdot g^{-1}$, sem acompanhar o aumento experimental de q_e até aproximadamente 56 $mg \cdot g^{-1}$. Assim, o modelo não capturou a tendência crescente nem a curvatura dos dados. Os resíduos apresentaram padrão claramente não aleatório, com predominância de valores negativos nas menores concentrações e resíduo positivo elevado na maior concentração, além de ampla variação, entre aproximadamente -20 e +30. Em conjunto, esses resultados evidenciam falha estrutural do ajuste e inadequação do modelo para descrever a adsorção de DQO (CHENG *et al.*, 2014; RUEDA, 2023).

Figura 65 – Modelo de Langmuir não linear (NL) para DQO.



Fonte: Autor (2026).

A Tabela 98 confirma a inadequação do modelo de Langmuir para os dados de DQO. A ANOVA não indicou significância estatística global, mostrando que o modelo não explicou a variação de q_e de forma superior ao erro residual. A SQE foi elevada, o qui-quadrado (χ^2) foi alto, o R^2 baixo (0,15148) indicando desempenho inferior ao de uma estimativa baseada apenas na média dos dados. Assim, os indicadores estatísticos e numéricos convergem ao mostrar que o modelo de Langmuir não foi adequado para descrever a adsorção de DQO (CHENG *et al.*, 2014; ODA *et al.*, 2021; RODRIGUES; IEMMA, 2014; RUEDA, 2023).

Tabela 98 – ANOVA do modelo de Langmuir não linear para DQO.

Fonte da variação	Grau de liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado médio	$F_{calculado}$	P-valor
q_e	2	2835,70	1417,85	3,09	0,1867
Resíduos	3	1375,79	458,60		
Total	5	4211,49			
R^2 = 0,15148; χ^2 = 458,59784					

Fonte: Autor (2026).

Os parâmetros estimados para DQO, apresentados na Tabela 99, devem ser analisados com cautela. O q_{max} foi estimado em 899,90 mg·g^{-1} e K_L em 4 × 10^{-5} L mg^{-1}. Embora os erros-padrão muito baixos e os p-valores próximos de zero sugiram, em princípio, significância individual, esse resultado é incompatível com a ausência

de significância global do modelo, com o baixo R^2, com a elevada SQE e com a falha de convergência do ajuste. Portanto, essa aparente significância individual deve ser entendida como artefato numérico de um ajuste mal condicionado. Além disso, o produto ($q_{max} \times K_L$), da ordem de 0,036, indica que o modelo operou praticamente apenas na região linear inicial da isoterma. Como a curva ajustada não acompanhou o crescimento experimental de q_e, os parâmetros estimados não apresentam interpretação físico-química confiável (DEL'ANTONIO *et al.*, 2025b; ODA *et al.*, 2021; REIS *et al.*, 2022a; SHAWWA *et al.*, 2001). O fator de separação RL para DQO também sofre as mesmas restrições numéricas.

Tabela 99 – Parâmetros estimados do modelo de Langmuir para DQO.

Coeficiente	Estimativa	Erro-padrão	t-valor	Prob>|t|
q_{max}	899,90	$2{,}38\times10^{-2}$	$3{,}78\times10^{4}$	$4{,}08\times10^{-14}$
K_L	$4{,}00\times10^{-5}$	$1{,}06\times10^{-87}$	$3{,}76\times10^{82}$	$0{,}001\times10^{3}$

Fonte: Autor (2026).

Essa discrepância entre significância e fracasso global do modelo é uma das evidências mais fortes de que o ajuste não pode ser interpretado literalmente. Em termos estatísticos, o ajuste do modelo encontrou uma combinação paramétrica local matematicamente estável sob determinado critério interno, mas incapaz de representar a resposta experimental observada. Em termos físico-químicos, a DQO, por ser uma medida global de matéria orgânica de composição diversa, dificilmente se ajustaria bem a um modelo rígido de monocamada homogênea quando os dados mostram crescimento acentuado e ausência de saturação clara no intervalo experimental (ISMAIL *et al.*, 2025; ODA *et al.*, 2021).

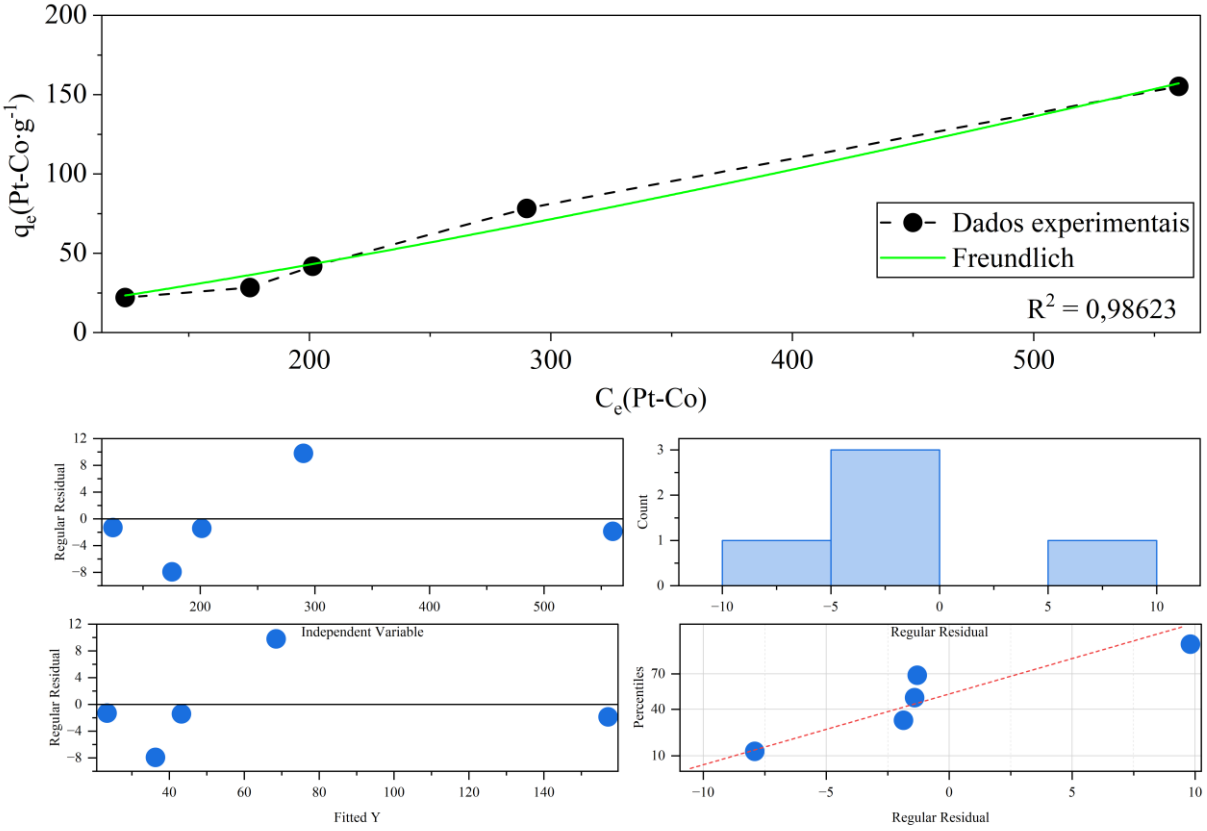
6.11.3 Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich é uma formulação empírica amplamente empregada para descrever processos de adsorção em superfícies heterogêneas, admitindo a ocorrência de adsorção em multicamadas. Nesse modelo, a energia de adsorção não é uniforme, variando em função do grau de ocupação da superfície adsorvente. Em razão dessa flexibilidade conceitual, a isoterma de Freundlich é frequentemente apontada na literatura como uma das abordagens mais úteis para a descrição de sistemas reais e matrizes (FREUNDLICH, 1907; SERAFIN *et al.*, 2024; WANG; GUO, 2020b).

6.11.3.1 Análise da adsorção de cor

A Figura 66 apresenta o ajuste do modelo de Freundlich para cor. A curva acompanha a tendência crescente de q_e com C_e, mas ainda exibe desvios na faixa intermediária, sobretudo na região de crescimento mais acentuado da resposta. Os resíduos mostram dispersão moderada, com predomínio de valores negativos no início da faixa experimental e um resíduo positivo mais evidente na região intermediária superior. Esses resultados indicam que o modelo representa adequadamente a tendência global dos dados (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; FREUNDLICH, 1907; RUEDA, 2023; WANG *et al.*, 2024b).

Figura 66 – Modelo de Freundlich não linear (NL) para cor.



Fonte: Autor (2026).

A Tabela 100 apresenta a ANOVA e os principais indicadores do ajuste do modelo de Freundlich para cor. O modelo foi globalmente significativo, enquanto o R² mostrou elevada capacidade explicativa. Entretanto, a SQE de 165,88 e o χ^2 de 55,29361 indicam que o erro residual ainda foi relevante.

Tabela 100 – ANOVA do modelo de Freundlich não linear para cor.

Fonte da variação	Grau de liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado médio	$F_{calculado}$	P-valor
q_e	2	33108,91	16554,46	299,39	0,0004
Resíduos	3	165,88	55,29		
Total	5	33274,79			
R^2 = 0,98623; χ^2 = 55,29361					

Fonte: Autor (2026).

Os parâmetros estimados do modelo de Freundlich para cor estão apresentados na Tabela 101. O valor de 1/n foi de 1,26, com erro-padrão de 0,10, t = 12,44 e p < 0,01, indicando significância estatística. Contudo, por ser superior a 1, esse resultado se afasta da faixa classicamente associada à adsorção favorável no modelo de Freundlich (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; MURPHY *et al.*, 2023; WANG *et al.*, 2024b). Já a constante K_F foi significativa ao nível de 5%.

Tabela 101 – Parâmetros estimados do modelo de Freundlich para cor.

Coeficiente	Estimativa	Erro-padrão	t-valor	Prob>|t|
1/n	1,26	$1{,}01\times10^{-1}$	12,44	$1{,}12\times10^{-3}$
K_F	$5{,}36\times10^{-2}$	$3{,}33\times10^{-2}$	1,61	$2{,}05\times10^{-1}$

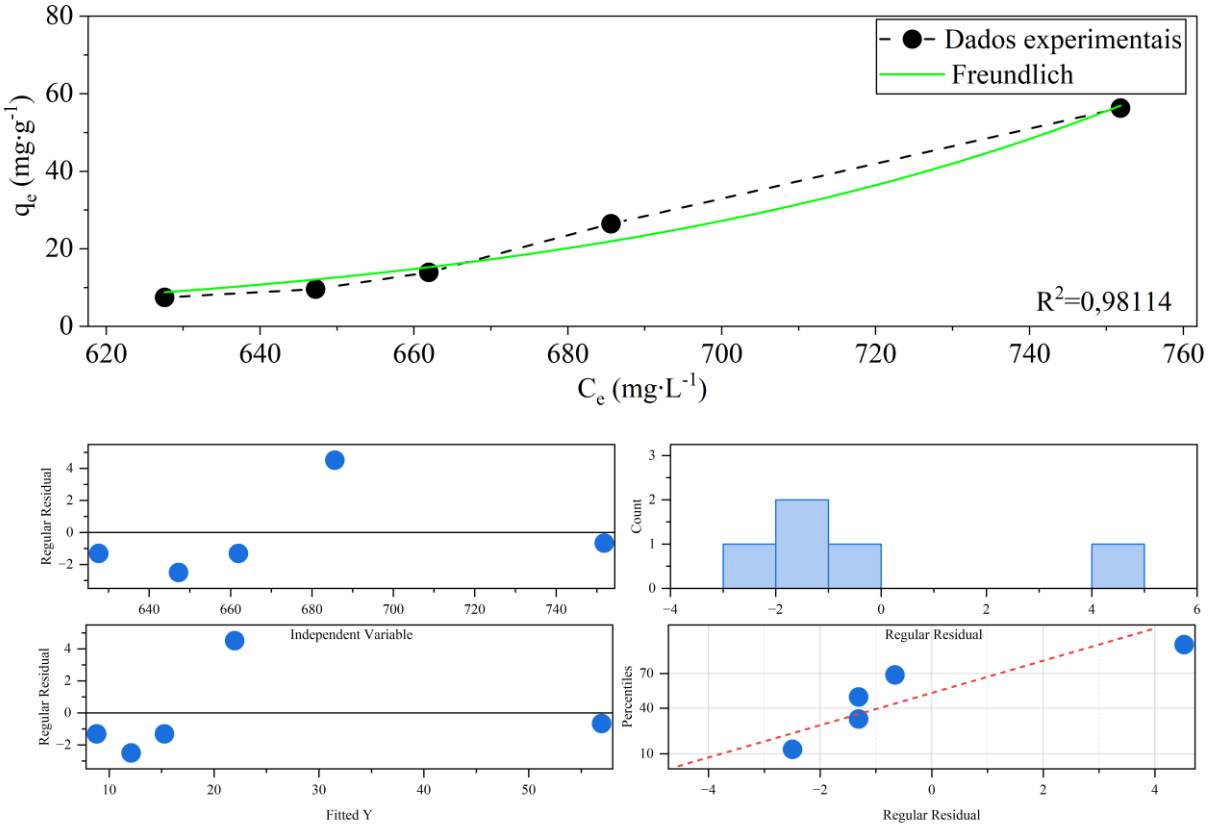
Fonte: Autor (2026).

Para cor, Freundlich apresentou boa significância global e capacidade descritiva elevada. O modelo foi estatisticamente aceitável, porém fisicamente menos convincente do que um ajuste que apresentasse 1/n na faixa favorável e K_F robustamente significativo. Esse comportamento contrasta em parte com estudos similares, nos quais Freundlich descreveu de forma satisfatória os dados de adsorção, o que reforça o caráter sistema-dependente da seleção isotérmica (ODA *et al.*, 2021; WANG; GUO, 2020b; ZHANG; CHUANG, 2001).

6.11.3.2 Análise da adsorção de DQO

A Figura 67 apresenta o ajuste do modelo de Freundlich para DQO. A curva reproduz a tendência crescente de q_e com C_e, mas ainda subestima a região superior da isoterma e não acompanha plenamente o aumento da adsorção nas maiores concentrações de equilíbrio. Os resíduos apresentam dispersão moderada, com um desvio positivo mais evidente na faixa intermediária superior. Esses resultados indicam que o modelo descreve satisfatoriamente a tendência global dos dados, embora apresente limitação na representação da curvatura experimental.

Figura 67 – Modelo de Freundlich não linear (NL) para DQO.



Fonte: Autor (2026).

A Tabela 102 mostra que o modelo de Freundlich foi significativo para a DQO e apresentou boa capacidade explicativa. Assim, Freundlich representou adequadamente a tendência global dos dados, mas com menor eficiência na redução dos resíduos (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; WANG; GUO, 2020b; WANG *et al.*, 2024b).

Tabela 102 – ANOVA do Modelo de Freundlich não linear para DQO.

Fonte da variação	Grau de liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado médio	$F_{calculado}$	P-valor
q_e	2	4180,91	2090,46	205,09	0,0006
Resíduos	3	30,58	10,19		
Total	5	4211,49			
R^2 = 0,98114; χ^2 = 10,19266					

Fonte: Autor (2026).

Os parâmetros estimados para a DQO, apresentados na Tabela 103, evidenciaram detalhes na interpretação físico-química do modelo de Freundlich. O valor obtido para 1/n foi excessivamente elevado, indicando dependência muito acentuada da capacidade de adsorção em relação à concentração de equilíbrio. Por sua vez, a constante K_F assumiu magnitude extremamente baixa, sem plausibilidade física para representar adequadamente o sistema estudado. Os valores muito elevados de 1/n acompanhados de constantes K_F extremamente reduzidas podem surgir quando o

modelo de Freundlich é ajustado a dados que apresentam tendência mais compatível com comportamento saturável. Nesses casos, como o modelo de Freundlich não prevê um patamar máximo de adsorção, o ajuste tende a compensar essa limitação estrutural por meio da estimação de expoentes excessivamente altos (MURPHY *et al.*, 2023; SERAFIN *et al.*, 2024; WANG; GUO, 2020b).

Tabela 103 – Parâmetros estimados do modelo de Freundlich para DQO.

Coeficiente	Estimativa	Erro-padrão	t-valor	Prob>|t|
1/n	10,34	0,97	10,64	$1{,}78\times10^{-3}$
K_F	$1{,}05\times10^{-28}$	$6{,}70\times10^{-28}$	0,16	0,89

Fonte: Autor (2026).

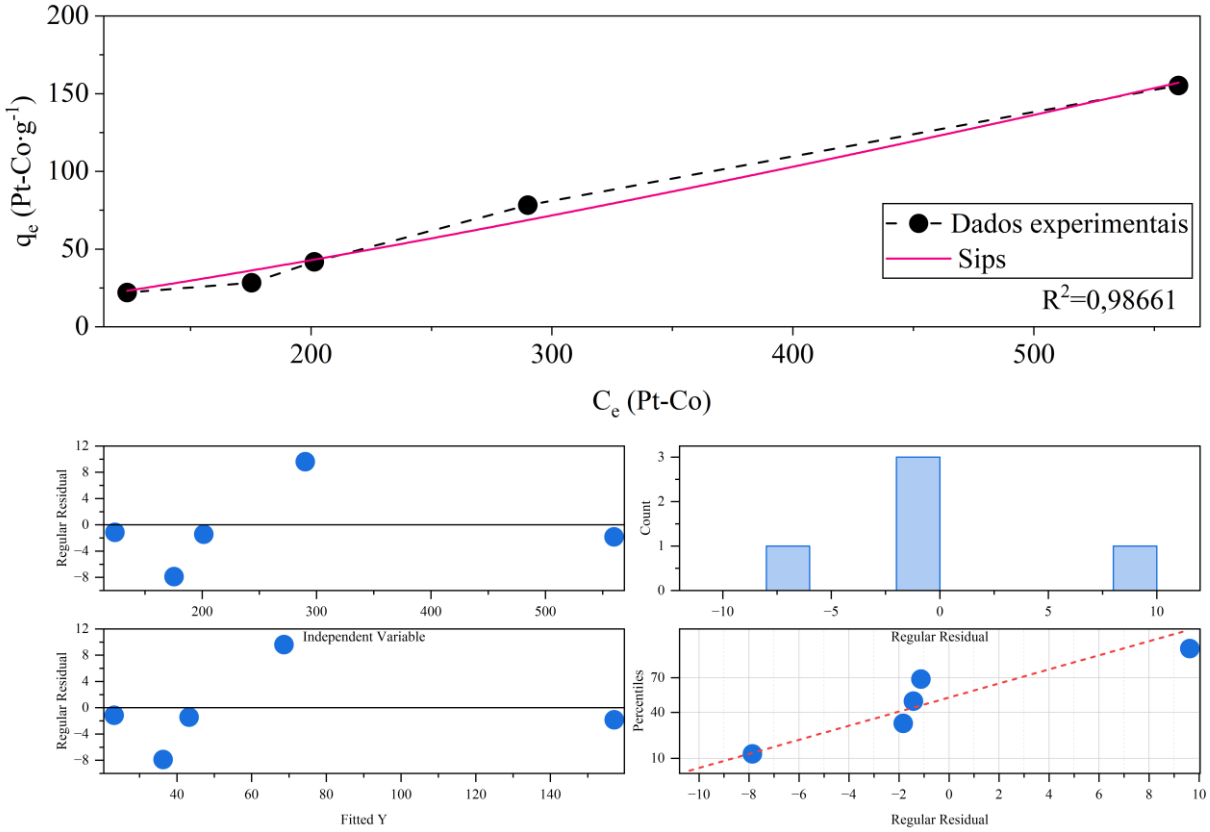
6.11.4 Modelo de Sips

O modelo de Sips, também conhecido como isoterma de Langmuir-Freundlich, é uma equação de três parâmetros que integra características dos modelos de Freundlich e Langmuir. Contudo, exatamente por possuir três parâmetros, sua estabilidade numérica depende fortemente da quantidade e da distribuição dos pontos experimentais. Em baixas concentrações, permite descrever a heterogeneidade superficial do adsorvente, enquanto, em concentrações elevadas, prevê a ocorrência de saturação da superfície, com definição de uma capacidade máxima de adsorção (SERAFIN *et al.*, 2024; WANG; GUO, 2020b).

6.11.4.1 Análise da adsorção de cor

A Figura 68 apresenta o ajuste do modelo de Sips para a adsorção de cor. A curva acompanha a tendência crescente dos dados experimentais e oferece maior flexibilidade em relação aos modelos mais restritivos. Ainda assim, permanecem desvios perceptíveis na região intermediária e nas extremidades da faixa de concentração. A análise dos resíduos confirma esse comportamento, com dispersão moderada, variando aproximadamente entre -10 e +12 (CHENG *et al.*, 2014; RODRIGUES; IEMMA, 2014; RUEDA, 2023).

Figura 68 – Modelo de Sips não linear (NL) para cor.



Fonte: Autor (2026).

Na Tabela 104, os resultados estatísticos indicam que o modelo foi globalmente significativo. O coeficiente de determinação elevado mostra boa capacidade explicativa, evidenciando que o modelo descreveu parcela expressiva da variabilidade experimental. No entanto, a soma dos quadrados dos resíduos (SQE=161,21) e o qui-quadrado reduzido (χ^2≈80,61) mostram que o ajuste ainda apresentou discrepância residual relevante. Em comparação com o modelo de Langmuir, a SQE substancialmente mais elevada indica desempenho inferior em termos de aderência aos dados. Assim, embora o modelo de Sips tenha apresentado significância estatística e boa representação global da tendência experimental, ele não superou os ajustes mais consistentes previamente observados para a adsorção de cor.

Tabela 104 – ANOVA do modelo de Sips não linear para cor.

Fonte da variação	Grau de liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado médio	$F_{calculado}$	P-valor
q_e	3	33113,58	11037,86	136,93	0,0073
Resíduos	2	161,21	80,61		
Total	5	33274,79			
R^2 = 0,98661; χ^2 = 80,60696					

Fonte: Autor (2026).

Na Tabela 105, os parâmetros estimados revelam a principal fragilidade do ajuste do modelo de Sips. O valor de q_{max} mostrou-se fisicamente inconsistente e foi acompanhado de erro-padrão elevado, enquanto os demais parâmetros também apresentaram grande incerteza, t-valores próximos de zero e p-valores próximos de 1 (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; BRDAR *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2024b). Esse padrão indica não identificabilidade paramétrica e instabilidade do ajuste. Assim, embora o modelo tenha descrito de modo razoável a tendência global dos dados, não forneceu parâmetros interpretáveis do ponto de vista físico-químico. Esse tipo de resultado é típico de sobreparametrização em conjuntos experimentais pequenos, nos quais a estimação de modelos com três parâmetros tende a se tornar pouco robusta (CALISTO *et al.*, 2014; MASOMI *et al.*, 2014).

Tabela 105 – Parâmetros estimados do modelo de Sips não linear para cor.

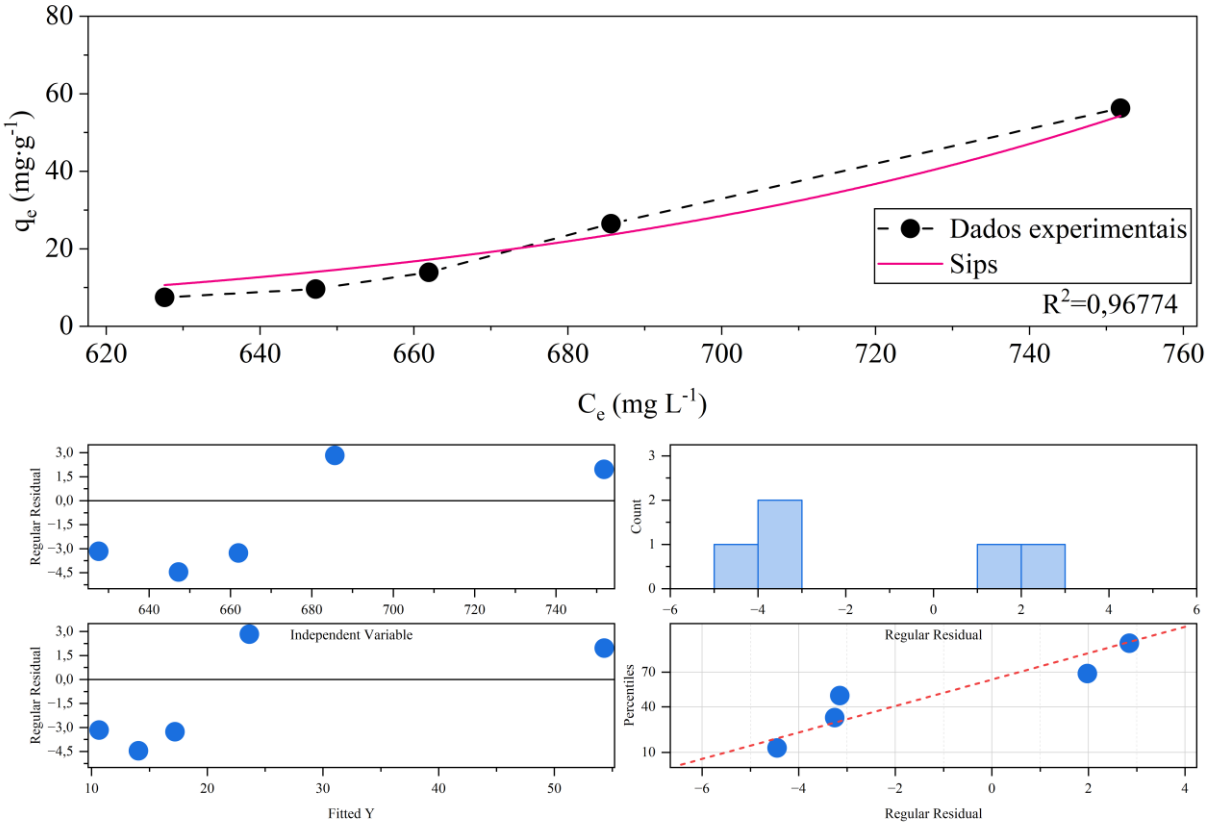
Coeficiente	Estimativa	Erro-padrão	t-valor	Prob>|t|
q_{max}	0,21	7,08	0,03	0,98
K_S	1,70	46,92	0,04	0,97
n_S	1,48	46,17	0,03	0,98

Fonte: Autor (2026).

6.11.4.2 Análise da adsorção de DQO

A Figura 69 apresenta o ajuste do modelo de Sips para a DQO. A curva acompanha a tendência geral de aumento de q_e com o incremento de C_e, porém ainda subestima a região superior da faixa experimental. A análise dos resíduos indica dispersão, com distribuição assimétrica e manutenção de um padrão residual. Em conjunto, esses resultados mostram que o modelo foi capaz de representar a tendência global dos dados, sem evidenciar colapso do ajuste, mas também sem alcançar o nível de aderência característico de um ajuste de alta qualidade (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; BRDAR *et al.*, 2012; CHENG *et al.*, 2014).

Figura 69 – Modelo de Sips não linear (NL) para DQO.



Fonte: Autor (2026).

A ANOVA, apresentada na Tabela 106 mostra que o modelo de Sips foi significativo para a DQO, mas seu desempenho estatístico permaneceu inferior ao de Freundlich. Embora tenha apresentado capacidade explicativa adequada, os indicadores de erro residual revelam que a discrepância entre valores observados e estimados ainda foi relevante. Assim, o modelo descreveu a tendência global dos dados, porém sem vantagem estatística suficiente para justificar seu uso preferencial na representação da DQO (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; WANG; GUO, 2020b).

Tabela 106 – ANOVA do modelo de Sips não linear para DQO.

Fonte da variação	Grau de liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado médio	$F_{calculado}$	P-valor
q_e	3	4159,19	1386,40	53,02	0,0186
Resíduos	2	52,30	26,15		
Total	5	4211,49			
R^2 = 0,96774; χ^2 = 26,15					

Fonte: Autor (2026).

A Tabela 107 evidencia que o ajuste do modelo de Sips para DQO apresentou forte instabilidade paramétrica. Os parâmetros estimados não exibiram significância estatística e assumiram magnitudes incompatíveis com uma interpretação físico-química consistente. Desse modo, embora o modelo tenha acompanhado a tendência

global dos dados, a solução obtida foi numericamente inadequada e não produziu parâmetros confiáveis, o que reforça a inadequação da sobreparametrização para este conjunto experimental (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; BRDAR *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2024b).

Tabela 107 – Parâmetros estimados do modelo de Sips não linear para DQO.

Coeficiente	Estimativa	Erro-padrão	t-valor	Prob>|t|
q_{max}	$8{,}12\times10^{-13}$	$8{,}23\times10^{-10}$	$9{,}87\times10^{-4}$	1,00
K_s	9,02	223,67	0,04	0,97
n_S	$9{,}21\times10^{-1}$	$9{,}11\times10^{3}$	$1{,}01\times10^{-4}$	1,00

Fonte: Autor (2026).

Assim, para a DQO, o modelo de Sips deve ser interpretado apenas como uma aproximação empírica de desempenho moderado, sem respaldo paramétrico suficientemente consistente para sustentar uma interpretação físico-química robusta. Esse resultado contrasta com estudos em que o modelo superou Langmuir e Freundlich na descrição da adsorção de DQO em efluentes reais da indústria têxtil, evidenciando que a resposta isotérmica depende fortemente das características da matriz avaliada, bem como das interações específicas entre adsorvato e adsorvente (CHIQUITO *et al.*, 2020; ISMAIL *et al.*, 2025).

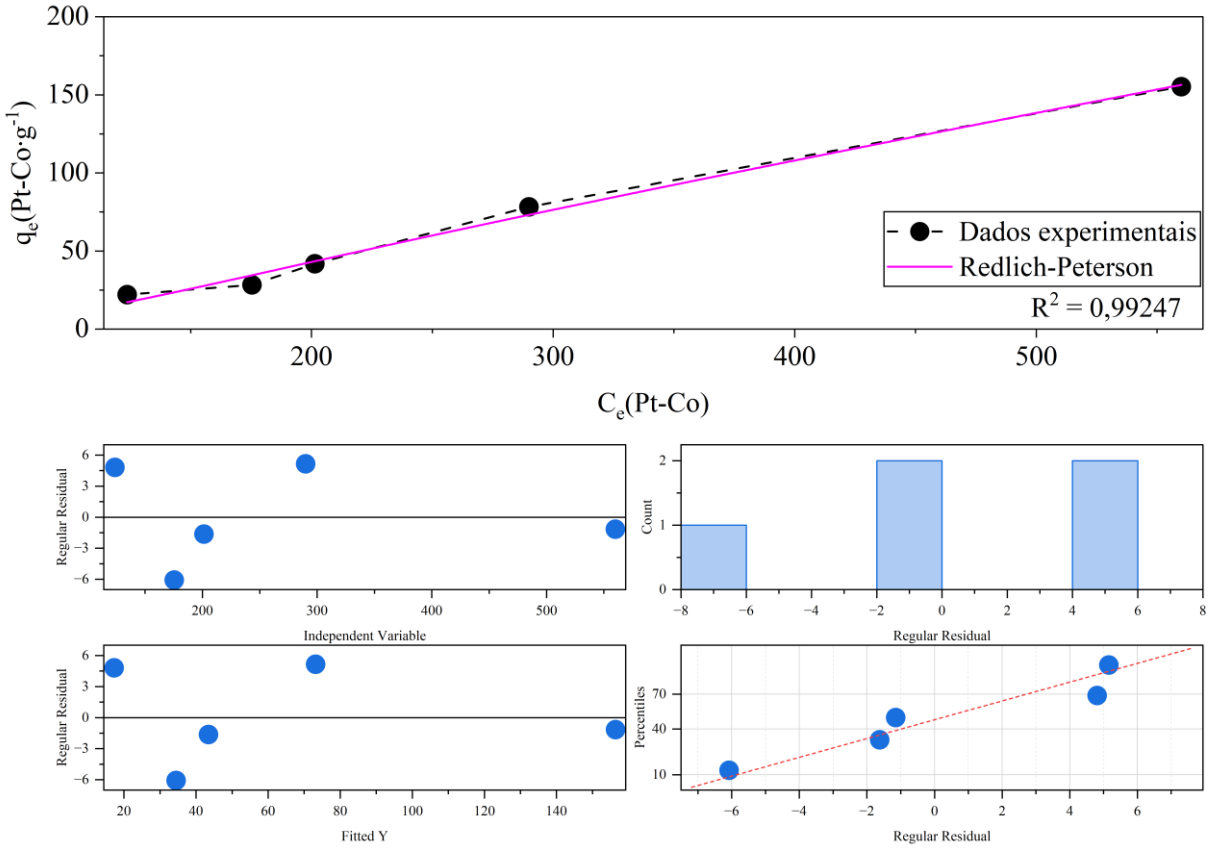
6.11.5 Modelo de Redlich-Peterson

O modelo de Redlich-Peterson é uma isoterma híbrida que incorpora características de Langmuir e Freundlich, sendo útil para descrever comportamentos intermediários entre superfícies homogêneas e heterogêneas. Contudo, sua interpretação depende da coerência física do expoente g, que deve assumir valores compatíveis com o significado do modelo (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; REDLICH; PETERSON, 1959; WANG; GUO, 2020b).

6.11.5.1 Análise da adsorção de cor

A Figura 70 apresenta um excelente ajuste para cor. A curva teórica acompanha os pontos experimentais com elevada proximidade ao longo de toda a faixa de concentração, evidenciando forte aderência gráfica. De forma consistente, os resíduos mostraram baixa amplitude (CHENG *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2024b).

Figura 70 – Modelo de Redlich-Peterson não linear (NL) para cor.



Fonte: Autor (2026).

Na Tabela 108, a ANOVA confirma a elevada significância estatística do modelo de Redlich-Peterson para cor, evidenciando forte capacidade de descrição da resposta experimental. O coeficiente de determinação indica excelente poder explicativo, enquanto os valores de SQE e qui-quadrado mostram que o erro residual permaneceu relativamente baixo (CHENG *et al.*, 2014; RUEDA, 2023). Em conjunto, esses resultados posicionam o modelo entre os ajustes estatisticamente mais consistentes para essa variável, indicando desempenho global bastante satisfatório e superior ao da maioria dos modelos avaliados.

Tabela 108 – ANOVA e indicadores de ajuste do modelo de Redlich-Peterson para cor.

Fonte da variação	Grau de liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado médio	$F_{calculado}$	P-valor
q_e	3	33184,17	11061,39	244,12	0,0041
Resíduos	2	90,62	45,31		
Total	5	33274,79			
R^2 = 0,99247; χ^2 = 45,31096					

Fonte: Autor (2026).

Os parâmetros estimados, apresentados na Tabela 109, evidenciam a principal limitação interpretativa do modelo de Redlich-Peterson. Embora K_R e a_R tenham apresentado consistência estatística, o expoente g foi estimado em valor negativo,

afastando-se da faixa fisicamente admissível para esse modelo. Estimativas de g fora do intervalo entre 0 e 1 podem surgir em ajustes não lineares quando o comportamento experimental do sistema não é adequadamente descrito pela formulação teórica original (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; BRDAR *et al.*, 2012; HAMDAOUI; NAFFRECHOUX, 2007). Dessa forma, a boa qualidade numérica do ajuste não se traduz em validade físico-química dos parâmetros. Em termos práticos, isso indica que o modelo se mostrou eficiente para descrever matematicamente os dados experimentais, mas não forneceu uma interpretação consistente do mecanismo envolvido no processo adsortivo (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; WANG; GUO, 2020b).

Tabela 109 – Parâmetros estimados do modelo de Redlich-Peterson para cor.

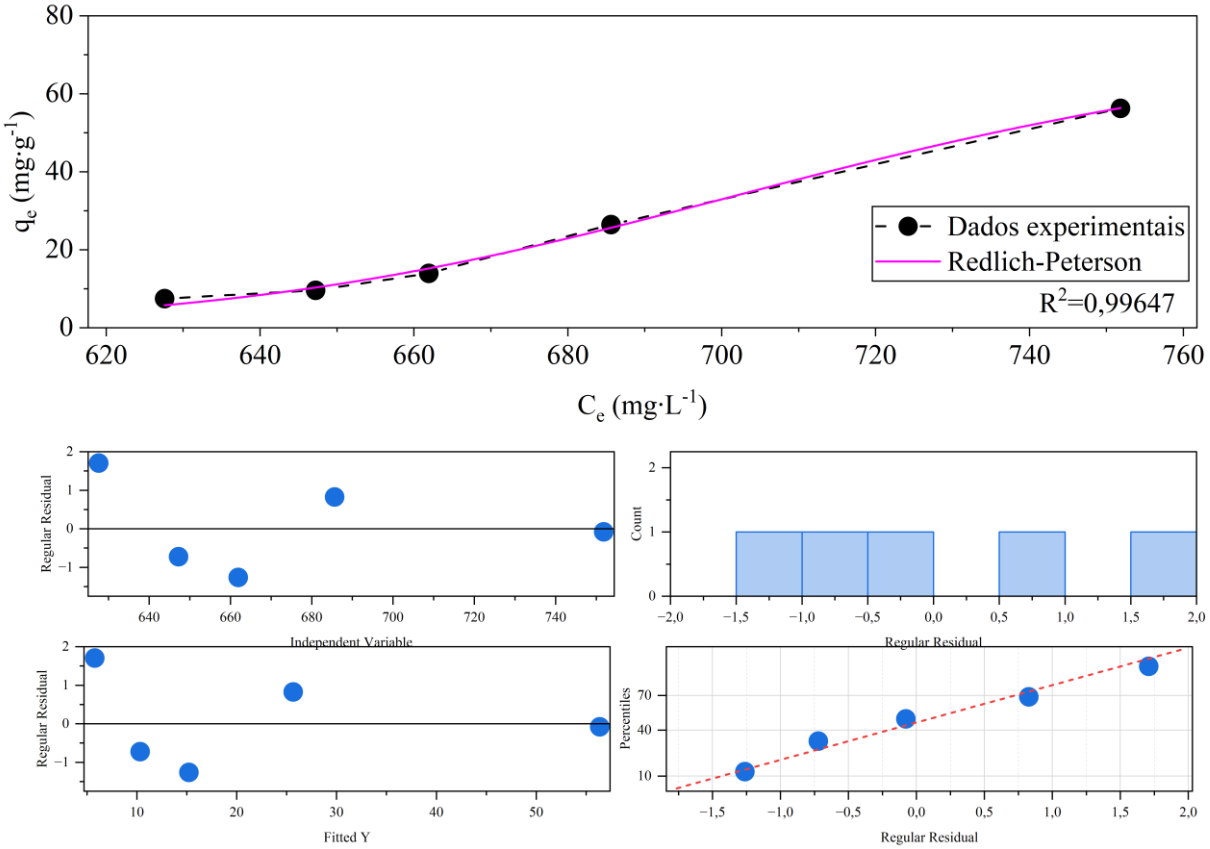
Coeficiente	Estimativa	Erro-padrão	t-valor	Prob>|t|
K_R	0,29	0,03	11,41	0,01
a_R	$7{,}89\times10^{-3}$	$1{,}84\times10^{-3}$	4,29	0,05
g	-2,38	1,70	-1,40	0,30

Fonte: Autor (2026).

6.11.5.2 Análise da adsorção de DQO

A Figura 71 evidencia ajuste visual altamente satisfatório do modelo para a DQO. A curva teórica acompanha de forma muito próxima os pontos experimentais ao longo de toda a faixa avaliada, indicando elevada aderência descritiva. De modo consistente, os resíduos apresentaram baixa amplitude, o que reforça a qualidade do ajuste. Esse padrão residual, praticamente idêntico ao observado para o modelo de Langmuir, confirma a equivalência prática entre ambos na descrição deste sistema. Assim, sob o ponto de vista puramente descritivo, esse modelo apresentou um dos melhores desempenhos entre os ajustes avaliados para a DQO.

Figura 71 – Modelo de Redlich-Peterson não linear (NL) para DQO.



Fonte: Autor (2026).

A Tabela 110 confirma a qualidade do ajuste para a DQO. O modelo foi altamente significativo e apresentou excelente capacidade explicativa, associada a baixos valores de erro residual. Em comparação com os demais modelos avaliados, seu desempenho estatístico situou-se entre os melhores para essa resposta, ficando muito próximo ao obtido com Langmuir.

Tabela 110 – ANOVA e indicadores de ajuste do modelo de Redlich-Peterson para DQO.

Fonte da variação	Grau de liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado médio	$F_{calculado}$	P-valor
q_e	3	4205,77	1401,92	489,68	0,0020
Resíduos	2	5,73	2,86		
Total	5	4211,49			
R^2 = 0,99647; χ^2 = 2,86296					

Fonte: Autor (2026).

Entretanto, a Tabela 111 evidencia a principal limitação do modelo de Redlich-Peterson para a DQO. Embora K_R e a_R tenham apresentado significância estatística, o expoente g foi estimado em valor negativo, afastando-se de maneira acentuada da faixa fisicamente admissível para o modelo. Assim, apesar do bom desempenho numérico, o modelo de Redlich-Peterson apresenta dificuldade na representação final

da adsorção de DQO neste sistema (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; SUBRAMANYAM; DAS, 2014; WANG; GUO, 2020b).

Tabela 111 – Parâmetros estimados do modelo de Redlich-Peterson para DQO.

Coeficiente	Estimativa	Erro-padrão	t-valor	Prob>|t|
K_R	0,09	0,01	8,56	0,01
a_R	$1{,}43\times10^{-3}$	$2{,}38\times10^{-5}$	60,33	0,00
g	-20,64	3,84	-5,38	0,03

Fonte: Autor (2026).

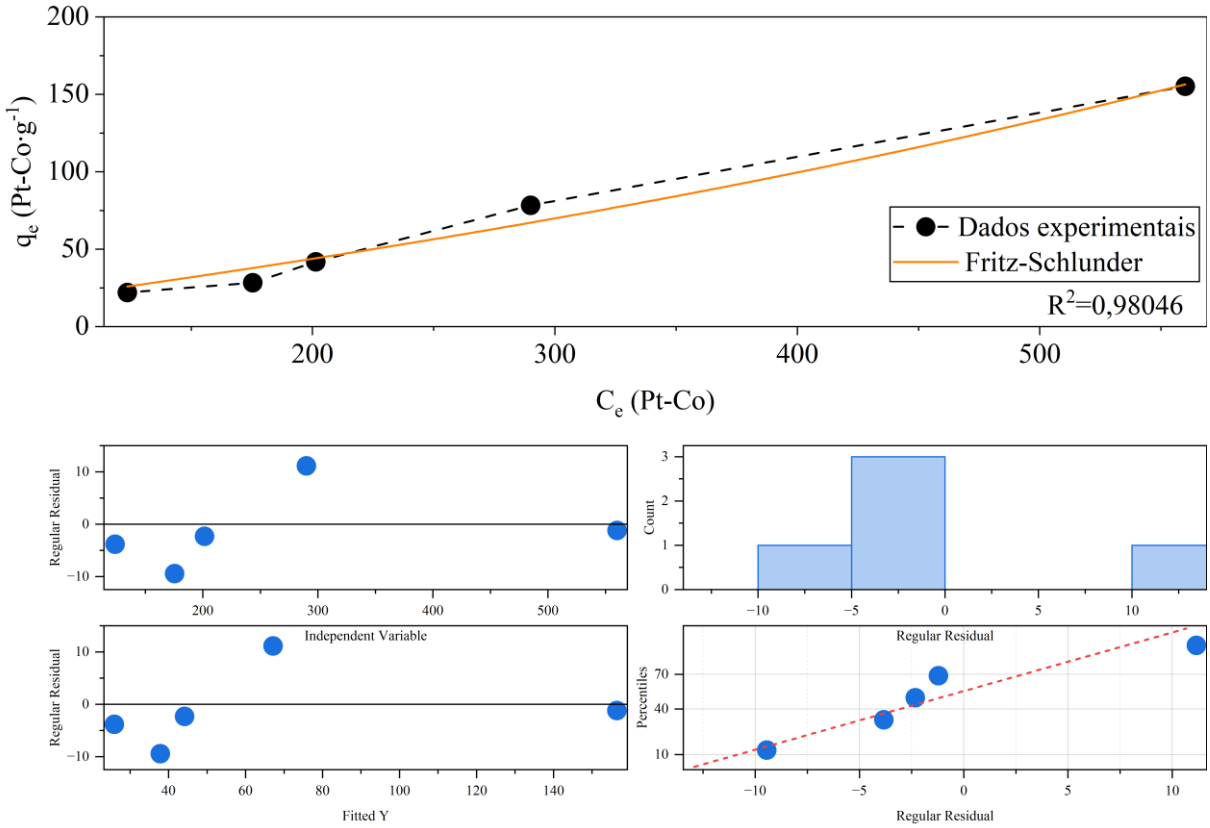
6.11.6 Modelo de Fritz-Schlunder

O modelo de Fritz-Schlunder é uma formulação empírica de três parâmetros proposta para ampliar a flexibilidade de ajuste de isotermas de adsorção em comparação com modelos de dois parâmetros (HAMDAOUI; NAFFRECHOUX, 2007). Embora seja capaz de representar uma ampla gama de dados experimentais, seu uso envolve maior risco de sobreparametrização e menor interpretabilidade físico-química, sobretudo em conjuntos de dados reduzidos (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020).

6.11.6.1 Análise da adsorção de cor

A Figura 72 mostra que o modelo de Fritz-Schlunder apresentou ajuste moderado para a cor. A curva acompanhou a tendência geral dos dados, mas ainda exibiu desvios na região intermediária da faixa experimental. Os resíduos apresentaram dispersão com assimetria mais acentuada do que a observada para Langmuir e Redlich-Peterson. Esses resultados indicam que o modelo descreveu a tendência global da adsorção, porém com menor qualidade de ajuste em comparação aos modelos de melhor desempenho.

Figura 72 – Modelo de Fritz-Schlunder não linear (NL) para cor.



Fonte: Autor (2026).

A Tabela 112 confirma que o modelo de Fritz-Schlunder apresentou regressão significativa para a cor e boa capacidade explicativa global. Entretanto, os indicadores de erro residual mostram que a discrepância entre os dados observados e os valores preditos ainda foi relevante. Assim, embora o ajuste possa ser considerado aceitável, ele se mostrou inferior aos modelos de melhor desempenho estatístico para essa resposta.

Tabela 112 – ANOVA e indicadores de ajuste do modelo de Fritz-Schlunder para cor.

Fonte da variação	Grau de liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado médio	$F_{calculado}$	P-valor
q_e	3	33039,54	11013,18	93,63	0,0106
Resíduos	2	235,26	117,63		
Total	5	33274,79			
R^2 = 0,98046; χ^2 = 117,62751					

Fonte: Autor (2026).

A Tabela 113 evidencia instabilidade paramétrica pronunciada no ajuste do modelo de Fritz-Schlunder. O parâmetro q_{max} assumiu valor muito baixo e foi acompanhado de erro-padrão excessivamente elevado, enquanto K_{FS} também apresentou grande incerteza associada à estimativa. Além disso, o parâmetro n_{FS} assumiu valor negativo e não apresentou significância estatística, afastando-se de uma interpretação físico-

química consistente. Em conjunto, esses resultados indicam que, embora o modelo tenha reproduzido a tendência global dos dados, não foi capaz de gerar parâmetros consistentes e interpretáveis. Esse comportamento é compatível com problemas de sobreparametrização e instabilidade numérica em conjuntos experimentais limitados (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020).

Tabela 113 – Parâmetros estimados do modelo de Fritz-Schlunder para cor.

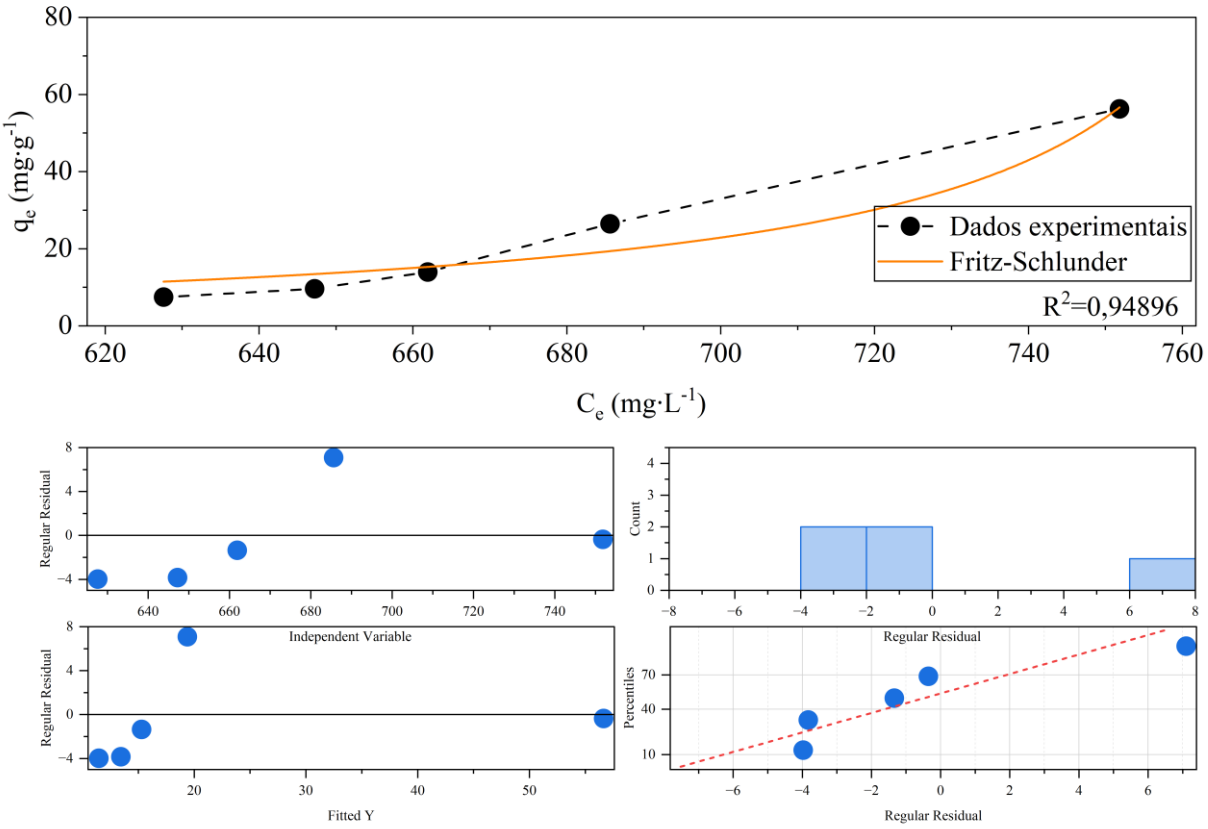
Coeficiente	Estimativa	Erro-padrão	t-valor	Prob>|t|
q_{max}	1,86	1842,08	$1,01\times10^{-3}$	0,01
K_{FS}	0,11	104,47	$1,01\times10^{-3}$	0,05
n_{FS}	$-2,89\times10^{-4}$	0,29	$-9,97\times10^{-4}$	0,30

Fonte: Autor (2026).

6.11.6.2 Análise da adsorção de DQO

A Figura 73 mostra que o modelo apresentou ajuste intermediário para a DQO. A curva acompanhou a tendência geral dos dados, mas ainda exibiu desvios relevantes na região média e na extremidade superior da faixa experimental. Os resíduos apresentaram tendência sistemática, indicando limitação do modelo na representação uniforme dos dados ao longo de toda a faixa estudada.

Figura 73 – Modelo de Fritz-Schlunder não linear (NL) para DQO.



Fonte: Autor (2026).

A Tabela 114 indica que o modelo foi significativo para a DQO, mas seu desempenho permaneceu inferior ao dos melhores ajustes. Embora tenha apresentado capacidade explicativa global satisfatória, os indicadores de erro residual mostram que a discrepância entre os valores observados e estimados ainda foi elevada. Assim, o modelo descreveu a tendência geral dos dados, porém com precisão inferior à observada nos modelos mais eficientes para essa resposta.

Tabela 114 – ANOVA e indicadores de ajuste do modelo de Fritz-Schlunder para DQO.

Fonte da variação	Grau de liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado médio	$F_{calculado}$	P-valor
q_e	3	4128,73	1376,24	33,26	0,0293
Resíduos	2	82,76	41,38		
Total	5	4211,49			
R^2 = 0,94896; χ^2 = 41,38191					

Fonte: Autor (2026).

A Tabela 115 mostra que o ajuste do modelo para a DQO não foi confiável. O valor de q_{max} não foi significativo, K_{FS} apresentou significância apenas marginal e n_{FS} também não foi significativo. Esses resultados confirmam que o modelo não forneceu parâmetros estatisticamente consistentes nem interpretação físico-química confiável para este sistema (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020).

Tabela 115 – Parâmetros estimados do modelo de Fritz-Schlunder para DQO.

Coeficiente	Estimativa	Erro-padrão	t-valor	Prob>|t|
q_{max}	0,96	1,32	0,73	0,54
K_{FS}	$3{,}94\times10^{-3}$	$1{,}37\times10^{-3}$	2,88	0,10
n_{FS}	$-1{,}31\times10^{-3}$	$2{,}30\times10^{-3}$	-0,57	0,63

Fonte: Autor (2026).

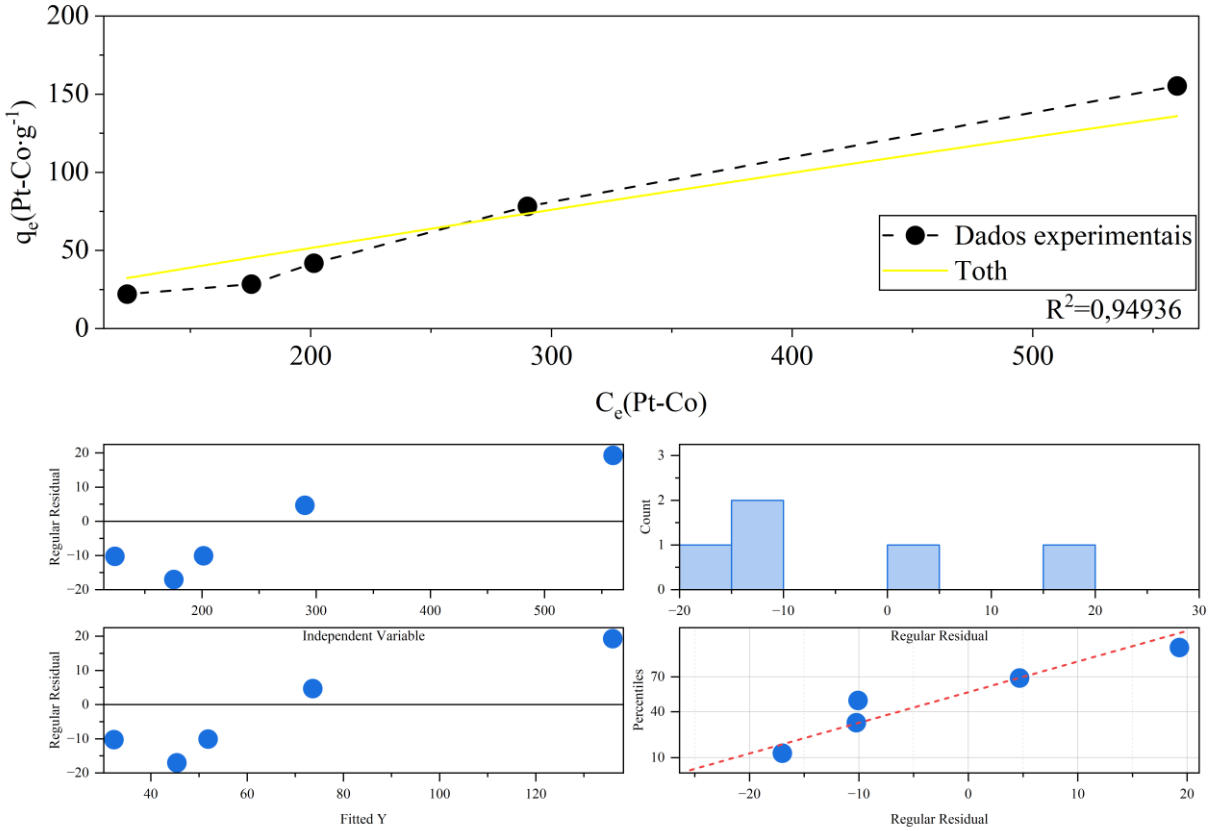
6.11.7 Modelo de Toth

O modelo de Toth é um modelo empírico de três parâmetros, derivado da teoria do potencial, que é particularmente útil para descrever a adsorção em sistemas heterogêneos com distribuição assimétrica de energia dos sítios ativos (SERAFIN *et al.*, 2024; WANG; GUO, 2020b).

6.11.7.1 Análise da adsorção de cor

A Figura 74 mostra que o modelo apresentou ajuste insatisfatório para a cor. A curva não acompanhou adequadamente a tendência dos dados experimentais, especialmente nas extremidades da faixa avaliada. Os resíduos exibiram ampla dispersão com assimetria e padrão não aleatório, evidenciando inadequação estrutural do ajuste.

Figura 74 – Modelo de Toth não linear (NL) para cor.



Fonte: Autor (2026).

A Tabela 116 indica que, apesar da significância estatística da regressão, o modelo apresentou baixa qualidade de ajuste para a cor. O poder explicativo foi limitado, e os elevados valores de SQE e qui-quadrado evidenciaram erro residual acentuado. Desse modo, a significância da ANOVA não se traduziu em boa aderência aos dados, confirmando que este foi o ajuste menos satisfatório entre os modelos avaliados para essa resposta.

Tabela 116 – ANOVA e indicadores de ajuste do modelo de Toth para cor.

Fonte da variação	Grau de liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado médio	$F_{calculado}$	P-valor
q_e	3	32385,32	10795,11	24,27	0,0398
Resíduos	2	889,47	444,74		
Total	5	33274,79			
R^2 = 0,92614; χ^2 = 444,73699					

Fonte: Autor (2026).

A Tabela 117 mostra que o modelo teve baixa qualidade estatística. Os erros-padrão foram excessivamente elevados e nenhum parâmetro exibiu significância, o que compromete a confiabilidade do ajuste. Além disso, a convergência de T para valor próximo da unidade, acompanhada de elevada imprecisão, indica que o modelo tendeu à forma de Langmuir sem oferecer vantagem descritiva ou interpretativa. O valor estimado de q_{max} também se mostrou fisicamente irrealista. Assim, o modelo de

Toth não produziu parâmetros confiáveis nem acrescentou benefício em relação à Langmuir para a descrição da adsorção de cor (Subramanyam; Das, 2014; Wang; Guo, 2020; Al-Ghouti; Da'Ana, 2020).

Tabela 117 – Parâmetros estimados do modelo de Toth para cor.

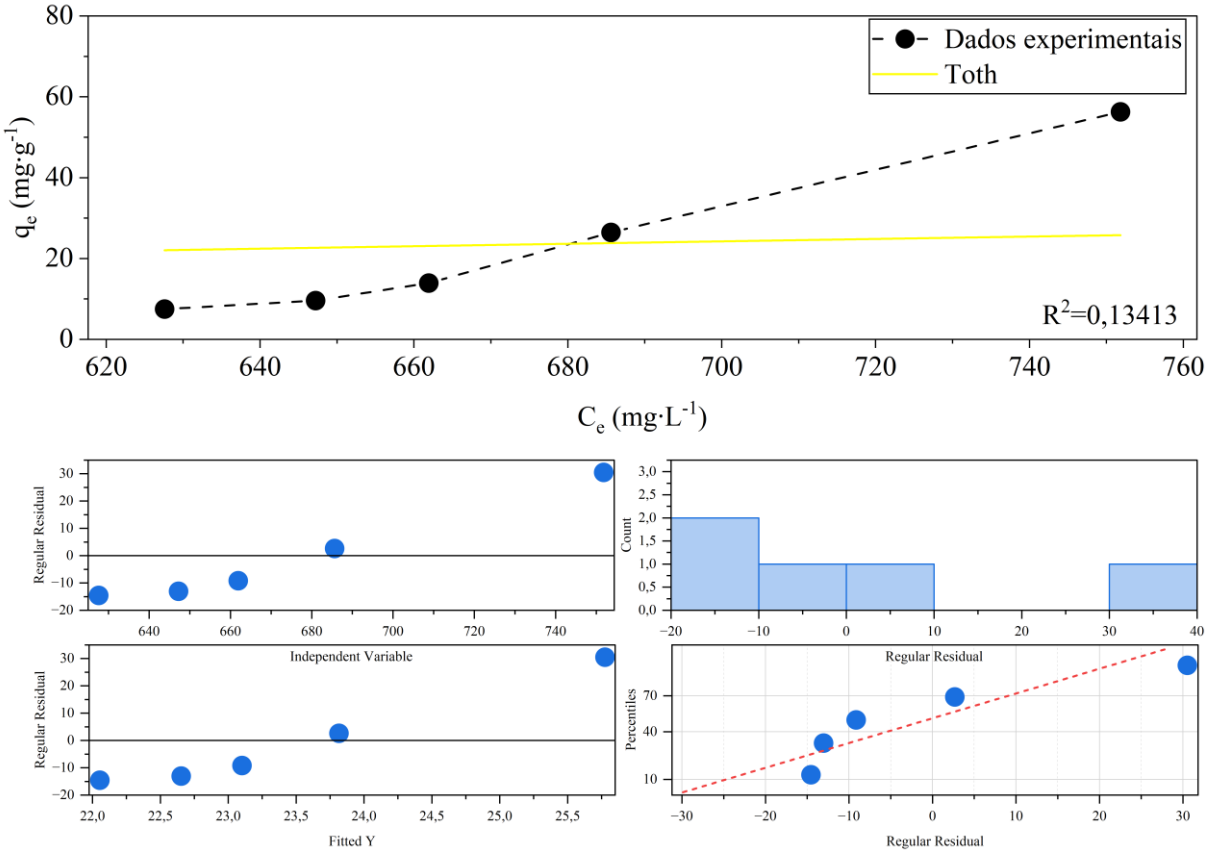
Coeficiente	Estimativa	Erro-padrão	t-valor	Prob>|t|
q_{max}	1500,26	1107586,44	$1,35\times10^{-3}$	$9,99\times10^{-1}$
K_T	$1,78\times10^{-4}$	0,13	$1,35\times10^{-3}$	$9,99\times10^{-1}$
T	1,00	699,17	$1,43\times10^{-3}$	$9,99\times10^{-1}$

Fonte: Autor (2026).

6.11.7.2 Análise da adsorção de DQO

A Figura 75 mostra que o modelo de Toth apresentou o ajuste menos satisfatório para a DQO. A curva ajustada permaneceu praticamente horizontal e não acompanhou o aumento experimental de q_e, evidenciando incapacidade de representar a curvatura dos dados. Os resíduos também foram amplos, confirmando a inadequação do modelo para descrever o equilíbrio de adsorção dessa resposta.

Figura 75 – Modelo de Toth não linear (NL) para DQO.



Fonte: Autor (2026).

A Tabela 118 reafirma a inadequação do modelo de Toth para a DQO. A regressão não foi estatisticamente significativa, e os indicadores de ajuste mostraram baixo

poder explicativo e erro residual muito elevado. Os altos valores de SQE e qui-quadrado reforçam a forte discrepância entre os dados experimentais e os valores preditos, indicando que o modelo não representou adequadamente o equilíbrio de adsorção dessa resposta.

Tabela 118 – ANOVA e indicadores de ajuste do modelo de Toth para DQO.

Fonte da variação	Grau de liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado médio	$F_{calculado}$	P-valor
q_e	3	2807,57	935,86	1,33	0,4557
Resíduos	2	1403,92	701,96		
Total	5	4211,49			
R^2 = 0,13413; χ^2 = 701,96039					

Fonte: Autor (2026).

A Tabela 119 mostra que os parâmetros estimados para a DQO permaneceram sem significância estatística e com erros-padrão excessivamente elevados. Esse resultado confirma a instabilidade paramétrica do ajuste e a ausência de suporte físico-químico confiável, indicando que o modelo não consegue descrever a DQO (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; WANG; GUO, 2020b).

Tabela 119 – Parâmetros estimados do modelo de Toth para DQO.

Coeficiente	Estimativa	Erro-padrão	t-valor	Prob>|t|
q_{max}	174,57	3249552,70	$5{,}37\times10^{-5}$	1,00
K_T	$2{,}30\times10^{-4}$	4,33	$5{,}32\times10^{-5}$	1,00
T	1,00	16341,20	$6{,}12\times10^{-5}$	1,00

Fonte: Autor (2026).

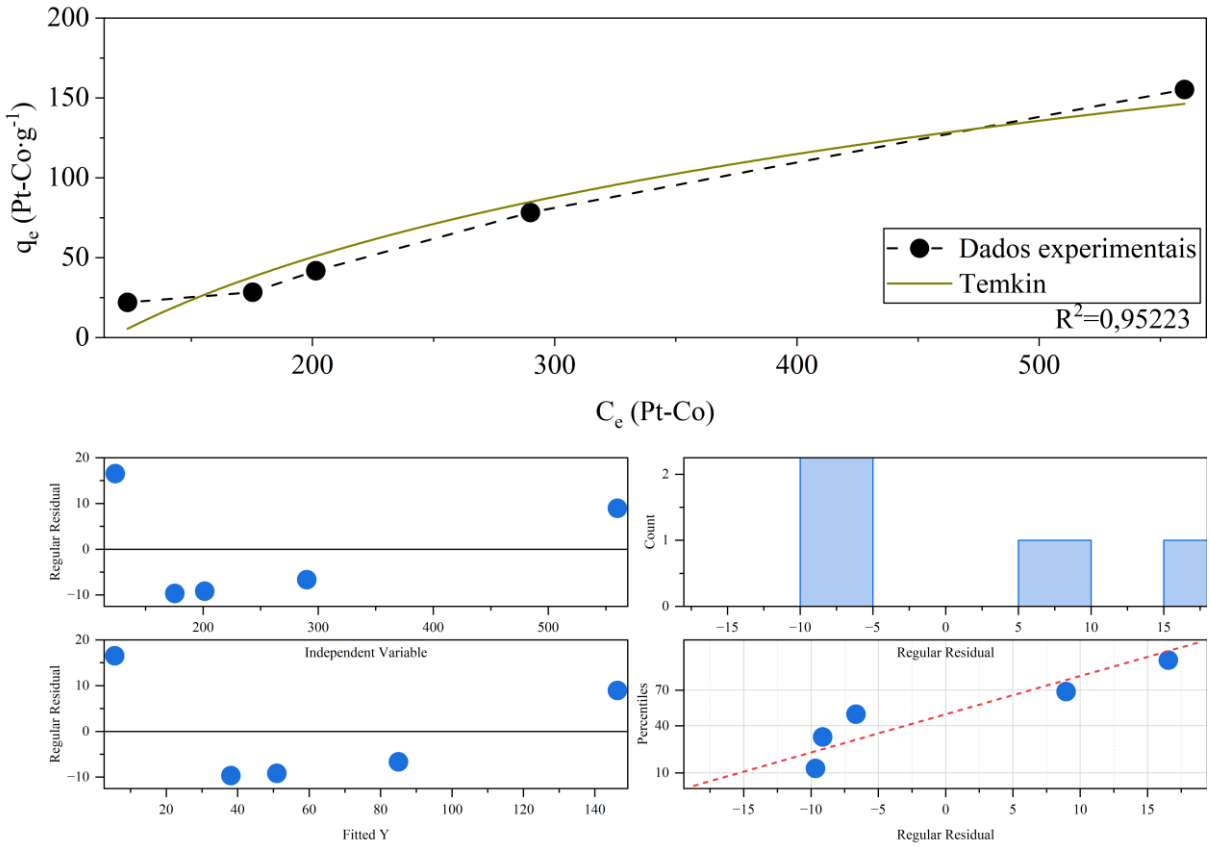
6.11.8 Modelo de Temkin

O modelo de Temkin assume que o calor de adsorção de todas as moléculas na camada diminui linearmente com o aumento da cobertura da superfície, devido às interações indiretas entre adsorbato e adsorvente (LUO *et al.*, 2024; SERAFIN *et al.*, 2024; WANG; GUO, 2020b).

6.11.8.1 Análise da adsorção de cor

A Figura 76 mostra que o modelo apresentou ajuste intermediário para a cor. A curva acompanhou a tendência global de crescimento dos dados, mas ainda exibiu desvios nas extremidades da faixa experimental. Além disso, os resíduos foram mais amplos do que aqueles observados nos melhores ajustes, indicando menor precisão na representação do sistema.

Figura 76 – Modelo de Temkin não linear (NL) para cor.



Fonte: Autor (2026).

A Tabela 120 indica que o modelo foi significativo para a cor e apresentou capacidade explicativa moderadamente alta. Entretanto, os indicadores de erro residual mostram que a discrepância entre os valores observados e estimados ainda foi relativamente elevada (SERAFIN *et al.*, 2024). Assim, embora o ajuste seja interpretável, sua precisão permaneceu limitada em comparação com os modelos mais consistentes.

Tabela 120 – ANOVA do modelo de Temkin não linear para cor.

Fonte da variação	Grau de liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado médio	$F_{calculado}$	P-valor
q_e	1	11467,29	11467,29	59,79	0,0045
Resíduos	3	575,34	191,78		
Total	5	33274,79			
R^2 = 0,95223; χ^2 = 191,77843					

Fonte: Autor (2026).

A Tabela 121 mostra que ambos os parâmetros do modelo foram significativos e apresentaram baixa incerteza associada às estimativas. Esse resultado confere ao modelo uma vantagem interpretativa em relação às isotermas com forte instabilidade paramétrica. O parâmetro A_T está associado ao equilíbrio aparente de adsorção, enquanto b_T se relaciona à intensidade energética do processo. Portanto, embora o ajuste global tenha sido inferior ao de Langmuir, a interpretação dos parâmetros

mostrou-se mais consistente e defensável (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; SERAFIN *et al.*, 2024; WANG; GUO, 2020b).

Tabela 121 – Parâmetros estimados do modelo de Temkin para cor.

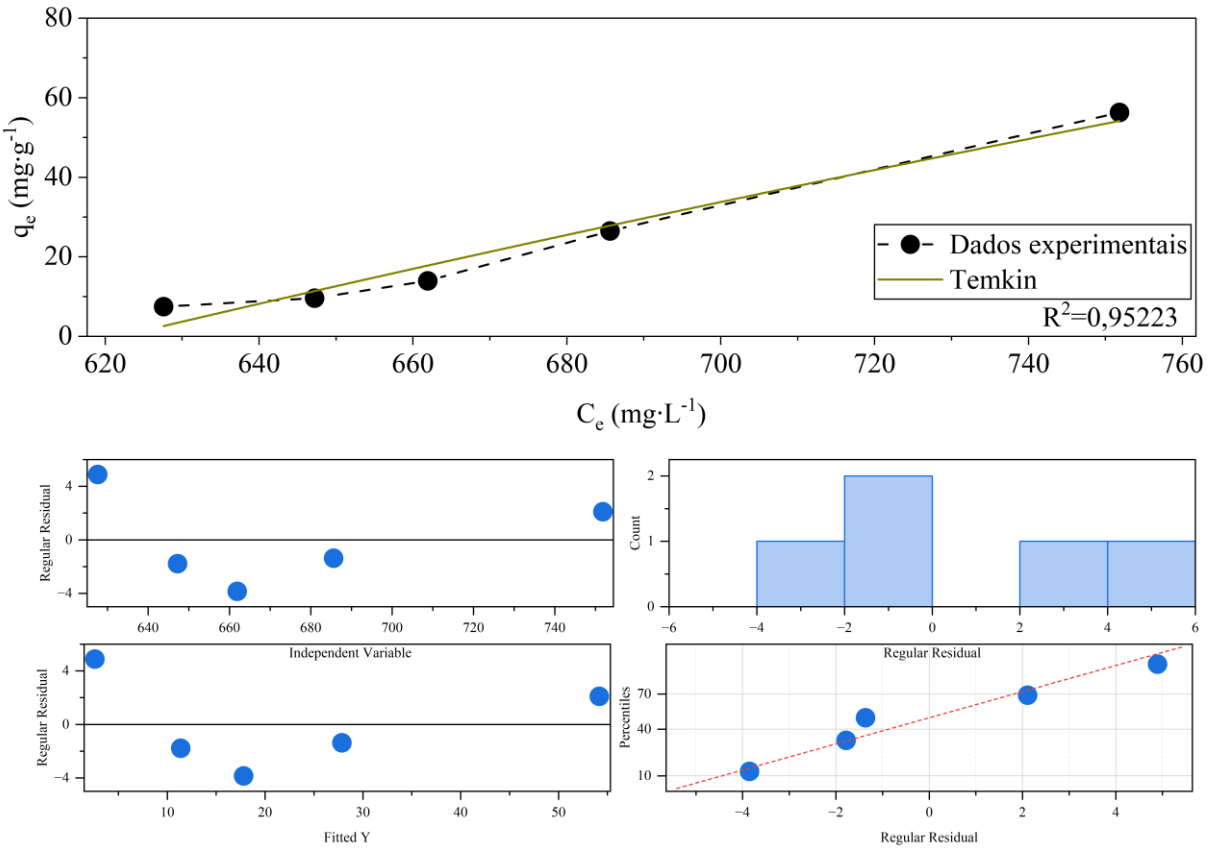
Coeficiente	Estimativa	Erro-padrão	t-valor	Prob>|t|
A_T	$8{,}58\times10^{-3}$	$9{,}65\times10^{-4}$	8,89	$3{,}00\times10^{-3}$
b_T	$8{,}92\times10^{-2}$	$1{,}16\times10^{-2}$	7,69	$4{,}56\times10^{-3}$

Fonte: Autor (2026).

6.11.8.2 Análise da adsorção de DQO

A Figura 77 indica que o modelo de Temkin apresentou ajuste razoável para a DQO. A curva acompanhou a tendência de aumento de q_e, mas não atingiu a mesma qualidade de aderência observada nos modelos de melhor desempenho numérico.

Figura 77 – Modelo de Temkin não linear (NL) para DQO.



Fonte: Autor (2026).

A Tabela 122 indica que o modelo de Temkin apresentou regressão significativa para a DQO e boa capacidade explicativa. Entretanto, os indicadores de erro residual mostram que a discrepância entre os valores observados e estimados ainda foi moderada. Assim, o modelo forneceu ajuste intermediário, adequado para descrever a tendência global dos dados, mas inferior aos ajustes mais consistentes.

Tabela 122 – ANOVA e indicadores de ajuste do modelo de Temkin para DQO.

Fonte da variação	Grau de liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado médio	$F_{calculado}$	P-valor
q_e	1	1573,12	1573,12	97,75	0,0022
Resíduos	3	48,28	16,09		
Total	5	4211,49			
R^2 = 0,97022; χ^2 = 16,09286					

Fonte: Autor (2026).

A Tabela 123 indica que os dois parâmetros do modelo de Temkin foram significativos para a DQO, reforçando a consistência paramétrica do ajuste. Embora o modelo não tenha apresentado o melhor desempenho puramente matemático, sua interpretação mostrou-se mais robusta do que a de várias isotermas mais complexas. Assim, Temkin se destaca como uma das opções mais defensáveis para a DQO quando se prioriza a coerência dos parâmetros estimados. Esse resultado é compatível com estudos que associam o modelo a processos de adsorção predominantemente superficiais em materiais carbonáceos, como carvão ativado (HAMDAOUI; NAFFRECHOUX, 2007; LUO *et al.*, 2024).

Tabela 123 – Parâmetros estimados do modelo de Temkin para DQO.

Coeficiente	Estimativa	Erro-padrão	t-valor	Prob>|t|
A_T	$1{,}61\times10^{-3}$	$1{,}65\times10^{-5}$	97,61	$2{,}37\times10^{-6}$
b_T	$2{,}91\times10^{-2}$	$2{,}96\times10^{-3}$	9,84	$2{,}23\times10^{-3}$

Fonte: Autor (2026).

6.11.9 Modelo de Jovanovic

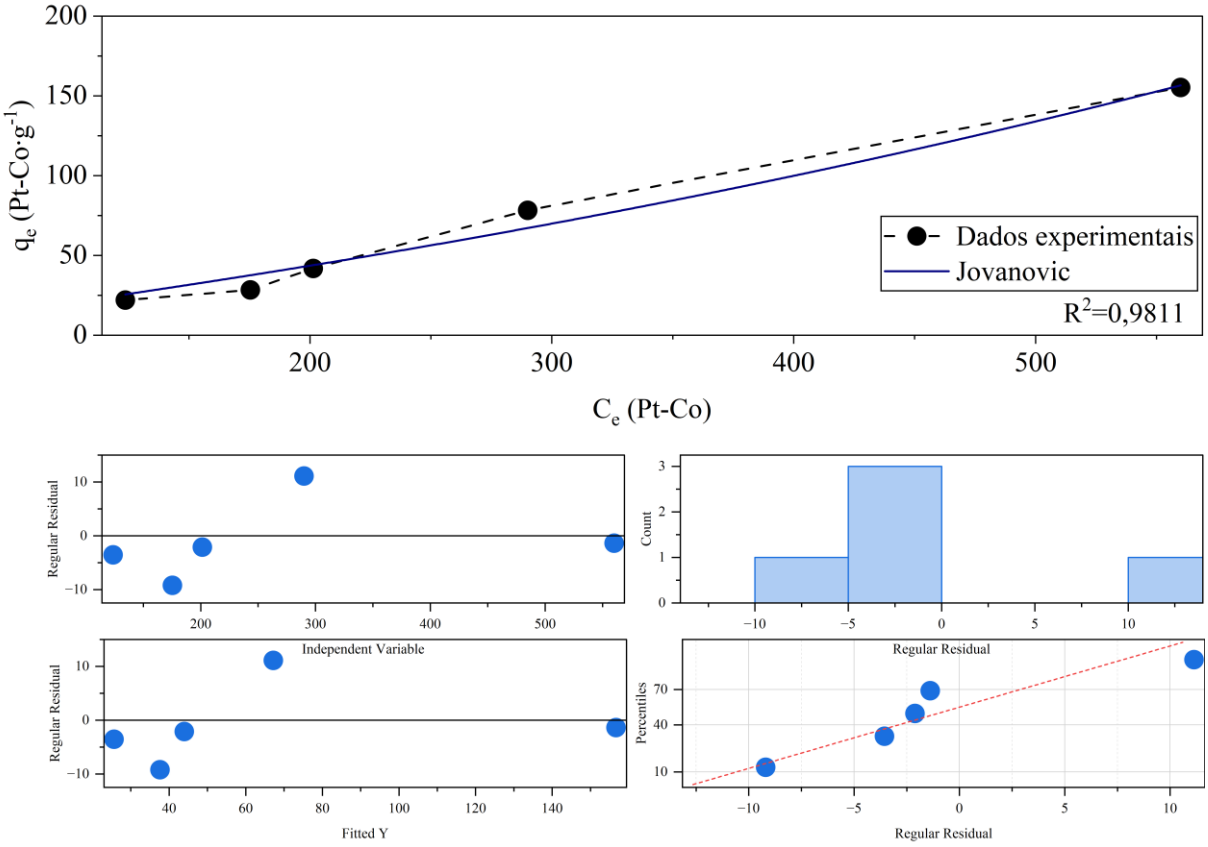
O modelo de Jovanovic é uma isoterma próxima à de Langmuir, pois também assume adsorção em monocamada, mas incorpora correções associadas ao comportamento da superfície e à ocupação progressiva dos sítios adsortivos. Em comparação com Langmuir, a saturação é atingida de forma mais gradual, o que pode favorecer sua aplicação em sistemas que não apresentam transição abrupta para o patamar de equilíbrio. O modelo também considera a possibilidade de contatos mecânicos entre moléculas adsorvidas e moléculas da fase fluida, sendo, por isso, útil na avaliação comparativa de desvios em relação ao comportamento ideal de Langmuir (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; JOVANOVIĆ, 1969; WANG *et al.*, 2024b).

6.11.9.1 Análise da adsorção de cor

A Figura 78 indica que o modelo de Jovanovic apresentou bom ajuste global para a cor. Apesar de não alcançar a mesma qualidade visual dos melhores modelos, a curva

representou adequadamente a tendência geral dos dados. Os resíduos exibiram dispersão moderada, sem sinais de inadequação severa do ajuste.

Figura 78 – Modelo de Jovanovic não linear (NL) para cor.



Fonte: Autor (2026).

A ANOVA, na Tabela 124, indica que o modelo de Jovanovic apresentou regressão significativa para a cor e boa capacidade explicativa. Entretanto, os indicadores de erro residual mostram que seu desempenho permaneceu abaixo do observado nos melhores ajustes. Desse modo, o modelo foi estatisticamente aceitável, mas não se destacou entre as isotermas de maior qualidade de ajuste.

Tabela 124 – ANOVA e indicadores de ajuste do modelo de Jovanovic para cor.

Fonte da variação	Grau de liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado médio	$F_{calculado}$	P-valor
q_e	2	33047,17	16523,58	217,77	0,0006
Resíduos	3	227,62	75,87		
Total	5	33274,79			
R^2 = 0,9811; χ^2 = 75,87497					

Fonte: Autor (2026).

A Tabela 125 mostra que embora o modelo de Jovanovic tenha acompanhado de forma razoável a tendência global da adsorção de cor, seus parâmetros não apresentaram significância estatística robusta. Mesmo com qmax em faixa fisicamente plausível, a ausência de significância de q_{max} e K_J limita a confiabilidade da

interpretação paramétrica. Desse modo, o ajuste foi aceitável do ponto de vista descritivo, mas frágil sob a visão físico-química (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; WANG *et al.*, 2024b).

Tabela 125 – Parâmetros estimados do modelo de Jovanovic para cor.

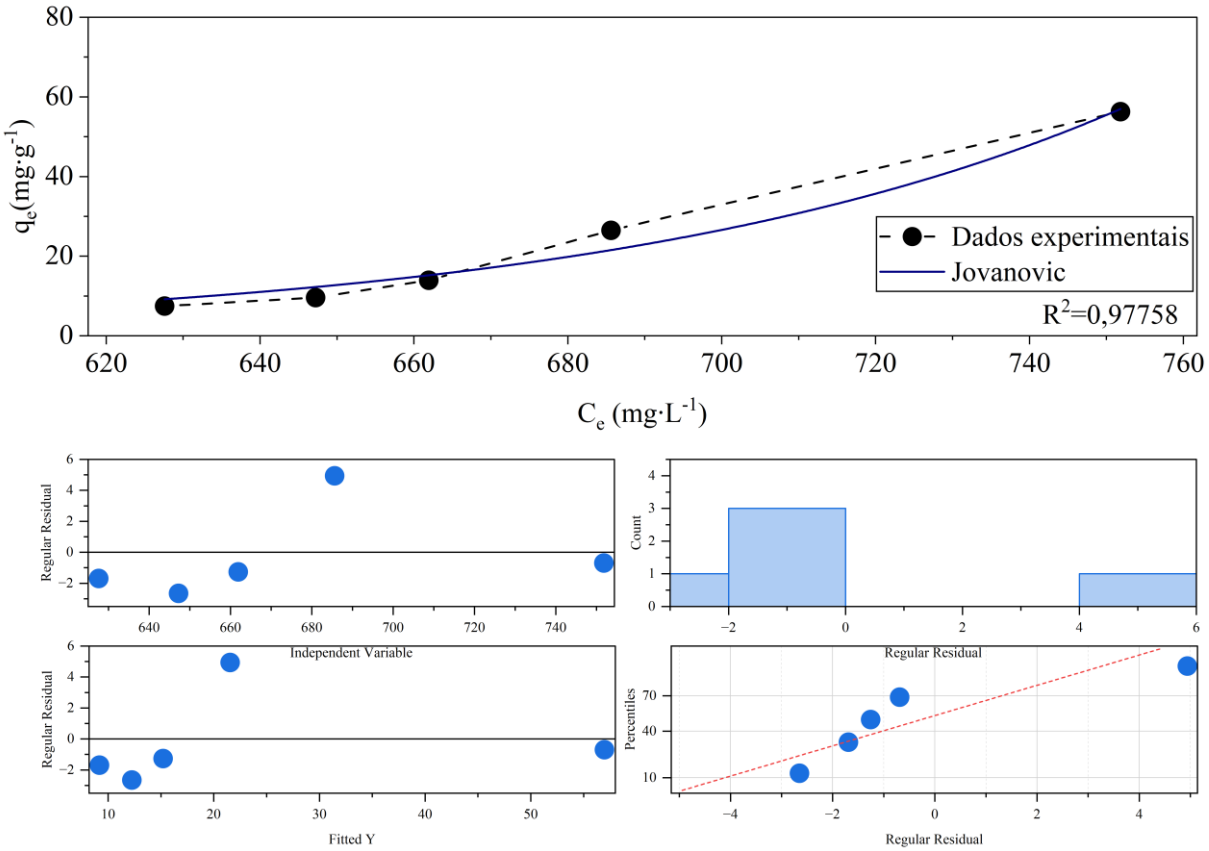
Coeficiente	Estimativa	Erro-padrão	t-valor	Prob>|t|
q_{max}	149,22	89,56	1,67	$1,94\times10^{-1}$
K_J	$1,28\times10^{-3}$	$5,72\times10^{-4}$	2,24	$1,11\times10^{-1}$

Fonte: Autor (2026).

6.11.9.2 Análise da adsorção de DQO

A Figura 79 mostra que o modelo apresentou ajuste intermediário para a DQO. A curva acompanhou a tendência geral dos dados, mas não capturou plenamente a curvatura crescente da resposta, indicando precisão limitada na representação do sistema (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; JOVANOVIĆ, 1969; WANG; GUO, 2020b; WANG *et al.*, 2024b).

Figura 79 – Modelo de Jovanovic não linear (NL) para DQO.



Fonte: Autor (2026).

A Tabela 126 indica que o modelo foi significativo para a DQO e apresentou boa capacidade explicativa. Entretanto, os indicadores de erro residual mostram que seu

desempenho, embora aceitável, não foi suficiente para destacá-lo entre os melhores ajustes obtidos para essa resposta (RUEDA, 2023).

Tabela 126 – ANOVA e indicadores de ajuste do modelo de Jovanovic para DQO.

Fonte da variação	Grau de liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado médio	$F_{calculado}$	P-valor
q_e	2	4175,14	2087,57	172,28	0,0008
Resíduos	3	36,35	12,12		
Total	5	4211,49			
R^2 = 0,97758; χ^2 = 12,11746					

Fonte: Autor (2026).

Os parâmetros apresentados na Tabela 127 evidenciam limitação importante na interpretação físico-química do modelo de Jovanovic para a DQO. Embora K_J tenha apresentado significância estatística, o valor estimado de q_{max} foi extremamente baixo, sem significância robusta e incompatível com a magnitude experimental da resposta. Esse resultado sugere convergência para uma solução numérica sem plausibilidade física, possivelmente associada a mínimo local no processo de otimização. Assim, ainda que o modelo tenha exibido ajuste global estatisticamente aceitável, os parâmetros estimados não fornecem suporte consistente para uma interpretação mecanística do processo adsortivo neste sistema (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; NÚÑEZ-GÓMEZ *et al.*, 2024; WANG *et al.*, 2024b).

Tabela 127 – Parâmetros estimados do modelo de Jovanovic para DQO.

Coeficiente	Estimativa	Erro-padrão	t-valor	Prob>|t|
q_{max}	$9{,}09\times10^{-4}$	$1{,}00\times10^{-3}$	$9{,}09\times10^{-1}$	$4{,}30\times10^{-1}$
K_J	$1{,}47\times10^{-2}$	$1{,}50\times10^{-3}$	9,80	$2{,}25\times10^{-3}$

Fonte: Autor (2026).

6.12 Síntese integrativa da Etapa 5

A análise comparativa dos resultados de cor e DQO mostra que o processo de adsorção no carvão ativado LPLS-08 não ocorreu de maneira uniforme para as duas variáveis avaliadas, refletindo diferenças associadas à natureza dos adsorbatos e à resposta experimental de cada sistema. Diante disso, a Tabela 128 apresenta uma síntese dos principais indicadores estatísticos dos modelos ajustados para cor e DQO.

Tabela 128 – Desempenho comparativo dos modelos de isotermas para cor e DQO.

Modelo	Cor		DQO		Inferência final
	Desempenho estatístico	Justificativa	Desempenho estatístico	Justificativa	
Redlich-Peterson	R^2=0,99247; SQE=90,62; χ^2 =45,31; p =0,0041	Melhor ajuste numérico, porém, com expoente g negativo	R^2=0,99647; SQE=5,73; χ^2=2,86; p=0,0020	Melhor ajuste numérico, mas com g negativo	**Descartado como modelo final por inviabilidade paramétrica**, apesar do excelente ajuste estatístico
Freundlich	R^2=0,98623; SQE=165,88; χ^2=55,29; p =0,0004	Boa significância global e elevada capacidade descritiva, mas com parâmetros não plenamente consistentes	R^2=0,98114; SQE=30,58; χ^2=10,19; p=0,0006	Bom ajuste global, porém, com parâmetros fisicamente pouco plausíveis	**Modelo secundário para cor**; insuficiente como modelo final para DQO
Temkin	R^2=0,95223; SQE=575,34; χ^2=191,78; p=0,0045	Ajuste intermediário, mas com parâmetros significativos e interpretação mais consistente	R^2=0,97022; SQE=48,28; χ^2=16,09; p=0,0022	Ajuste intermediário, porém, com melhor equilíbrio entre significância e confiabilidade paramétrica	**Modelo mais defensável para DQO**; alternativa consistente para cor
Sips	R^2=0,98661; SQE=161,21; χ^2=80,61; p=0,0073	Ajuste global significativo, mas com colapso paramétrico e ausência de identificabilidade	R^2=0,96774; SQE=52,30; χ^2=26,15; p=0,0186	Ajuste significativo, porém, com instabilidade e parâmetros sem interpretação confiável	**Não recomendado**
Jovanovic	R^2=0,98110; SQE=227,62; χ^2=75,87; p=0,0006	Ajuste intermediário, com curva aceitável, mas sem confiabilidade paramétrica	R^2=0,97758; SQE=36,35; χ^2=12,12; p=0,0008	Ajuste global razoável, mas q_{max} inconsistente	**Não recomendado como modelo final**
Fritz-Schlunder	R^2=0,98046;SQE=235,26; χ^2=117,63; p=0,0106	Ajuste apenas moderado, com forte instabilidade paramétrica	R^2=0,94896; SQE=82,76; χ^2=41,38; p=0,0293	Ajuste intermediário, sem confiabilidade paramétrica	**Não recomendado**
Henry	R^2=0,94936; SQE=609,80; χ^2=152,45; p=0,0001	Adequado apenas para descrever a região linear inicial da adsorção	R^2=0,15575; SQE=1368,86; χ^2=342,22; p=0,0449	Baixíssima capacidade explicativa, refletindo a complexidade multicomponente do sistema	**Útil apenas como aproximação inicial**, sem representatividade global para DQO
Langmuir	R^2=0,94932; SQE=610,27; χ^2=203,42; p=0,0025	Regressão significativa, mas com falha de convergência e parâmetros fisicamente inconsistentes	R^2=0,15148; SQE=1375,79; χ^2=458,59; p=0,1867	Regressão não significativa, ajuste ruim e incapacidade de representar a curvatura experimental	**Não recomendado como modelo final**
Toth	R^2=0,92614; SQE=889,47; χ^2=444,74; p=0,0398	Ajuste fraco, com alto erro residual e degeneração paramétrica	R^2=0,13413; SQE=1403,92; χ^2=701,96; p=0,4557	Pior desempenho do conjunto, sem significância e sem interpretabilidade paramétrica	**Descartado**

Fonte: Autor (2026).

A comparação entre os resultados de cor e DQO mostra que o processo de adsorção no carvão ativado LPLS-08 apresentou comportamento distinto conforme a variável-resposta avaliada. A Tabela 128 sintetiza os indicadores estatísticos dos modelos ajustados e evidencia que a seleção da isoterma mais adequada não pode ser baseada apenas em R^2, mas deve considerar também estabilidade numérica e plausibilidade físico-química (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; AYAWEI *et al.*, 2017; BRDAR *et al.*, 2012; MURPHY *et al.*, 2023; WANG; GUO, 2020b; WANG *et al.*, 2024b).

Para a cor, Redlich-Peterson apresentou os melhores indicadores globais de ajuste, mas não pode ser adotado como modelo final devido à inconsistência físico-química do expoente g. A partir disso, Freundlich passa a se destacar entre os modelos com melhor capacidade descritiva, enquanto Temkin, embora menos preciso, apresentou parâmetros mais consistentes. Assim, ambos se mostram mais defensáveis do que Langmuir sob a interpretação final dos resultados. Para a DQO, Redlich-Peterson novamente exibiu excelente desempenho estatístico, mas foi descartado pela inviabilidade físico-química de seus parâmetros. Langmuir mostrou-se inadequado, Freundlich apresentou parâmetros pouco plausíveis, e os demais modelos exibiram instabilidade ou baixa adequação estrutural. Desse modo, Temkin emerge como a alternativa mais coerente para a DQO, por reunir significância e maior confiabilidade paramétrica.

Em síntese, os resultados confirmam que, em sistemas reais e multicomponentes, a escolha do modelo isotérmico deve ser conduzida pela interpretação conjunta da aderência estatística, da estabilidade numérica e da consistência físico-química, e não apenas pelo melhor ajuste matemático (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; ODA *et al.*, 2021; WANG; GUO, 2020b; WANG *et al.*, 2024b; ZHANG; CHUANG, 2001).

Os scripts computacionais empregados no processamento, ajuste e avaliação estatística dos modelos de isotermas encontram-se reunidos nos Apêndices C e D. Nesses apêndices, estão apresentados os códigos completos utilizados na organização dos dados experimentais, nas regressões não lineares, no cálculo dos parâmetros estimados, na obtenção dos indicadores estatísticos de ajuste e na geração das curvas e gráficos de resíduos dos modelos avaliados.

7 CONCLUSÕES

O conjunto de resultados do estudo indica que a rota de valorização de lodos primário (LP) e secundário (LS) da indústria de polpa celulósica para produção de carvão ativado por pirólise seguida de ativação química com NaOH é tecnicamente viável, permitindo obter um adsorvente com desempenho consistente tanto em solução modelo quanto em efluente industrial real. A adoção de planejamento experimental, com triagem por Plackett–Burman e otimização por Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), mostrou-se adequada para selecionar e ajustar condições operacionais capazes de elevar simultaneamente propriedades relevantes do material, como rendimento, número de iodo e área superficial específica, reduzindo a incerteza associada à variabilidade do precursor e do processo.

No domínio experimental investigado, a condição otimizada do DCCR conduziu à amostra LPLS-08 (650 °C; $NaOH_{(g)}$:$Iodo_{(g)}$ 1,70:1; mistura 80%LP:20%LS), que apresentou um compromisso favorável entre produção e qualidade, com rendimento de 83,35%, número de iodo de 301,02 mg $I_2 \cdot g^{-1}$ e S_{BET} de 311,11 $m^2 \cdot g^{-1}$. Esses resultados sustentam que a combinação de mistura controlada de lodos e ativação alcalina pode promover desenvolvimento textural suficiente para aplicações ambientais, mantendo rendimento elevado, o que é particularmente relevante quando se pretende escalonar a rota em ambiente industrial.

As caracterizações físico-químicas, estruturais, morfológicas e texturais confirmaram que as condições de ativação influenciaram de forma decisiva a organização da superfície, o desenvolvimento de poros e a composição mineral do material final. Em conjunto, esses resultados sustentam a interpretação de que o desempenho adsortivo observado não depende apenas da área superficial específica, mas também da interação entre composição do precursor, fração mineral, acessibilidade de poros e química de superfície.

Nos ensaios com efluente bruto de fábrica de polpa celulósica, o desempenho do carvão ativado deve ser interpretado em função da complexidade da matriz avaliada, uma vez que o efluente foi coletado no decantador primário da estação de tratamento, portanto antes da etapa biológica principal. Nessa condição, o carvão ativado otimizado LPLS-08 demonstrou elevada eficiência para remoção de cor, alcançando valores superiores a 90% na maior dosagem testada em meio ácido, o que evidencia

seu potencial de aplicação como etapa de polimento para abatimento de frações cromóforas associadas a compostos aromáticos e derivados de lignina. Em contraste, a remoção de DQO foi apenas moderada, mesmo com o aumento da dosagem, indicando que, em matriz real bruta, a adsorção por carvão ativado apresenta maior seletividade para os constituintes responsáveis pela cor do que para a carga orgânica total. Ainda assim, mesmo nesse cenário mais severo, a amostra LPLS-08 apresentou desempenho superior ao carvão ativado comercial em ensaios físico-químicos com efluente bruto semelhante, tanto para cor quanto para DQO, o que reforça a competitividade técnica do material desenvolvido nesta tese. Assim, os resultados sustentam que o adsorvente obtido a partir da mistura de lodos possui maior potencial de aplicação como etapa complementar de polimento, preferencialmente após o tratamento secundário ou em integração com reator aerado biológico, biorreator com membranas (BRM) ou processos com membranas, quando se busca refino adicional da qualidade do efluente.

A modelagem de equilíbrio mostrou que o melhor ajuste estatístico não coincidiu, necessariamente, com o modelo final mais adequado. Embora Redlich-Peterson tenha apresentado os melhores indicadores numéricos para cor e DQO, sua inviabilidade paramétrica impediu sua adoção conclusiva. Para a cor, Freundlich e Temkin forneceram interpretações mais consistentes, enquanto, para a DQO, Temkin se destacou como o modelo mais defensável por aliar significância estatística, estabilidade paramétrica e coerência físico-química.

Em conclusão, os achados confirmam o potencial do carvão ativado derivado de lodos de polpa celulósica como alternativa de valorização de resíduos com aplicação ambiental, com maior efetividade para controle de cor e limitações para abatimento global de DQO quando aplicado diretamente em efluentes brutos.

8 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- **Escalonamento e validação em regime contínuo:** avaliar desempenho em colunas de leito fixo (curvas de ruptura), incluindo diferentes vazões, tempos de contato e granulometrias.
- **Estudos comparativos:** realizar ensaios comparativos com efluente coletado após o decantador secundário ou após o tratamento biológico completo de modo a avaliar o desempenho do carvão ativado LPLS-08 em condições mais representativas da sua aplicação como etapa de polimento ou tratamento terciário, na qual a substância residual é predominantemente composta por compostos recalcitrantes.
- **Integração de processos:** testar configurações híbridas (reator aerado com carvão ativado em lodos ativados; associação com biorreator por membranas ou após outros processos de separação por membranas; coagulação/flotação ou adsorção como pós-tratamento de etapa biológica/oxidativa) visando aumentar remoção global da carga orgânica residual composta por frações recalcitrantes e compostos de difícil biodegradação, sem perder eficiência de remoção de cor.
- **Regeneração e reuso**: estudar rotas de regeneração térmica e/ou química e o número de ciclos viáveis, quantificando perda de capacidade e impactos na estrutura porosa e na química superficial.
- **Testes ecotoxicológicos:** conduzir testes ecotoxicológicos com o efluente da fábrica de polpa celulósica antes e após a adsorção (simulando um tratamento terciário), de forma a verificar se a adsorção promove redução efetiva da toxicidade do efluente e para identificar eventual lixiviação de compostos do próprio adsorvente, contribuindo para a avaliação de segurança ambiental da rota proposta.
- **Robustez frente à variabilidade do efluente:** repetir ensaios com efluentes de diferentes períodos operacionais (sazonalidade, variação de madeira, mudanças de branqueamento/recirculação) para estimar variância real de desempenho e definir faixas seguras de dosagem.
- **Caracterização dirigida ao mecanismo:** aprofundar a identificação das frações orgânicas preferencialmente removidas (cromóforos, derivados de

lignina, compostos fenólicos, frações coloidais) e correlacioná-las com as propriedades texturais e químicas do carvão ativado (distribuição de micro e mesoporos, grupos funcionais de superfície), de modo a orientar projetos de ativação voltados à maximização da remoção de cor.

- **Otimização orientada por aplicação:** explorar novas faixas de severidade de ativação e rotas combinadas (ativação alcalina + vapor/CO_2) com o objetivo explícito de ampliar mesoporosidade e melhorar adsorção de matéria orgânica de maior massa molar.
- **Avaliação técnico-econômica e ambiental:** consolidar estimativas de custo do adsorvente (incluindo consumo de NaOH, energia térmica e água de lavagem), comparar com carvões comerciais e conduzir análise de ciclo de vida e/ou balanço de carbono para suporte à tomada de decisão industrial.

9 REFERÊNCIAS

ABD EL-HAMID, Hazem T.; ALPROL, Ahmed E.; HAFIZ, Mohammed A. The efficiency of adsorption modelling and Plackett-Burman design for remediation of crystal violet by Sargassum latifolium. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, *[S. l.]*, v. 44, p. 102459, 2022. DOI: 10.1016/j.bcab.2022.102459. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1878818122001864. Acesso em: 19 maio. 2025.

ABDULLAH, Rosazlin; ISHAK, Che; KADIR, Wan; BAKAR, Rosenani. Characterization and Feasibility Assessment of Recycled Paper Mill Sludges for Land Application in Relation to the Environment. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, *[S. l.]*, v. 12, n. 8, p. 9314–9329, 2015. DOI: 10.3390/ijerph120809314. Disponível em: http://www.mdpi.com/1660-4601/12/8/9314. Acesso em: 22 abr. 2023.

ABDULSALAM, Jibril; OTUN, Kabir; GARDEE, Nasreen; PATEL, Bilal; LESWIFI, Taile; MATHE, Mahlanyane Kenneth. Activated Biocarbon from Paper Mill Sludge as Electrode Material for Supercapacitors: Comparative Performance Evaluation in Two Aqueous Electrolytes. **ACS Omega**, *[S. l.]*, v. 8, n. 6, p. 5285–5299, 2023. DOI: 10.1021/acsomega.2c05887. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsomega.2c05887. Acesso em: 16 mar. 2023.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 12073:1991 / Carvão ativado pulverizado - Determinação do número de iodo.** Rio de Janeiro, Brazil, 1991.

ADEKIYA, Aruna Olasekan; ADEBIYI, Ojo Vincent; IBABA, Ayibanoa Lekoo; AREMU, Charity; AJIBADE, Razaq Ola. Effects of wood biochar and potassium fertilizer on soil properties, growth and yield of sweet potato (Ipomea batata). **Heliyon**, *[S. l.]*, v. 8, n. 11, p. e11728, 2022. DOI: 10.1016/j.heliyon.2022.e11728. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S240584402203016X. Acesso em: 4 jul. 2024.

ADESIDA, Adekolapo A.; CARRIER, Andrew; ADAMS, Michelle; WALKER, Tony R.; OAKES, Ken; NGANOU, Collins; EHSAN, Muhammad Fahad; ZHANG, Xu. Simultaneous degradation of persistent organic pollutants and heavy metal removal via an electrochemical filtration system: A case study on a pulp mill wastewater effluent. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, *[S. l.]*, v. 6, p. 100258, 2022. DOI: 10.1016/j.cscee.2022.100258. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2666016422000809. Acesso em: 19 jun. 2024.

ADHIKARI, Sushil; NAM, Hyungseok; CHAKRABORTY, Jyoti P. Conversion of Solid Wastes to Fuels and Chemicals Through Pyrolysis. *In*: **Waste Biorefinery**. [s.l.] : Elsevier, 2018. p. 239–263. DOI: 10.1016/B978-0-444-63992-9.00008-2. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780444639929000082?via%3Dihub. Acesso em: 18 out. 2025.

ADU, Cynthia; BERGLUND, Linn; OKSMAN, Kristiina; EICHHORN, Stephen J.; JOLLY, Mark; ZHU, Chenchen. Properties of cellulose nanofibre networks prepared from never-dried and dried paper mill sludge. **Journal of Cleaner Production**, *[S. l.]*, v. 197, p. 765–771, 2018. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.06.263. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S095965261831922X. Acesso em: 25 maio. 2024.

AGARWAL, Somya; SINGH, Ajit Pratap; MATHUR, Sudheer. Removal of COD and color from textile industrial wastewater using wheat straw activated carbon: an application of response surface and artificial neural network modeling. **Environmental Science and Pollution Research**, *[S. l.]*, v. 30, n. 14, p. 41073–41094, 2023. DOI: 10.1007/s11356-022-25066-2. Disponível em: https://link.springer.com/10.1007/s11356-022-25066-2. Acesso em: 4 mar. 2026.

AHMAD, Anees; KHAN, Nawaz; GIRI, Balendu Shekher; CHOWDHARY, Pankaj; CHATURVEDI, Preeti. Removal of methylene blue dye using rice husk, cow dung and sludge biochar: Characterization, application, and kinetic studies. **Bioresource Technology**, *[S. l.]*, v. 306, p. 123202, 2020. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.123202. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852420304739. Acesso em: 23 jun. 2025.

AKHTAR, Ali; SARMAH, Ajit K. Novel biochar-concrete composites: Manufacturing, characterization and evaluation of the mechanical properties. **Science of The Total Environment**, *[S. l.]*, v. 616–617, p. 408–416, 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.10.319. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969717330371. Acesso em: 10 maio. 2023.

AL-GHOUTI, Mohammad A.; DA'ANA, Dana A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, *[S. l.]*, v. 393, p. 122383, 2020. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122383. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030438942030371X. Acesso em: 25 fev. 2026.

AL-MALIKY, Ebtehal A.; GZAR, Hatem A.; AL-AZAWY, Mohammed G. Determination of Point of Zero Charge (PZC) of Concrete Particles Adsorbents. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, *[S. l.]*, v. 1184, n. 1, p. 012004, 2021. DOI: 10.1088/1757-899X/1184/1/012004. Disponível em: https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/1184/1/012004. Acesso em: 12 mar. 2026.

AL-RUMAIHI, Aisha; SHAHBAZ, Muhammad; MCKAY, Gordon; MACKEY, Hamish; AL-ANSARI, Tareq. A review of pyrolysis technologies and feedstock: A blending approach for plastic and biomass towards optimum biochar yield. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, *[S. l.]*, v. 167, p. 112715, 2022. DOI: 10.1016/j.rser.2022.112715. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032122006049. Acesso em: 19 out. 2025.

ALJUBIRI, Salha M.; YOUNES, Ayman A. O.; ALOSAIMI, Eid H.; ABDEL DAIEM, Mahmoud M.; ABDEL-SALAM, Enas T.; EL-SHWINIY, Walaa H. Recycling of Sewage Sludge: Synthesis and Application of Sludge-Based Activated Carbon in the Efficient Removal of Cadmium (II) and Lead (II) from Wastewater. **International Journal of Molecular Sciences**, *[S. l.]*, v. 25, n. 18, p. 9866, 2024. DOI: 10.3390/ijms25189866. Disponível em: https://www.mdpi.com/1422-0067/25/18/9866/htm. Acesso em: 10 jun. 2025.

ALKASRAWI, Malek; AL-OTHMAN, Amani; TAWALBEH, Muhammad; DONCAN, Shona; GURRAM, Raghu; SINGSAAS, Eric; ALMOMANI, Fares; AL-ASHEH, Sameer. A novel technique of paper mill sludge conversion to bioethanol toward sustainable energy production: Effect of fiber recovery on the saccharification hydrolysis and fermentation. **Energy**, *[S. l.]*, v. 223, p. 120018, 2021. DOI: 10.1016/j.energy.2021.120018. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S036054422100267X. Acesso em: 5 maio. 2024.

ALMAHBASHI, Najib Mohammed Yahya; KUTTY, Shamsul Rahman Mohamed; AYOUB, Muhammad; NOOR, Azmatullah; SALIHI, Ibrahim Umar; AL-NINI, Ahmed; JAGABA, Ahmad Hussaini; ALDHAWI, Baker N. S.; GHALEB, Aiban Abdulhakim Saeed. Optimization of Preparation Conditions of Sewage sludge based Activated Carbon. **Ain Shams Engineering Journal**, *[S. l.]*, v. 12, n. 2, p. 1175–1182, 2021. DOI: 10.1016/j.asej.2020.07.026. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2090447920301945. Acesso em: 10 jun. 2025.

ÁLVAREZ, Ana; PIZARRO, Consuelo; GARCÍA, Roberto; BUENO, Julio L.; LAVÍN, Antonio Gutiérrez. Determination of kinetic parameters for biomass combustion. **Bioresource Technology**, *[S. l.]*, v. 216, p. 36–43, 2016. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.05.039. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852416306794#t0015. Acesso em: 27 maio. 2025.

ALVES, Filipe dos Santos; CONDEZO CASTRO, Tatiana Aurora; GONÇALVES, Lindomar Matias; PEDROZA, Marcelo Mendes; COUTINHO DE PAULA, Eduardo; CARDOSO, Marcelo. Characterization of sludge from a cellulose pulp mill for its potential biovalorization. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, *[S. l.]*, v. 40, n. 1, p. 203–218, 2025. DOI: 10.1515/npprj-2024-0059. Disponível em: https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/npprj-2024-0059/html. Acesso em: 19 maio. 2025.

AMÂNDIO, Mariana S. T.; PEREIRA, Joana M.; ROCHA, Jorge M. S.; SERAFIM, Luísa S.; XAVIER, Ana M. R. B. Getting Value from Pulp and Paper Industry Wastes: On the Way to Sustainability and Circular Economy. **Energies**, *[S. l.]*, v. 15, n. 11, p. 4105, 2022. DOI: 10.3390/en15114105. Disponível em: https://www.mdpi.com/1996-1073/15/11/4105/htm. Acesso em: 17 set. 2025.

AMARAL, Míriam Cristina Santos; ANDRADE, Laura Hamdan De; LANGE, Liséte Celina; BORGES, Cristiano Piaseck. Evaluation of the biotreatability of bleachpulp mill

effluent by aerobic and anaerobic process. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, *[S. l.]*, v. 18, n. 3, p. 253–262, 2013. DOI: 10.1590/S1413-41522013000300008. Disponível em: https://www.scielo.br/j/esa/a/4GC8GzRQwwCxJj6RgPRHGvD/?lang=pt. Acesso em: 29 set. 2025.

AMDOUN, Ryad; KHELIFI, Lakhdar; KHELIFI-SLAOUI, Majda; AMROUNE, Samia; ASCH, Mark; ASSAF-DUCROCQ, Corinne; GONTIER, Eric. The Desirability Optimization Methodology; a Tool to Predict Two Antagonist Responses in Biotechnological Systems: Case of Biomass Growth and Hyoscyamine Content in Elicited Datura starmonium Hairy Roots. **Iranian Journal of Biotechnology**, *[S. l.]*, v. 16, n. 1, p. 11–19, 2018. DOI: 10.21859/ijb.1339. Disponível em: http://www.ijbiotech.com/article_58479.html. Acesso em: 21 fev. 2026.

ANDREOLI, Cleverson V.; VON SPERLING, Marcos; FERNANDES, Fernando. **Sludge Treatment and Disposal**. 2. ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2015. v. 6 DOI: 10.2166/9781780402130. Disponível em: https://iwaponline.com/ebooks/book/1/. Acesso em: 28 jan. 2023.

ANIAGOR, Chukwunonso O.; ELSHKANKERY, M.; FLETCHER, A. J.; MORSY, Osama M.; ABDEL-HALIM, E. S.; HASHEM, A. Equilibrium and Kinetic Modelling of Aqueous Cadmium Ion and Activated Carbon Adsorption System. **Water Conservation Science and Engineering**, *[S. l.]*, v. 6, n. 2, p. 95–104, 2021. DOI: 10.1007/s41101-021-00107-y. Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1007/s41101-021-00107-y. Acesso em: 19 nov. 2023.

ANTONY, Jiju. Screening designs. *In*: **Design of Experiments for Engineers and Scientists**. [s.l.] : Elsevier, 2023. p. 51–63. DOI: 10.1016/B978-0-443-15173-6.00013-5. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780443151736000135. Acesso em: 19 maio. 2025.

ANUPAM, Kumar; DIXIT, Dr. A. K.; ANSHU; ANAND, Swati; DAS, Shrutikona; GUPTA, M. K. Alternate Energy Generating Opportunities in Pulp and Paper Mills. **Indian Pulp & Paper Technical Association**, *[S. l.]*, v. 34, n. 3, p. 44–49, 2022. Disponível em: https://ippta.co/wp-content/uploads/2022/11/44-49.pdf.

ANUWAR, Nur Afiqah; KHAMARUDDIN, Putri Faizura Megat. Optimization of Chemical Activation Conditions for Activated Carbon From Coconut Shell Using Response Surface Methodology (RSM) and Its Ability to Adsorb CO 2. **Proceedings of the Third International Conference on Separation Technology 2020 (ICoST 2020)**, Paris, France, p. 234–248, 2020. DOI: 10.2991/aer.k.201229.032. Disponível em: https://www.atlantis-press.com/article/125950005. Acesso em: 15 set. 2023.

APHA, American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. *In*: EATON, Andrew D.; FRANSON, M. A. H. (org.). 21th. ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2005. p. 1288.

APHA, Association American Public Health; RICE, E.; BAIRD, R.; EATON, A.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater ed-23rd. Washington DC: American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) and Water Environment Federation (WEF). [s.l.] : American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2017.

ASHRAFI, Omid; YERUSHALMI, Laleh; HAGHIGHAT, Fariborz. Wastewater treatment in the pulp-and-paper industry: A review of treatment processes and the associated greenhouse gas emission. **Journal of Environmental Management**, *[S. l.]*, v. 158, p. 146–157, 2015. DOI: 10.1016/j.jenvman.2015.05.010. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479715300621. Acesso em: 17 nov. 2022.

AYAWEI, Nimibofa; EBELEGI, Augustus Newton; WANKASI, Donbebe. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. **Journal of Chemistry**, *[S. l.]*, v. 2017, n. 1, p. 3039817, 2017. DOI: 10.1155/2017/3039817. Disponível em: /doi/pdf/10.1155/2017/3039817. Acesso em: 11 mar. 2026.

BACCILE, Niki; WEBER, Jens; FALCO, Camillo; TITIRICI, Maria-Magdalena. Characterization of Hydrothermal Carbonization Materials. *In*: **Sustainable Carbon Materials from Hydrothermal Processes**. Chichester, West Sussex: Wiley, 2013. p. 151–211. DOI: 10.1002/9781118622179.ch6. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781118622179.ch6. Acesso em: 21 abr. 2024.

BAJPAI, Pratima. **Green Chemistry and Sustainability in Pulp and Paper Industry**. Cham: Springer International Publishing, 2015. a. DOI: 10.1007/978-3-319-18744-0. Disponível em: https://link.springer.com/10.1007/978-3-319-18744-0. Acesso em: 22 set. 2025.

BAJPAI, Pratima. **Management of Pulp and Paper Mill Waste**. Cham: Springer International Publishing, 2015. b. DOI: 10.1007/978-3-319-11788-1. Disponível em: https://link.springer.com/10.1007/978-3-319-11788-1. Acesso em: 1 maio. 2023.

BAJPAI, Pratima. **Biotechnology for Pulp and Paper Processing**. 2. ed. Singapore: Springer Singapore, 2018. DOI: 10.1007/978-981-10-7853-8. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/978-981-10-7853-8. Acesso em: 15 set. 2023.

BANERJEE, Tanumoy; BRAVO, Julio; ROMERO, Carlos E.; LOWE, Tom; DRISCOLL, Greg; KREGLOW, Boyd; SCHOBERT, Harold; YAO, Zheng. Process design and techno-economic analysis of activated carbon derived from anthracite coal. **Journal of Environmental Management**, *[S. l.]*, v. 355, p. 120525, 2024. DOI: 10.1016/j.jenvman.2024.120525. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479724005115. Acesso em: 20 ago. 2025.

BARR, Meredith Rose; VOLPE, Roberto; KANDIYOTI, Rafael. Influence of Reactor Design on Product Distributions from Biomass Pyrolysis. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, *[S. l.]*, v. 7, n. 16, p. 13734–13745, 2019. DOI:

10.1021/acssuschemeng.9b01368. Disponível em: /doi/pdf/10.1021/acssuschemeng.9b01368?ref=article_openPDF. Acesso em: 19 out. 2025.

BEGUM, Most. Hosney Ara; RAHMAN, A. S. M. A.; MOLLA, Mohammad Robel; RAHMAN, Mohammad Atiqur. Preparation and characterization of activated carbon from paper mill sludge by chemical activation: a waste management approach. **International Journal of Environmental Science and Technology**, *[S. l.]*, v. 20, n. 3, p. 2757–2770, 2023. DOI: 10.1007/s13762-022-04169-w. Disponível em: https://link.springer.com/10.1007/s13762-022-04169-w. Acesso em: 22 mar. 2023.

BENDER, Ana Flávia; SOUZA, Jeanette Beber De; VIDAL, Carlos Magno de Sousa. Tecnologias avançadas de tratamento visando à remoção de cor e fenol de efluente de indústria de celulose e papel. **Ciência Florestal**, *[S. l.]*, v. 29, n. 2, p. 571–582, 2019. DOI: 10.5902/1980509832503. Disponível em: https://periodicos.ufsm.br/cienciaflorestal/article/view/32503. Acesso em: 24 ago. 2024.

BIAN, Yongning; YUAN, Qian; ZHU, Guocheng; REN, Bozhi; HURSTHOUSE, Andrew; ZHANG, Peng. Recycling of Waste Sludge: Preparation and Application of Sludge-Based Activated Carbon. **International Journal of Polymer Science**, *[S. l.]*, v. 2018, p. 1–17, 2018. DOI: 10.1155/2018/8320609. Disponível em: https://www.hindawi.com/journals/ijps/2018/8320609/. Acesso em: 20 nov. 2023.

BILIAS, Fotis; KALDERIS, Dimitrios; RICHARDSON, Clive; BARBAYIANNIS, Nikolaos; GASPARATOS, Dionisios. Biochar application as a soil potassium management strategy: A review. **Science of The Total Environment**, *[S. l.]*, v. 858, p. 159782, 2023. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.159782. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969722068826. Acesso em: 4 jul. 2024.

BOKHARY, Alnour; LEITCH, Mathew A.; LIAO, Baoqiang Q. Effect of organic loading rates on the membrane performance of a thermophilic submerged anaerobic membrane bioreactor for primary sludge treatment from a pulp and paper mill. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, *[S. l.]*, v. 10, n. 3, p. 107523, 2022. DOI: 10.1016/j.jece.2022.107523. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343722003967. Acesso em: 14 abr. 2023.

BOLLINGER, Jean-Claude; LIMA, Eder C.; MOUNI, Lotfi; SALVESTRINI, Stefano; TRAN, Hai Nguyen. Molecular properties of methylene blue, a common probe in sorption and degradation studies: a review. **Environmental Chemistry Letters**, *[S. l.]*, v. 23, n. 5, p. 1403–1424, 2025. DOI: 10.1007/s10311-025-01856-1. Disponível em: https://link.springer.com/10.1007/s10311-025-01856-1. Acesso em: 5 abr. 2026.

BONILLA, Sofia; CHOOLAEI, Zahra; MEYER, Torsten; EDWARDS, Elizabeth A.; YAKUNIN, Alexander F.; ALLEN, D. Grant. Evaluating the effect of enzymatic pretreatment on the anaerobic digestibility of pulp and paper biosludge. **Biotechnology Reports**, *[S. l.]*, v. 17, p. 77–85, 2018. DOI:

10.1016/j.btre.2017.12.009. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2215017X17301959. Acesso em: 26 jun. 2023.

BONILLA, Sofia; TRAN, Honghi; ALLEN, D. Gran. Enhancing pulp and paper mill biosludge dewaterability using enzymes. **Water Research**, *[S. l.]*, v. 68, p. 692–700, 2015. DOI: 10.1016/j.watres.2014.10.057. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135414007556. Acesso em: 22 abr. 2023.

BORAAH, Nekita; CHAKMA, Sumedha; KAUSHAL, Priyanka. Attributes of wood biochar as an efficient adsorbent for remediating heavy metals and emerging contaminants from water: A critical review and bibliometric analysis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, *[S. l.]*, v. 10, n. 3, p. 107825, 2022. DOI: 10.1016/j.jece.2022.107825. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343722006984. Acesso em: 12 nov. 2023.

BOSHOFF, Sonja; GOTTUMUKKALA, Lalitha Devi; VAN RENSBURG, Eugéne; GÖRGENS, Johann. Paper sludge (PS) to bioethanol: Evaluation of virgin and recycle mill sludge for low enzyme, high-solids fermentation. **Bioresource Technology**, *[S. l.]*, v. 203, p. 103–111, 2016. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.12.028. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852415016582. Acesso em: 1 maio. 2024.

BRASSARD, Patrick; GODBOUT, Stéphane; RAGHAVAN, Vijaya. Pyrolysis in auger reactors for biochar and bio-oil production: A review. **Biosystems Engineering**, *[S. l.]*, v. 161, p. 80–92, 2017. DOI: 10.1016/j.biosystemseng.2017.06.020. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1537511017302234. Acesso em: 23 maio. 2024.

BRDAR, Mirjana; ŠĆIBAN, Marina; TAKAČI, Aleksandar; DOŠENOVIĆ, Tatjana. Comparison of two and three parameters adsorption isotherm for Cr(VI) onto Kraft lignin. **Chemical Engineering Journal**, *[S. l.]*, v. 183, n. 9, p. 108–111, 2012. DOI: 10.1016/j.cej.2011.12.036. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894711015865. Acesso em: 11 mar. 2026.

BREBU, Mihai; BUTNARU, Elena; STOLERU, Elena; SIM, Siong Fong. Source discrimination by classical characterization methods, FTIR and statistical analysis – a prerequisite for thermochemical conversion of agriculture biomass residues by torrefaction and pyrolysis. **Energy**, *[S. l.]*, v. 334, p. 137637, 2025. DOI: 10.1016/j.energy.2025.137637. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544225032797. Acesso em: 8 abr. 2026.

BURHENNE, Luisa; MESSMER, Jonas; AICHER, Thomas; LABORIE, Marie-Pierre. The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, *[S. l.]*, v. 101, p.

177–184, 2013. DOI: 10.1016/j.jaap.2013.01.012. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237013000168. Acesso em: 26 maio. 2024.

BURNHAM, Alan K.; BRAUN, Robert L. Global Kinetic Analysis of Complex Materials. **Energy & Fuels**, *[S. l.]*, v. 13, n. 1, p. 1–22, 1999. DOI: 10.1021/ef9800765. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef9800765. Acesso em: 24 abr. 2024.

BYAMBA-OCHIR, Narandalai; SHIM, Wang Geun; BALATHANIGAIMANI, M. S.; MOON, Hee. Highly porous activated carbons prepared from carbon rich Mongolian anthracite by direct NaOH activation. **Applied Surface Science**, *[S. l.]*, v. 379, p. 331–337, 2016. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.04.082. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433216308327?via%3Dihub. Acesso em: 22 maio. 2025.

CALISTO, Vânia; FERREIRA, Catarina I. A.; SANTOS, Sérgio M.; GIL, María Victoria; OTERO, Marta; ESTEVES, Valdemar I. Production of adsorbents by pyrolysis of paper mill sludge and application on the removal of citalopram from water. **Bioresource Technology**, *[S. l.]*, v. 166, p. 335–344, 2014. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.05.047. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852414007068. Acesso em: 24 abr. 2023.

CARDOSO, Carlos Magno Marques; ZAVARIZE, Danilo Gualberto; LAGO, Paulo de Assis; PEDROZA, Marcelo Mendes; BRUM, Sarah Silva; MENDONÇA, Andressa Regina Vasques. Evaluating adsorbent properties of drinking water treatment plant sludge-based carbons activated by K2CO3/CH3COOH: a low-cost material for metal ion remediation. **SN Applied Sciences**, *[S. l.]*, v. 1, n. 7, p. 686, 2019. DOI: 10.1007/s42452-019-0709-8. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/s42452-019-0709-8. Acesso em: 20 nov. 2023.

CASCO, Mirian Elizabeth; MORENO, Valentín; DUARTE, Martín; SAPAG, Karim; CUÑA, Andrés. Valorization of Primary Sludge and Biosludge from the Pulp Mill Industry in Uruguay Through Hydrothermal Carbonization. **Waste and Biomass Valorization**, *[S. l.]*, v. 14, n. 11, p. 3893–3907, 2023. DOI: 10.1007/s12649-023-02105-8. Disponível em: https://link.springer.com/10.1007/s12649-023-02105-8. Acesso em: 22 abr. 2023.

CASTRO, José Adilson De; ARAÚJO, Giselle De Mattos; DA MOTA, Izabel de Oliveira; SASAKI, Yasushi; YAGI, Jun-ichiro. Analysis of the combined injection of pulverized coal and charcoal into large blast furnaces. **Journal of Materials Research and Technology**, *[S. l.]*, v. 2, n. 4, p. 308–314, 2013. DOI: 10.1016/j.jmrt.2013.06.003. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2238785413000859. Acesso em: 21 fev. 2026.

CAZETTA, André L.; VARGAS, Alexandro M. M.; NOGAMI, Eurica M.; KUNITA, Marcos H.; GUILHERME, Marcos R.; MARTINS, Alessandro C.; SILVA, Tais L.; MORAES, Juliana C. G.; ALMEIDA, Vitor C. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. **Chemical Engineering Journal**, *[S. l.]*, v. 174, n. 1, p. 117–125,

2011. DOI: 10.1016/j.cej.2011.08.058. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894711010163. Acesso em: 22 maio. 2025.

CEPI, Confederation of European Paper Industries. **Key statistics 2024–European Pulp and Paper Industry**. Bruxelas: CEPI, 2024. Disponível em: https://www.cepi.org/wp-content/uploads/2025/07/Cepi-2024-Key-Statistics.pdf. Acesso em: 17 set. 2025.

CEYLAN, Selim; TOPÇU, Yıldıray. Pyrolysis kinetics of hazelnut husk using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, *[S. l.]*, v. 156, p. 182–188, 2014. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.01.040. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852414000650. Acesso em: 24 abr. 2024.

CHANDRA, Ram; SINGH, Rachna. Decolourisation and detoxification of rayon grade pulp paper mill effluent by mixed bacterial culture isolated from pulp paper mill effluent polluted site. **Biochemical Engineering Journal**, *[S. l.]*, v. 61, p. 49–58, 2012. DOI: 10.1016/j.bej.2011.12.004. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369703X1100324X. Acesso em: 22 set. 2025.

CHAUKURA, Nhamo; MURIMBA, Edna C.; GWENZI, Willis. Sorptive removal of methylene blue from simulated wastewater using biochars derived from pulp and paper sludge. **Environmental Technology & Innovation**, *[S. l.]*, v. 8, p. 132–140, 2017. DOI: 10.1016/j.eti.2017.06.004. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S235218641730010X. Acesso em: 23 jun. 2025.

CHEN, Dengyu; CEN, Kehui; ZHUANG, Xiaozhuang; GAN, Ziyu; ZHOU, Jianbin; ZHANG, Yimeng; ZHANG, Hong. Insight into biomass pyrolysis mechanism based on cellulose, hemicellulose, and lignin: Evolution of volatiles and kinetics, elucidation of reaction pathways, and characterization of gas, biochar and bio-oil. **Combustion and Flame**, *[S. l.]*, v. 242, p. 112142, 2022. DOI: 10.1016/j.combustflame.2022.112142. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010218022001596. Acesso em: 26 maio. 2024.

CHEN, Wei-Hsin; FONG ENG, Chun; LIN, Yu-Ying; BACH, Quang-Vu; ASHOKKUMAR, Veeramuthu; SHOW, Pau-Loke. Two-step thermodegradation kinetics of cellulose, hemicelluloses, and lignin under isothermal torrefaction analyzed by particle swarm optimization. **Energy Conversion and Management**, *[S. l.]*, v. 238, p. 114116, 2021. DOI: 10.1016/j.enconman.2021.114116. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890421002922. Acesso em: 22 mar. 2024.

CHENG, Chilun-L.; SHALABH; GARG, Gaurav. Coefficient of determination for multiple measurement error models. **Journal of Multivariate Analysis**, *[S. l.]*, v. 126, n. 1, p. 137–152, 2014. DOI: 10.1016/j.jmva.2014.01.006. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0047259X14000141. Acesso em: 22 fev.

2026.

CHIQUITO, Juana Díaz de León; GÓMEZ, Rigoberto Tovar; VIRGEN, Ma Del Rosario Moreno; VALLE, Carlos Javier Durán; CRUZ, María Ana Pérez. Removal of COD and color from textile industrial effluents using different carbonaceous materials modified with acids, salts, and hydrogen peroxide. **Desalination and Water Treatment**, *[S. l.]*, v. 184, n. 5, p. 1–14, 2020. DOI: 10.5004/dwt.2020.25334. Disponível em: https://doi.org/10.1080/10934521003595803. Acesso em: 4 mar. 2026.

CHONG, Kai Yin; CHIA, Chin Hua; ZAKARIA, Sarani; SAJAB, Mohd Shaiful. Vaterite calcium carbonate for the adsorption of Congo red from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, *[S. l.]*, v. 2, n. 4, p. 2156–2161, 2014. DOI: 10.1016/j.jece.2014.09.017. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343714002115. Acesso em: 24 maio. 2024.

CHOUDHARY, Manish; KUMAR JAIN, Sandesh; SINGH, Dhananjay; SRIVASTAVA, Keerti; PATEL, Anil K.; MAHLKNECHT, Jürgen; SHEKHER GIRI, Balendu; KUMAR, Manish. Determination of thermal degradation behavior and kinetics parameters of chemically modified sun hemp biomass. **Bioresource Technology**, *[S. l.]*, v. 380, p. 129065, 2023. DOI: 10.1016/j.biortech.2023.129065. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852423004911. Acesso em: 27 maio. 2025.

CHU, Khim Hoong; HASHIM, Mohd Ali; ZAWAWI, Mohd Hafiz; BOLLINGER, Jean-Claude. The Weber–Morris model in water contaminant adsorption: Shattering long-standing misconceptions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, *[S. l.]*, v. 13, n. 4, p. 117266, 2025. DOI: 10.1016/j.jece.2025.117266. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343725019621. Acesso em: 13 mar. 2026.

COIMBRA, Ricardo N.; CALISTO, Vânia; FERREIRA, Catarina I. A.; ESTEVES, Valdemar Inocêncio; OTERO, Marta. Removal of pharmaceuticals from municipal wastewater by adsorption onto pyrolyzed pulp mill sludge. **Arabian Journal of Chemistry**, *[S. l.]*, v. 12, n. 8, p. 3611–3620, 2019. DOI: 10.1016/j.arabjc.2015.12.001. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1878535215003299. Acesso em: 26 mar. 2024.

COIMBRA, Ricardo N.; PANIAGUA, Sergio; ESCAPA, Carla; CALVO, Luis F.; OTERO, Marta. Combustion of primary and secondary pulp mill sludge and their respective blends with coal: A thermogravimetric assessment. **Renewable Energy**, *[S. l.]*, v. 83, p. 1050–1058, 2015. DOI: 10.1016/j.renene.2015.05.046. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960148115300094. Acesso em: 12 nov. 2023.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA n^0 430 de 2011**. Brasília, DF, Brasil, 2011. Disponível em: https://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=627. Acesso em: 30 jan. 2026.

CONDEZO, Tatiana Aurora Castro; CARDOSO, Marcelo; PASSOS REZENDE, Ana Augusta; OLIVEIRA CARNEIRO, Angélica De Cássia; QUARTAROLI, Larissa; MUDADU SILVA, Cláudio. Possible alternatives for using kraft lignin as activated carbon in pulp mills – a review. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, *[S. l.]*, v. 38, n. 2, p. 209–228, 2023. DOI: 10.1515/npprj-2022-0099. Disponível em: https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/npprj-2022-0099/html. Acesso em: 20 nov. 2023.

COPAM, Conselho Estadual de Política Ambiental; CERH-MG, Conselho Estadual de Recursos Hídricos de Minas Gerais. **Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 08 de 2022**. Belo Horizonte, Diário do Executivo - Minas Gerais, , 2022. Disponível em: http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=56521. Acesso em: 30 jan. 2026.

CORDERO, Tomás K. R.; MARQUEZ, Francisco Montesino; RODRIGUEZ-MIRASOL, José; RODRIGUEZ, Juan J. Predicting heating values of lignocellulosics and carbonaceous materials from proximate analysis. **Fuel**, *[S. l.]*, v. 80, n. 11, p. 1567–1571, 2001. DOI: 10.1016/S0016-2361(01)00034-5. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236101000345. Acesso em: 6 jun. 2024.

CORREA-OCHOA, Mauricio A.; BEDOYA, Roxana; GÓMEZ, Luisa M.; AGUIAR, David; PALACIO-TOBÓN, Carlos A.; COLORADO, Henry A. A Review on the Characterization and Measurement of the Carbonaceous Fraction of Particulate Matter. **Sustainability**, *[S. l.]*, v. 15, n. 11, p. 8717, 2023. DOI: 10.3390/su15118717. Disponível em: https://www.mdpi.com/2071-1050/15/11/8717. Acesso em: 24 fev. 2026.

CZERWIŃSKA, Klaudia; ŚLIZ, Maciej; WILK, Małgorzata. Hydrothermal carbonization process: Fundamentals, main parameter characteristics and possible applications including an effective method of SARS-CoV-2 mitigation in sewage sludge. A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, *[S. l.]*, v. 154, p. 111873, 2022. DOI: 10.1016/j.rser.2021.111873. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032121011400?via%3Dihub. Acesso em: 20 out. 2025.

DANAT, Bitrus Tanko; WUANA, Raymond Ahulle; CHAHUL, Habibat Faith; IORUNGWA, Moses Saviour. Review of adsorption isotherms models. **Applied Water Science**, *[S. l.]*, v. 16, n. 3, p. 72, 2026. DOI: 10.1007/s13201-025-02682-0. Disponível em: https://link.springer.com/10.1007/s13201-025-02682-0. Acesso em: 13 mar. 2026.

DANIEL, Likius Shipwiisho; RAHMAN, Ateeq; HAMUSHEMBE, Mirjam Ndakola; KAPOLO, Paulus; UAHENGO, Veikko; JONNALAGADDA, Sreekantha Babu. The production of activated carbon from Acacia erioloba seedpods via phosphoric acid activation method for the removal of methylene blue from water. **Bioresource Technology Reports**, *[S. l.]*, v. 23, p. 101568, 2023. DOI: 10.1016/j.biteb.2023.101568. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2589014X23002396. Acesso em: 31 out.

2023.

DANSO-BOATENG, Eric; FITZSIMMONS, Melissa; ROSS, Andrew B.; MARINER, Ted. Response Surface Modelling of Methylene Blue Adsorption onto Seaweed, Coconut Shell and Oak Wood Hydrochars. **Water**, *[S. l.]*, v. 15, n. 5, p. 977, 2023. DOI: 10.3390/w15050977. Disponível em: https://www.mdpi.com/2073-4441/15/5/977. Acesso em: 23 jun. 2025.

DAS, Oisik; BABU, Karthik; SHANMUGAM, Vigneshwaran; SYKAM, Kesavarao; TEBYETEKERWA, Mike; NEISIANY, Rasoul Esmaeely; FÖRSTH, Michael; SAS, Gabriel; GONZALEZ-LIBREROS, Jaime; CAPEZZA, Antonio J.; HEDENQVIST, Mikael S.; BERTO, Filippo; RAMAKRISHNA, Seeram. Natural and industrial wastes for sustainable and renewable polymer composites. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, *[S. l.]*, v. 158, p. 112054, 2022. DOI: 10.1016/j.rser.2021.112054. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032121013162. Acesso em: 11 maio. 2023.

DEL'ANTONIO, Nelson Rubens Nascimento; AMARAL, João Pedro; SILVA, Cláudio Mudadu. Effect of adding powdered activated carbon in sequencing batch activated sludge reactors for treating pulp mill effluents. **International Journal of Environmental Science and Technology**, *[S. l.]*, v. 22, n. 14, p. 13689–13702, 2025. a. DOI: 10.1007/s13762-025-06495-1. Disponível em: https://link.springer.com/10.1007/s13762-025-06495-1. Acesso em: 15 out. 2025.

DEL'ANTONIO, Nelson Rubens Nascimento; SILVA, Cláudio Mudadu; DE OLIVEIRA, Kátia Dionísio; NASCIMENTO, Bernardo Albuquerque; FONSECA DO AMARAL, João Pedro. Evaluation of the potential use of powdered activated carbon in the treatment of effluents from bleached kraft pulp mills. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, *[S. l.]*, v. 40, n. 1, p. 235–247, 2025. b. DOI: 10.1515/npprj-2024-0051. Disponível em: https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/npprj-2024-0051/html. Acesso em: 15 out. 2025.

DELLE SITE, Alessandro. Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent/Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, *[S. l.]*, v. 30, n. 1, p. 187–439, 2001. DOI: 10.1063/1.1347984. Disponível em: https://pubs.aip.org/jpr/article/30/1/187/241910/Factors-Affecting-Sorption-of-Organic-Compounds-in. Acesso em: 5 mar. 2026.

DENG, Xiao; ZHOU, Hang; QU, Xiao-Ning; LONG, Jian; PENG, Pei-Qin; HOU, Hong-Bo; LI, Ke-Lin; ZHANG, Ping; LIAO, Bo-Han. Optimization of Cd(II) removal from aqueous solution with modified corn straw biochar using Plackett–Burman design and response surface methodology. **Desalination and Water Treatment**, *[S. l.]*, v. 70, p. 210–219, 2017. DOI: 10.5004/dwt.2017.20499. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1944398624147224. Acesso em: 9 out. 2024.

DEY, Pinaki; RANGARAJAN, Vivek; NAYAK, Jayato; DAS, Diganta Bhusan; WOOD, Steeve Branden. An improved enzymatic pre-hydrolysis strategy for efficient

bioconversion of industrial pulp and paper sludge waste to bioethanol using a semi-simultaneous saccharification and fermentation process. **Fuel**, *[S. l.]*, v. 294, p. 120581, 2021. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.120581. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236121004579. Acesso em: 15 maio. 2024.

DHYANI, Vaibhav; BHASKAR, Thallada. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, *[S. l.]*, v. 129, p. 695–716, 2018. DOI: 10.1016/j.renene.2017.04.035. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148117303427. Acesso em: 28 maio. 2025.

DI STASI, Christian; GRECO, Gianluca; CANEVESI, Rafael L. S.; IZQUIERDO, M. Teresa; FIERRO, Vanessa; CELZARD, Alain; GONZÁLEZ, Belén; MANYÀ, Joan J. Influence of activation conditions on textural properties and performance of activated biochars for pyrolysis vapors upgrading. **Fuel**, *[S. l.]*, v. 289, n. November 2020, p. 119759, 2021. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.119759. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236120327551. Acesso em: 29 nov. 2022.

DIMBO, Derese; ABEWAA, Mikiyas; ADINO, Eba; MENGISTU, Ashagrie; TAKELE, Temesgen; ORO, Abebe; RANGARAJU, Magesh. Methylene blue adsorption from aqueous solution using activated carbon of spathodea campanulata. **Results in Engineering**, *[S. l.]*, v. 21, p. 101910, 2024. DOI: 10.1016/j.rineng.2024.101910. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2590123024001634. Acesso em: 15 jun. 2025.

DODDAPANENI, Tharaka Rama Krishna C.; KIKAS, Timo. Integrating torrefaction of pulp industry sludge with anaerobic digestion to produce bioenergy and biochemicals: Techno-economic and environmental feasibility analysis. **Chemical Engineering Journal Advances**, *[S. l.]*, v. 14, p. 100463, 2023. DOI: 10.1016/j.ceja.2023.100463. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2666821123000200. Acesso em: 22 mar. 2023.

DU, Haishun; PARIT, Mahesh; WU, Meiyan; CHE, Xinpeng; WANG, Yifan; ZHANG, Miaomiao; WANG, Ruigang; ZHANG, Xinyu; JIANG, Zhihua; LI, Bin. Sustainable valorization of paper mill sludge into cellulose nanofibrils and cellulose nanopaper. **Journal of Hazardous Materials**, *[S. l.]*, v. 400, p. 123106, 2020. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123106. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389420310955. Acesso em: 25 maio. 2024.

EL-AZAZY, Marwa; EL-SHAFIE, Ahmed S.; MORSY, Hagar. Biochar of Spent Coffee Grounds as Per Se and Impregnated with TiO2: Promising Waste-Derived Adsorbents for Balofloxacin. **Molecules**, *[S. l.]*, v. 26, n. 8, p. 2295, 2021. DOI: 10.3390/molecules26082295. Disponível em: https://www.mdpi.com/1420-3049/26/8/2295. Acesso em: 9 out. 2024.

EL GAZAR, Ahmed Mohamed; ABDELWAHAB, Mahmoud M.; HASABALLAH, Mustafa M.; RAMADAN, Dina A. Applied Statistical Modeling Using the Truncated Perk Distribution: Estimation Methods and Multidisciplinary Real-Data Applications. **Axioms**, *[S. l.]*, v. 14, n. 8, p. 627, 2025. DOI: 10.3390/axioms14080627. Disponível em: https://www.mdpi.com/2075-1680/14/8/627. Acesso em: 24 fev. 2026.

ELNAKAR, Haitham; BUCHANAN, Ian D. Pulp and paper mill effluent management. **Water Environment Research**, *[S. l.]*, v. 91, n. 10, p. 1069–1071, 2019. DOI: 10.1002/wer.1179. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/wer.1179. Acesso em: 14 maio. 2023.

ELOVICH, S. Yu; LARIONOV, O. G. Theory of adsorption from nonelectrolyte solutions on solid adsorbents. **Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science**, *[S. l.]*, v. 11, n. 2, p. 191–197, 1962. DOI: 10.1007/BF00908016. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/BF00908016. Acesso em: 13 mar. 2026.

EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. Disponível em: https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/169149/1/Manual-de-metodos-de-analise-de-solo-2-ed-1997.pdf. Acesso em: 23 jul. 2024.

ERNESTO, Vívian Aparecida Ricardo Teixeira; RIBEIRO, Clóvis Augusto; HOJO, Ossamu; FERTONANI, Fernando Luis; CRESPI, Marisa Spirandeli. Thermal characterization of lignocellulosic residue from different sugarcanes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, *[S. l.]*, v. 97, n. 2, p. 653–656, 2009. DOI: 10.1007/s10973-009-0370-3. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/s10973-009-0370-3.

EZEKWE, Ifeanyichukwu Clinton; OTIASAH, Christian Livingstone; RAIMI, Morufu Olalekan; AUSTIN-ASOMEJI, Iyingiala. Hydrocarbon-Based Contaminants in Drinking Water Sources and Shellfish in the Soku Oil and Gas Fields of South-South Nigeria. **Open Journal of Yangtze Oil and Gas**, *[S. l.]*, v. 07, n. 04, p. 213–230, 2022. DOI: 10.4236/ojogas.2022.74012. Disponível em: https://www.scirp.org/journal/doi.aspx?doi=10.4236/ojogas.2022.74012. Acesso em: 23 jul. 2024.

FAN, Wenli; SUN, Guangxi; WANG, Qi; YANG, Fan; GAO, Yingxin; YANG, Min. Identifying the critical activated carbon properties affecting the adsorption of effluent organic matter from bio-treated coking wastewater. **Science of The Total Environment**, *[S. l.]*, v. 871, n. 1, p. 161968, 2023. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.161968. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969723005831. Acesso em: 4 mar. 2026.

FAUBERT, Patrick; BÉLISLE, Catherine Lemay; BERTRAND, Normand; BOUCHARD, Sylvie; CHANTIGNY, Martin H.; PARÉ, Maxime C.; ROCHETTE, Philippe; ZIADI, Noura; VILLENEUVE, Claude. Land application of pulp and paper mill sludge may reduce greenhouse gas emissions compared to landfilling. **Resources,**

Conservation and Recycling, *[S. l.]*, v. 150, p. 104415, 2019. DOI: 10.1016/j.resconrec.2019.104415. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921344919303106. Acesso em: 14 abr. 2023.

FAUBERT, Patrick; LEMAY-BÉLISLE, Catherine; BERTRAND, Normand; BOUCHARD, Sylvie; CHANTIGNY, Martin H.; DUROCHER, Simon; PARÉ, Maxime C.; ROCHETTE, Philippe; TREMBLAY, Pascal; ZIADI, Noura; VILLENEUVE, Claude. Greenhouse gas emissions following land application of pulp and paper mill sludge on a clay loam soil. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, *[S. l.]*, v. 250, p. 102–112, 2017. DOI: 10.1016/j.agee.2017.07.040. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167880917303389. Acesso em: 8 maio. 2023.

FERNANDEZ, Enara; SANTAMARIA, Laura; AMUTIO, Maider; ARTETXE, Maite; ARREGI, Aitor; LOPEZ, Gartzen; BILBAO, Javier; OLAZAR, Martin. Role of temperature in the biomass steam pyrolysis in a conical spouted bed reactor. **Energy**, *[S. l.]*, v. 238, p. 122053, 2022. DOI: 10.1016/j.energy.2021.122053. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036054422102301X#sec2. Acesso em: 19 out. 2025.

FERNÁNDEZ, Yván; MENÉNDEZ, J. Angel. Influence of feed characteristics on the microwave-assisted pyrolysis used to produce syngas from biomass wastes. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, *[S. l.]*, v. 91, n. 2, p. 316–322, 2011. DOI: 10.1016/j.jaap.2011.03.010. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237011000568. Acesso em: 19 out. 2025.

FERRAZ, Fernanda M.; YUAN, Qiuyan. Performance of oat hulls activated carbon for COD and color removal from landfill leachate. **Journal of Water Process Engineering**, *[S. l.]*, v. 33, p. 101040, 2020. DOI: 10.1016/j.jwpe.2019.101040. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214714419311122. Acesso em: 3 nov. 2023.

FERREIRA, Ana M.; QUEIRÓS, Diogo; GAGLIANO, Maria Cristina; SERAFIM, Luísa S.; ROSSETTI, Simona. Polyhydroxyalkanoates-accumulating bacteria isolated from activated sludge acclimatized to hardwood sulphite spent liquor. **Annals of Microbiology**, *[S. l.]*, v. 66, n. 2, p. 833–842, 2016. DOI: 10.1007/s13213-015-1169-z. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/s13213-015-1169-z. Acesso em: 5 abr. 2026.

FIJOŁEK, Lilla; ŚWIETLIK, Joanna; FRANKOWSKI, Marcin. The influence of active carbon contaminants on the ozonation mechanism interpretation. **Scientific Reports**, *[S. l.]*, v. 11, n. 1, p. 9934, 2021. DOI: 10.1038/s41598-021-89510-y. Disponível em: https://www.nature.com/articles/s41598-021-89510-y. Acesso em: 12 mar. 2026.

FIOREZE, Mariele. **Pretreatment of eucalyptus kraft pulp mill waste activated sludge to enhance anaerobic digestion**. 2021. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - MG, Brazil, 2021. DOI: 10.47328/ufvbbt.2022.062. Disponível em:

https://locus.ufv.br//handle/123456789/29863. Acesso em: 8 dez. 2023.

FISCHER, Olivier; LEMAIRE, Romain; BENSAKHRIA, Ammar. Thermogravimetric analysis and kinetic modeling of the pyrolysis of different biomass types by means of model-fitting, model-free and network modeling approaches. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, *[S. l.]*, v. 149, n. 19, p. 10941–10963, 2024. DOI: 10.1007/s10973-023-12868-w. Disponível em: https://link.springer.com/10.1007/s10973-023-12868-w. Acesso em: 27 maio. 2025.

FOMENKO, Elena V.; YUMASHEV, Vladimir V.; KUKHTETSKIY, Sergey V.; ZHIZHAEV, Anatoliy M.; ANSHITS, Alexander G. Scanning Electron Microscopy–Energy-Dispersive X-ray Spectrometry (SEM–EDS) Analysis of PM 1–2 Microspheres Located in Coal Char Particles with Different Morphologies. **Energy & Fuels**, *[S. l.]*, v. 34, n. 7, p. 8848–8856, 2020. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c01345. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.energyfuels.0c01345. Acesso em: 1 mar. 2026.

FREUNDLICH, Herbert. Über die Adsorption in Lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, *[S. l.]*, v. 57U, n. 1, p. 385–470, 1907. DOI: 10.1515/zpch-1907-5723. Disponível em: https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/zpch-1907-5723/html. Acesso em: 29 out. 2022.

FRITZ, W.; SCHLUENDER, E. U. Simultaneous adsorption equilibria of organic solutes in dilute aqueous solutions on activated carbon. **Chemical Engineering Science**, *[S. l.]*, v. 29, n. 5, p. 1279–1282, 1974. DOI: 10.1016/0009-2509(74)80128-4. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0009250974801284. Acesso em: 13 mar. 2026.

GARCIA-NUNEZ, Jesús Alberto; PELAEZ-SAMANIEGO, M. Raul; GARCIA-PEREZ, M. Estrella; FONTS, Isabel; ABREGO, Javier; WESTERHOF, R. J. M.; GARCIA-PEREZ, Manuel. Historical Developments of Pyrolysis Reactors: A Review. **Energy & Fuels**, *[S. l.]*, v. 31, n. 6, p. 5751–5775, 2017. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00641. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.energyfuels.7b00641. Acesso em: 23 maio. 2024.

GAUR, Vivek Kumar; SHARMA, Poonam; SIROHI, Ranjna; AWASTHI, Mukesh Kumar; DUSSAP, Claude-Gilles; PANDEY, Ashok. Assessing the impact of industrial waste on environment and mitigation strategies: A comprehensive review. **Journal of Hazardous Materials**, *[S. l.]*, v. 398, p. 123019, 2020. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123019. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389420310086. Acesso em: 22 set. 2025.

GAYATHIRI, Muniandy; PULINGAM, Thiruchelvi; LEE, K. T.; SUDESH, Kumar. Activated carbon from biomass waste precursors: Factors affecting production and adsorption mechanism. **Chemosphere**, *[S. l.]*, v. 294, p. 133764, 2022. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.133764. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653522002570. Acesso em: 20 nov. 2023.

GE, Lichao; ZHAO, Can; ZUO, Mingjin; TANG, Jie; YE, Wen; WANG, Xuguang; ZHANG, Yuli; XU, Chang. Review on the preparation of high value-added carbon materials from biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, *[S. l.]*, v. 168, n. 22, p. 105747, 2022. DOI: 10.1016/j.jaap.2022.105747. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237022003175. Acesso em: 24 fev. 2026.

GEREMIA, Margherita; MACCHIETTO, Sandro; BEZZO, Fabrizio. A review on model-based design of experiments for parameter precision – Open challenges, trends and future perspectives. **Chemical Engineering Science**, *[S. l.]*, v. 319, n. 1, p. 122347, 2026. DOI: 10.1016/j.ces.2025.122347. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250925011686. Acesso em: 24 fev. 2026.

GHAEDI, Mehrorang; KOKHDAN, Syamak Nasiri. Removal of methylene blue from aqueous solution by wood millet carbon optimization using response surface methodology. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, *[S. l.]*, v. 136, n. PB, p. 141–148, 2015. DOI: 10.1016/j.saa.2014.07.048. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1386142514011299. Acesso em: 17 jun. 2025.

GHANI, Zaidi Ab; YUSOFF, Mohd Suffian; ZAMAN, Nastaein Qamaruz; ZAMRI, Mohd Faiz Muaz Ahmad; ANDAS, Jeyashelly. Optimization of preparation conditions for activated carbon from banana pseudo-stem using response surface methodology on removal of color and COD from landfill leachate. **Waste Management**, *[S. l.]*, v. 62, p. 177–187, 2017. DOI: 10.1016/j.wasman.2017.02.026. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X17301046. Acesso em: 27 mar. 2024.

GOEL, Gaurav; KALAMDHAD, Ajay S. An investigation on use of paper mill sludge in brick manufacturing. **Construction and Building Materials**, *[S. l.]*, v. 148, p. 334–343, 2017. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.05.087. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061817309741. Acesso em: 23 abr. 2023.

GOYCOECHEA, Nicolás; LÓPEZ, Iván; BORZACCONI, Liliana. Optimization of anaerobic digestion and solubilization of biosludges from the kraft cellulose industry using thermal hydrolysis as pretreatment. **Journal of Environmental Management**, *[S. l.]*, v. 344, p. 118504, 2023. DOI: 10.1016/j.jenvman.2023.118504. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479723012926. Acesso em: 11 jan. 2024.

GREENHALF, Charles E.; NOWAKOWSKI, Daniel J.; HARMS, A. B.; TITILOYE, James O.; BRIDGWATER, Anthony V. Sequential pyrolysis of willow SRC at low and high heating rates – Implications for selective pyrolysis. **Fuel**, *[S. l.]*, v. 93, p. 692–702, 2012. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.11.050. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236111007459. Acesso em: 5 dez. 2023.

GÜLEÇ, Fatih; WILLIAMS, Orla; KOSTAS, Emily T.; SAMSON, Abby; STEVENS, Lee A.; LESTER, Edward. A comprehensive comparative study on methylene blue removal from aqueous solution using biochars produced from rapeseed, whitewood, and seaweed via different thermal conversion technologies. **Fuel**, *[S. l.]*, v. 330, p. 125428, 2022. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.125428. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001623612202261X#s0010. Acesso em: 23 jun. 2025.

GUR-REZNIK, Shirra; KATZ, Ilan; DOSORETZ, Carlos G. Removal of dissolved organic matter by granular-activated carbon adsorption as a pretreatment to reverse osmosis of membrane bioreactor effluents. **Water Research**, *[S. l.]*, v. 42, n. 6–7, p. 1595–1605, 2008. DOI: 10.1016/j.watres.2007.10.004. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135407006380. Acesso em: 4 mar. 2026.

GUTIERREZ-MARTINEZ, Joel; MARTINEZ-VARGAS, D. Ricardo; VENCES-ALVAREZ, Esmeralda; ARJONA-JAIME, Paola; LÓPEZ-CÁZARES, María Irene; RIOS-SALDAÑA, Luis E.; ISAACS-PÁEZ, Elizabeth D.; QUIJANO-MEZA, Mercedes; ROCHA-MEDINA, Carmen; RANGEL-MENDEZ, Rene. Point of zero charge, isoelectric point, and potential of zero charge on activated carbons: A comprehensive interpretation about their interrelation. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, *[S. l.]*, v. 40, n. 2, p. 101247, 2026. DOI: 10.1016/j.cossms.2025.101247. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359028625000348. Acesso em: 12 mar. 2026.

HAILE, Adane; GELEBO, Gemeda Gebino; TESFAYE, Tamrat; MENGIE, Wassie; MEBRATE, Million Ayele; ABUHAY, Amare; LIMENEH, Derseh Yilie. Pulp and paper mill wastes: utilizations and prospects for high value-added biomaterials. **Bioresources and Bioprocessing**, *[S. l.]*, v. 8, n. 1, p. 35, 2021. DOI: 10.1186/s40643-021-00385-3. Disponível em: https://bioresourcesbioprocessing.springeropen.com/articles/10.1186/s40643-021-00385-3. Acesso em: 9 abr. 2023.

HÄMÄLÄINEN, Anna; KOKKO, Marika; KINNUNEN, Viljami; HILLI, Tuomo; RINTALA, Jukka. Hydrothermal carbonization of pulp and paper industry wastewater treatment sludges - characterization and potential use of hydrochars and filtrates. **Bioresource Technology**, *[S. l.]*, v. 355, p. 127258, 2022. DOI: 10.1016/j.biortech.2022.127258. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852422005879. Acesso em: 9 abr. 2023.

HAMDAOUI, Oualid; NAFFRECHOUX, Emmanuel. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbonPart II. Models with more than two parameters. **Journal of Hazardous Materials**, *[S. l.]*, v. 147, n. 1–2, p. 401–411, 2007. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.01.023. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389407000684. Acesso em: 11 mar. 2026.

HAO, Xin; QUACH, Lani; KORAH, Juliana; SPIEKER, W. ..; REGALBUTO, John R. The control of platinum impregnation by PZC alteration of oxides and carbon. **Journal**

of Molecular Catalysis A: Chemical, *[S. l.]*, v. 219, n. 1, p. 97–107, 2004. DOI: 10.1016/j.molcata.2004.04.026. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1381116904002407. Acesso em: 7 fev. 2024.

HE, Shuaiming; LI, Jun; XU, Jun; MO, Lihuan. Enhanced Removal of COD and Color in Paper-making Wastewater by Ozonation Catalyzed by Fe Supported on Activated Carbon. **BioResources**, *[S. l.]*, v. 11, n. 4, p. 8396–8408, 2016. DOI: 10.15376/biores.11.4.8396-8408. Disponível em: https://bioresources.cnr.ncsu.edu/resources/enhanced-removal-of-cod-and-color-in-paper-making-wastewater-by-ozonation-catalyzed-by-fe-supported-on-activated-carbon/. Acesso em: 4 mar. 2026.

HE, Zhen; SUN, Yan; CHENG, Shuchao; JIA, Zhiwen; TU, Ren; WU, Yujian; SHEN, Xiaowen; ZHANG, Fan; JIANG, Enchen; XU, Xiwei. The enhanced rich H2 from co-gasification of torrefied biomass and low rank coal: The comparison of dry/wet torrefaction, synergetic effect and prediction. **Fuel**, *[S. l.]*, v. 287, p. 119473, 2021. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.119473. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236120324698. Acesso em: 25 mar. 2024.

HEIDARINEJAD, Zoha; DEHGHANI, Mohammad Hadi; HEIDARI, Mohsen; JAVEDAN, Gholamali; ALI, Imran; SILLANPÄÄ, Mika. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. **Environmental Chemistry Letters**, *[S. l.]*, v. 18, n. 2, p. 393–415, 2020. DOI: 10.1007/s10311-019-00955-0. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/s10311-019-00955-0. Acesso em: 26 out. 2023.

HEMAVATHY, Raghava Reddiar Venkatakrishnan; KUMAR, Ponnusamy Senthil; SUGANYA, Subburaj; SWETHA, Vaidyanathan; VARJANI, Sunita J. Modelling on the removal of toxic metal ions from aquatic system by different surface modified Cassia fistula seeds. **Bioresource Technology**, *[S. l.]*, v. 281, p. 1–9, 2019. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.02.070. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852419302779. Acesso em: 25 jul. 2022.

HENSCHEL, Henning; ANDERSSON, Alfred T.; JESPERS, Willem; MEHDI GHAHREMANPOUR, Mohammad; VAN DER SPOEL, David. Theoretical Infrared Spectra: Quantitative Similarity Measures and Force Fields. **Journal of Chemical Theory and Computation**, *[S. l.]*, v. 16, n. 5, p. 3307–3315, 2020. DOI: 10.1021/acs.jctc.0c00126. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jctc.0c00126. Acesso em: 8 abr. 2026.

HERMOSILLA, Daphne; MERAYO, Noemí; GASCÓ, Antonio; BLANCO, Ángeles. The application of advanced oxidation technologies to the treatment of effluents from the pulp and paper industry: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, *[S. l.]*, v. 22, n. 1, p. 168–191, 2015. DOI: 10.1007/s11356-014-3516-1. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/s11356-014-3516-1. Acesso em: 11 nov. 2023.

HEYLMANN, Kelly Kathleen Almeida; LOPES, Bruno Vasconcelos; AFONSO, Thays

França; DEMARCO, Carolina Faccio; CADAVAL JUNIOR, Tito Roberto; QUADRO, Maurízio Silveira; ANDREAZZA, Robson. Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de caroço de pêssego no tratamento de efluente têxtil. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, *[S. l.]*, v. 26, n. 3, p. 485–494, 2021. DOI: 10.1590/s1413-415220190226. Disponível em: https://www.scielo.br/j/esa/a/BDGvWxvThxwwMg9ZwhXyjcd/?format=html&lang=pt. Acesso em: 4 mar. 2026.

HINKELMANN, Klaus; KEMPTHORNE, Oscar. **Design and Analysis of Experiments**. [s.l.] : Wiley, 2005. v. 2 DOI: 10.1002/0471709948. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/0471709948. Acesso em: 23 jun. 2025.

HO, Yuhshan S.; MCKAY, Gordon. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, *[S. l.]*, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999. DOI: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032959298001125. Acesso em: 13 mar. 2026.

HOVEY, Geanna; ALLEN, D. Grant; TRAN, Honghi. Drying characteristics of biosludge from pulp and paper mills. **TAPPI Journal**, *[S. l.]*, v. 16, n. 08, p. 465–473, 2017. DOI: 10.32964/TJ16.8.465. Disponível em: https://imisrise.tappi.org/TAPPI/Products/17/AUG/17AUG465.aspx. Acesso em: 12 maio. 2024.

HU, Qing-Yuan; LI, Meng; WANG, Can; JI, Min. Influence of powdered activated carbon addition on water quality, sludge properties, and microbial characteristics in the biological treatment of commingled industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, *[S. l.]*, v. 295, p. 1–8, 2015. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.03.070. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389415002824. Acesso em: 19 jun. 2024.

HUBBE, Martin A.; METTS, Jeremy R.; HERMOSILLA, Daphne; BLANCO, M. Angeles; YERUSHALMI, Laleh; HAGHIGHAT, Fariborz; LINDHOLM-LEHTO, Petra; KHODAPARAST, Zahra; KAMALI, Mohammadreza; ELLIOTT, Allan. Wastewater Treatment and Reclamation: A Review of Pulp and Paper Industry Practices and Opportunities. **BioResources**, *[S. l.]*, v. 11, n. 3, p. 7953–8091, 2016. DOI: 10.15376/biores.11.3.Hubbe. Disponível em: https://bioresources.cnr.ncsu.edu/resources/wastewater-treatment-and-reclamation-a-review-of-pulp-and-paper-industry-practices-and-opportunities/. Acesso em: 1 abr. 2023.

HUBER, Patrick; BURNET, Auphélia; PETIT-CONIL, Michel. Scale deposits in kraft pulp bleach plants with reduced water consumption: A review. **Journal of Environmental Management**, *[S. l.]*, v. 141, p. 36–50, 2014. DOI: 10.1016/j.jenvman.2014.01.053. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479714001662. Acesso em: 18 set. 2025.

HYSA, Eglantina; KRUJA, Alba; REHMAN, Naqeeb Ur; LAURENTI, Rafael. Circular Economy Innovation and Environmental Sustainability Impact on Economic Growth: An Integrated Model for Sustainable Development. **Sustainability**, *[S. l.]*, v. 12, n. 12, p. 4831, 2020. DOI: 10.3390/su12124831. Disponível em: https://www.mdpi.com/2071-1050/12/12/4831/pdf?version=1593411857. Acesso em: 20 nov. 2022.

IBÁ, Indústria Brasileira de Árvores. **Relatório Anual IBÁ 2025**. São Paulo. Disponível em: https://iba.org/wp-content/uploads/2025/10/relatorioAnual2025.pdf. Acesso em: 10 out. 2025.

IBRAHIM, Mohamad; SOULEIMAN, May; SALLOUM, Akil. Methylene blue dye adsorption onto activated carbon developed from Calicotome villosa via H3PO4 activation. **Biomass Conversion and Biorefinery**, *[S. l.]*, v. 13, n. 14, p. 12763–12776, 2023. DOI: 10.1007/s13399-021-02027-2. Disponível em: https://link.springer.com/10.1007/s13399-021-02027-2. Acesso em: 27 mar. 2024.

IGHALO, Joshua O.; IWUCHUKWU, Felicitas U.; EYANKWARE, Oghenegare E.; IWUOZOR, Kingsley O.; OLOTU, Kristinoba; BRIGHT, Omoregie Cyril; IGWEGBE, Chinenye Adaobi. Flash pyrolysis of biomass: a review of recent advances. **Clean Technologies and Environmental Policy**, *[S. l.]*, v. 24, n. 8, p. 2349–2363, 2022. DOI: 10.1007/s10098-022-02339-5. Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1007/s10098-022-02339-5. Acesso em: 19 out. 2025.

INGALE, Sujata D.; NEMADE, Pravin D. Effect of paper sludge ash on properties of cement concrete: A review. **Materials Today: Proceedings**, *[S. l.]*, 2023. DOI: 10.1016/j.matpr.2023.03.492. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214785323015523. Acesso em: 26 jun. 2023.

IOELOVICH, Michael. Preparation, Characterization and Application of Amorphized Cellulose—A Review. **Polymers**, *[S. l.]*, v. 13, n. 24, p. 4313, 2021. DOI: 10.3390/polym13244313. Disponível em: https://www.mdpi.com/2073-4360/13/24/4313. Acesso em: 24 maio. 2024.

ISMAIL, Mohamed; DHISS, Tesnim; MARZOUG, Khouloud Ben; AMOR, Hédi Ben; KOHEIL, Hany; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, Ahmad; KESHTA, Basem E. Reduction of COD level in real textile effluent using natural Tunisian clay as a low-cost adsorbent. **Results in Chemistry**, *[S. l.]*, v. 18, p. 102734, 2025. DOI: 10.1016/j.rechem.2025.102734. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211715625007179. Acesso em: 17 nov. 2025.

JAGABA, Ahmad Hussaini; BIRNIWA, Abdullahi Haruna; USMAN, Abdullahi Kilaco; MU'AZU, Nuhu Dalhat; YARO, Nura Shehu Aliyu; SOJA, Usman Bala; ABIOYE, Kunmi Joshua; ALMAHBASHI, Najib Mohammed Yahya; AL-DHAWI, Baker Nasser Saleh; NOOR, Azmatullah; LAWAL, Ibrahim Mohammed. Trend and current practices of coagulation-based hybrid systems for pulp and paper mill effluent treatment:

mechanisms, optimization techniques and performance evaluation. **Journal of Cleaner Production**, *[S. l.]*, v. 429, p. 139543, 2023. DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.139543. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652623037010. Acesso em: 21 nov. 2023.

JARIA, Guilaine; CALISTO, Vânia; GIL, María Victoria; OTERO, Marta; ESTEVES, Valdemar I. Removal of fluoxetine from water by adsorbent materials produced from paper mill sludge. **Journal of Colloid and Interface Science**, *[S. l.]*, v. 448, p. 32–40, 2015. DOI: 10.1016/j.jcis.2015.02.002. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979715001368. Acesso em: 24 abr. 2023.

JARIA, Guilaine; CALISTO, Vânia; SILVA, Carla Patrícia; GIL, María Victoria; OTERO, Marta; ESTEVES, Valdemar I. Obtaining granular activated carbon from paper mill sludge – A challenge for application in the removal of pharmaceuticals from wastewater. **Science of The Total Environment**, *[S. l.]*, v. 653, p. 393–400, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.346. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969718342463. Acesso em: 9 abr. 2023.

JARIA, Guilaine; SILVA, Carla Patrícia; FERREIRA, Catarina I. A.; OTERO, Marta; CALISTO, Vânia. Sludge from paper mill effluent treatment as raw material to produce carbon adsorbents: An alternative waste management strategy. **Journal of Environmental Management**, *[S. l.]*, v. 188, p. 203–211, 2017. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.12.004. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030147971630977X. Acesso em: 3 nov. 2023.

JELE, Thabisile Brightwell; SITHOLE, Bruce; LEKHA, Prabashni; ANDREW, Jerome. Characterisation of pulp and paper mill sludge for beneficiation. **Cellulose**, *[S. l.]*, v. 29, n. 8, p. 4629–4643, 2022. DOI: 10.1007/s10570-022-04578-7. Disponível em: https://link.springer.com/10.1007/s10570-022-04578-7. Acesso em: 25 maio. 2024.

JELLALI, Salah; KHIARI, Besma; AL-HARRASI, Majida; CHARABI, Yassine; AL-SABAHI, Jamal; AL-ABRI, Mohammed; USMAN, Muhammad; AL-RAEESI, Ahmed; JEGUIRIM, Mejdi. Industrial sludge conversion into biochar and reuse in the context of circular economy: Impact of pre-modification processes on pharmaceuticals removal from aqueous solutions. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, *[S. l.]*, v. 33, p. 101114, 2023. DOI: 10.1016/j.scp.2023.101114. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352554123001481. Acesso em: 15 maio. 2025.

JIANG, Longbo; YUAN, Xingzhong; XIAO, Zhihua; LIANG, Jie; LI, Hui; CAO, Liang; WANG, Hou; CHEN, Xiaohong; ZENG, Guangming. A comparative study of biomass pellet and biomass-sludge mixed pellet: Energy input and pellet properties. **Energy Conversion and Management**, Hunan, v. 126, p. 509–515, 2016. DOI: 10.1016/j.enconman.2016.08.035. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890416307099. Acesso em: 22 maio.

2024.

JOVANOVIĆ, D. S. Physical adsorption of gases. **Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere**, *[S. l.]*, v. 235, n. 1, p. 1203–1213, 1969. DOI: 10.1007/BF01542530. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/BF01542530. Acesso em: 11 mar. 2026.

KAMALI, Mohammadreza; GAMEIRO, Tânia; COSTA, Maria Elisabete V.; CAPELA, Isabel. Anaerobic digestion of pulp and paper mill wastes – An overview of the developments and improvement opportunities. **Chemical Engineering Journal**, *[S. l.]*, v. 298, p. 162–182, 2016. DOI: 10.1016/j.cej.2016.03.119. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894716303837. Acesso em: 27 fev. 2024.

KAMALI, Mohammadreza; KHODAPARAST, Zahra. Review on recent developments on pulp and paper mill wastewater treatment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, *[S. l.]*, v. 114, p. 326–342, 2015. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2014.05.005. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0147651314002024. Acesso em: 19 dez. 2022.

KAMBO, Harpreet Singh; DUTTA, Animesh. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, *[S. l.]*, v. 45, p. 359–378, 2015. DOI: 10.1016/j.rser.2015.01.050. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S136403211500060X. Acesso em: 14 set. 2023.

KANG, Hwa-Young; PARK, Sang-Sook; RIM, Yu-Sup. Preparation of activated carbon from paper mill sludge by KOH-activation. **Korean Journal of Chemical Engineering**, *[S. l.]*, v. 23, n. 6, p. 948–953, 2006. DOI: 10.1007/s11814-006-0013-3. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/s11814-006-0013-3.

KAUR, Rajwinder; TYAGI, Rajeshwar Dayal; ZHANG, Xiaolei. Review on pulp and paper activated sludge pretreatment, inhibitory effects and detoxification strategies for biovalorization. **Environmental Research**, *[S. l.]*, v. 182, p. 109094, 2020. DOI: 10.1016/j.envres.2019.109094. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013935119308904. Acesso em: 22 maio. 2025.

KEERTHANA DEVI, Paramathivelur; SANCHAYA, M.; HARIKARAN, M.; GOPI KRISHNA, J.; KAVIYARASAN, V.; VENKATESH, N. Effective utilization of waste paper sludge ash as a supplementary material for cement. **Materials Today: Proceedings**, *[S. l.]*, 2023. DOI: 10.1016/j.matpr.2023.05.599. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214785323032339. Acesso em: 26 jun. 2023.

KHAWAM, Ammar; FLANAGAN, Douglas R. Role of isoconversional methods in varying activation energies of solid-state kinetics. **Thermochimica Acta**, *[S. l.]*, v. 429, n. 1, p. 93–102, 2005. DOI: 10.1016/j.tca.2004.11.030. Disponível em:

https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603104005271. Acesso em: 3 maio. 2024.

KIM, Sunghwan; AHMED, Arif. Protonation Sites of Aromatic Compounds in (+) Atmospheric Pressure Photoionization. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, *[S. l.]*, v. 38, n. 2, p. 166–176, 2017. DOI: 10.1002/bkcs.11058. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/bkcs.11058. Acesso em: 4 mar. 2026.

KUMAR, Amit; SRIVASTAVA, Nirmal Kumar; GERA, Poonam. Removal of color from pulp and paper mill wastewater- methods and techniques- A review. **Journal of Environmental Management**, *[S. l.]*, v. 298, p. 113527, 2021. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.113527. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479721015899. Acesso em: 12 abr. 2023.

KUMAR, Dushyant; GAURAV, Vivek Kumar; SHARMA, Chhaya. Ecofriendly Remediation of Pulp and Paper Industry Wastewater by Electrocoagulation and Its Application in Agriculture. **American Journal of Plant Sciences**, *[S. l.]*, v. 09, n. 12, p. 2462–2479, 2018. DOI: 10.4236/ajps.2018.912178. Disponível em: http://www.scirp.org/journal/doi.aspx?DOI=10.4236/ajps.2018.912178. Acesso em: 22 set. 2025.

KUMAR, Ponnusamy Senthil; RAMALINGAM, Subramaniam; SATHISHKUMAR, Kannaiyan. Removal of methylene blue dye from aqueous solution by activated carbon prepared from cashew nut shell as a new low-cost adsorbent. **Korean Journal of Chemical Engineering**, *[S. l.]*, v. 28, n. 1, p. 149–155, 2011. DOI: 10.1007/s11814-010-0342-0. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/s11814-010-0342-0. Acesso em: 27 ago. 2022.

KUMAR, Vineet; VERMA, Pradeep. A critical review on environmental risk and toxic hazards of refractory pollutants discharged in chlorolignin waste of pulp and paper mills and their remediation approaches for environmental safety. **Environmental Research**, *[S. l.]*, v. 236, p. 116728, 2023. DOI: 10.1016/j.envres.2023.116728. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013935123015323. Acesso em: 5 abr. 2026.

KUMAR, Vineet; VERMA, Pradeep. Pulp-paper industry sludge waste biorefinery for sustainable energy and value-added products development: A systematic valorization towards waste management. **Journal of Environmental Management**, *[S. l.]*, v. 352, p. 120052, 2024. DOI: 10.1016/j.jenvman.2024.120052. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479724000380. Acesso em: 22 mar. 2024.

KUPARINEN, Katja; VAKKILAINEN, Esa. Green Pulp Mill: Renewable Alternatives to Fossil Fuels in Lime Kiln Operations. **BioResources**, *[S. l.]*, v. 12, n. 2, p. 9778–9784, 2017. DOI: 10.15376/biores.12.2.4031-4048. Disponível em: https://bioresources.cnr.ncsu.edu/resources/green-pulp-mill-renewable-alternatives-to-fossil-fuels-in-lime-kiln-operations/. Acesso em: 18 out. 2025.

LAGERGREN, S. K. About the Theory of So-called Adsorption of Soluble Substances. **Sven. Vetenskapsakad. Handingarl**, *[S. l.]*, v. 24, p. 1–39, 1898. Disponível em: https://cir.nii.ac.jp/crid/1570009750361875328. Acesso em: 11 out. 2022.

LANA, Artur Queiroz; SALLES, Thiago Taglialegna; CARNEIRO, Angélica de Cássia Oliveira; CARDOSO, Marco Túlio; TEIXEIRA, Ramon Ubirajara. Comparison of procedures for immediate chemical analysis of charcoal. **Revista Árvore**, *[S. l.]*, v. 40, n. 2, p. 371–376, 2016. DOI: 10.1590/0100-67622016000200020. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-67622016000200371&lng=en&tlng=en. Acesso em: 19 maio. 2025.

LANGMUIR, Irving. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, *[S. l.]*, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918. DOI: 10.1021/ja02242a004. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja02242a004. Acesso em: 22 set. 2022.

LARIONOV, Kirill; KALTAEV, Albert; SLYUSARSKY, Konstantin; GVOZDYAKOV, Dmitriy; ZENKOV, Andrey; KIRGINA, Maria; BOGDANOV, Ilya; GUBIN, Vladimir. Steam Pyrolysis of Oil Sludge for Energy-Valuable Products. **Applied Sciences**, *[S. l.]*, v. 12, n. 3, p. 1012, 2022. DOI: 10.3390/app12031012. Disponível em: https://www.mdpi.com/2076-3417/12/3/1012. Acesso em: 19 out. 2025.

LARSSON, Mårten; JANSSON, Mikael; GRÖNKVIST, Stefan; ALVFORS, Per. Techno-economic assessment of anaerobic digestion in a typical Kraft pulp mill to produce biomethane for the road transport sector. **Journal of Cleaner Production**, *[S. l.]*, v. 104, p. 460–467, 2015. DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.05.054. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652615006010. Acesso em: 15 fev. 2024.

LEÓN, Marcelo; SILVA, Javier; CARRASCO, Samuel; BARRIENTOS, Nelson. Design, Cost Estimation and Sensitivity Analysis for a Production Process of Activated Carbon from Waste Nutshells by Physical Activation. **Processes**, *[S. l.]*, v. 8, n. 8, p. 945, 2020. DOI: 10.3390/pr8080945. Disponível em: https://www.mdpi.com/2227-9717/8/8/945. Acesso em: 20 ago. 2025.

LEWOYEHU, Mekuanint. Comprehensive review on synthesis and application of activated carbon from agricultural residues for the remediation of venomous pollutants in wastewater. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, *[S. l.]*, v. 159, p. 105279, 2021. DOI: 10.1016/j.jaap.2021.105279. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237021002655. Acesso em: 10 jun. 2025.

LIN, Yousheng; MA, Xiaoqian; NING, Xingxing; YU, Zhaosheng. TGA–FTIR analysis of co-combustion characteristics of paper sludge and oil-palm solid wastes. **Energy Conversion and Management**, *[S. l.]*, v. 89, p. 727–734, 2015. a. DOI: 10.1016/j.enconman.2014.10.042. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890414009236. Acesso em: 30 abr. 2024.

LIN, Yousheng; MA, Xiaoqian; PENG, Xiaowei; HU, Shanchao; YU, Zhaosheng; FANG, Shiwen. Effect of hydrothermal carbonization temperature on combustion behavior of hydrochar fuel from paper sludge. **Applied Thermal Engineering**, *[S. l.]*, v. 91, p. 574–582, 2015. b. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2015.08.064. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359431115008601. Acesso em: 11 jun. 2023.

LIU, Huidong; XU, Guoren; LI, Guibai. Preparation of porous biochar based on pharmaceutical sludge activated by NaOH and its application in the adsorption of tetracycline. **Journal of Colloid and Interface Science**, *[S. l.]*, v. 587, p. 271–278, 2021. DOI: 10.1016/j.jcis.2020.12.014. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979720316684. Acesso em: 3 nov. 2023.

LIU, Juping; CHEN, Xu; CHEN, Wei; XIA, Mingwei; CHEN, Yingquan; CHEN, Hanping; ZENG, Kuo; YANG, Haiping. Biomass pyrolysis mechanism for carbon-based high-value products. **Proceedings of the Combustion Institute**, *[S. l.]*, v. 39, n. 3, p. 3157–3181, 2023. DOI: 10.1016/j.proci.2022.09.063. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1540748922004722?via%3Dihub#sec0002. Acesso em: 9 jun. 2025.

LIU, Xiang; BI, Haobo; TIAN, Junjian; NI, Zhanshi; SHI, Hao; YAO, Yurou; MENG, Kesheng; WANG, Jian; LIN, Qizhao. Thermogravimetric analysis of co-combustion characteristics of sewage sludge and bamboo scraps combined with artificial neural networks. **Renewable Energy**, *[S. l.]*, v. 226, p. 120338, 2024. DOI: 10.1016/j.renene.2024.120338. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960148124004038. Acesso em: 24 jul. 2024.

LIU, Yan; GUO, Yupeng; GAO, Wei; WANG, Zhuo; MA, Yuejia; WANG, Zichen. Simultaneous preparation of silica and activated carbon from rice husk ash. **Journal of Cleaner Production**, *[S. l.]*, v. 32, p. 204–209, 2012. DOI: 10.1016/j.jclepro.2012.03.021. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652612001552. Acesso em: 3 nov. 2023.

LIU, Yucheng; ZHOU, Sheng; LIU, Rui; CHEN, Mingyan; XU, Jieyu; LIAO, Maoqi; TU, Wenwen; TANG, Peixin. Utilization of waste sludge: Activation/modification methods and adsorption applications of sludge-based activated carbon. **Journal of Water Process Engineering**, *[S. l.]*, v. 49, p. 103111, 2022. a. DOI: 10.1016/j.jwpe.2022.103111. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214714422005554. Acesso em: 3 nov. 2023.

LIU, Zhongzhe; HUGHES, Matthew; TONG, Yiran; ZHOU, Jizhi; KREUTTER, William; LOPEZ, Hugo Cortes; SINGER, Simcha; ZITOMER, Daniel; MCNAMARA, Patrick. Paper mill sludge biochar to enhance energy recovery from pyrolysis: A comprehensive evaluation and comparison. **Energy**, *[S. l.]*, v. 239, p. 121925, 2022. b. DOI: 10.1016/j.energy.2021.121925. Disponível em:

https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544221021733?pes=vor&utm_source=acs&getft_integrator=acs. Acesso em: 4 jun. 2025.

LUO, Qing; DENG, Yongyao; LI, Yujie; HE, Qing; WU, Huiqiu; FANG, Xu. Effects of pyrolysis temperatures on the structural properties of straw biochar and its adsorption of tris-(1-chloro-2-propyl) phosphate. **Scientific Reports**, *[S. l.]*, v. 14, n. 1, p. 25711, 2024. DOI: 10.1038/s41598-024-77299-5. Disponível em: https://www.nature.com/articles/s41598-024-77299-5. Acesso em: 27 fev. 2026.

LYU, Linxiang; BAGCHI, Monisha; MARKOGLOU, Nektaria; AN, Chunjiang; PENG, He; BI, Huifang; YANG, Xiaohan; SUN, Huijuan. Towards environmentally sustainable management: A review on the generation, degradation, and recycling of polypropylene face mask waste. **Journal of Hazardous Materials**, *[S. l.]*, v. 461, p. 132566, 2024. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2023.132566. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389423018496. Acesso em: 19 out. 2025.

MA, Mingyan; XU, Donghai; ZHI, Youwei; YANG, Wanpeng; DUAN, Peigao; WU, Zhiqiang. Co-pyrolysis re-use of sludge and biomass waste: Development, kinetics, synergistic mechanism and industrialization. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, *[S. l.]*, v. 168, p. 105746, 2022. DOI: 10.1016/j.jaap.2022.105746. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237022003163. Acesso em: 26 out. 2023.

MA, Xianying; LI, Yantong; ABDUL, Peer Mohamed; DING, Gongtao; INDERA LUTHFI, Abdullah Amru; ISMAIL, Abbas; KURNIAWAN, Setyo Budi. Screening, Identification, and Optimization of Enzyme Production for Bacteria with High Efficiency of Bovine Blood Protein Degradation from Slaughterhouses. **Water**, *[S. l.]*, v. 16, n. 23, p. 3508, 2024. DOI: 10.3390/w16233508. Disponível em: https://www.mdpi.com/2073-4441/16/23/3508. Acesso em: 21 maio. 2025.

MADIĆ, Miloš; MARINKOVIĆ, Velibor. Multi-response optimization in laser processing technologies by applying desirability function approach and response surface methodology based on grey relation analysis. **Advances in Mechanical Engineering**, *[S. l.]*, v. 16, n. 7, 2024. DOI: 10.1177/16878132241259029. Disponível em: https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/16878132241259029. Acesso em: 24 fev. 2026.

MAGNANTI, Selesia; AZZOLINI, José Carlos; BONAMIGO, Andrei. Avaliação da eficiência do sistema de tratamento de efluentes de uma indústria de celulose e papel kraft. *In*: VIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO 2018, Ponta Grossa. **Anais** [...]. Ponta Grossa p. 1–10. Disponível em: http://anteriores.aprepro.org.br/conbrepro/2018/down.php?id=4101&q=1. Acesso em: 11 fev. 2026.

MÄKI, Elina; SAASTAMOINEN, Heidi; MELIN, Kristian; MATSCHEGG, Doris; PIHKOLA, Hanna. Drivers and barriers in retrofitting pulp and paper industry with bioenergy for more efficient production of liquid, solid and gaseous biofuels: A review. **Biomass and Bioenergy**, *[S. l.]*, v. 148, p. 106036, 2021. DOI:

10.1016/j.biombioe.2021.106036. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953421000738. Acesso em: 13 nov. 2025.

MANDAL, Dalia Dasgupta; SINGH, Gaurav; MAJUMDAR, Subhasree; CHANDA, Protik. Challenges in developing strategies for the valorization of lignin—a major pollutant of the paper mill industry. **Environmental Science and Pollution Research**, *[S. l.]*, v. 30, n. 5, p. 11119–11140, 2022. DOI: 10.1007/s11356-022-24022-4. Disponível em: https://link.springer.com/10.1007/s11356-022-24022-4. Acesso em: 9 abr. 2023.

MANDAL, Soumen; ISHAK, Shafiq; MOHD ARIFFIN, Mohd Azreen; LEE, Dong-Eun; PARK, Taejoon. Effect of pore structure on the thermal stability of shape-stabilized phase change materials. **Journal of Materials Research and Technology**, *[S. l.]*, v. 25, p. 465–479, 2023. DOI: 10.1016/j.jmrt.2023.05.217. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2238785423011833. Acesso em: 15 maio. 2025.

MANDEEP; GUPTA, Guddu Kumar; LIU, Hao; SHUKLA, Pratyoosh. Pulp and paper industry–based pollutants, their health hazards and environmental risks. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, *[S. l.]*, v. 12, p. 48–56, 2019. DOI: 10.1016/j.coesh.2019.09.010. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2468584419300479. Acesso em: 10 dez. 2022.

MARKETS AND MARKETS. **Activated Carbon Market**. 2024. Disponível em: https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/activated-carbon-362.html?gad_source=1&gclid=CjwKCAjwgdayBhBQEiwAXhMxtuLMh94p7a02kPbGnsFxQNojl5aWvSkjh6lMQ_yGFb48XvTOu4igNBoC9x4QAvD_BwE. Acesso em: 31 maio. 2024.

MASOMI, Mojtaba; GHOREYSHI, Ali Asghar; NAJAFPOUR, Ghasem D.; MOHAMED, Abdul Rahman. Adsorption of Phenolic Compounds onto the Activated Carbon Synthesized from Pulp and Paper Mill Sludge: Equilibrium Isotherm, Kinetics, Thermodynamics and Mechanism Studies. **International Journal of Engineering**, *[S. l.]*, v. 27, n. 10 (A), 2014. DOI: 10.5829/idosi.ije.2014.27.10a.01. Disponível em: https://www.ije.ir/article_72387_da3cefbc31b5049672c4c9a478b40052.pdf. Acesso em: 1 nov. 2023.

MCCALL, Monica A.; WATSON, Jonathan S.; TAN, Jonathan S. W.; SEPHTON, Mark A. Biochar Stability Revealed by FTIR and Machine Learning. **ACS Sustainable Resource Management**, *[S. l.]*, v. 2, n. 5, p. 842–852, 2025. DOI: 10.1021/acssusresmgt.5c00104. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssusresmgt.5c00104. Acesso em: 8 abr. 2026.

MEHMOOD, Kashif; REHMAN, Sardar Kashif Ur; WANG, Jin; FAROOQ, Furqan; MAHMOOD, Qaisar; JADOON, Atif Mehmood; JAVED, Muhammad Faisal; AHMAD, Imtiaz. Treatment of Pulp and Paper Industrial Effluent Using Physicochemical Process for Recycling. **Water**, *[S. l.]*, v. 11, n. 11, p. 2393, 2019. DOI:

10.3390/w11112393. Disponível em: https://www.mdpi.com/2073-4441/11/11/2393/htm. Acesso em: 8 maio. 2023.

MENDES, Cátia V. T.; ROCHA, Jorge M. S.; CARVALHO, M. Graça V. S. Valorization of Residual Streams from Pulp and Paper Mills: Pretreatment and Bioconversion of Primary Sludge to Bioethanol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, *[S. l.]*, v. 53, n. 50, p. 19398–19404, 2014. DOI: 10.1021/ie503021y. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie503021y. Acesso em: 10 jan. 2024.

MÉNDEZ, Ana Maria; FIDALGO, José Manuel; GUERRERO, Francisca; GASCÓ, Gabriel. Characterization and pyrolysis behaviour of different paper mill waste materials. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, *[S. l.]*, v. 86, n. 1, p. 66–73, 2009. DOI: 10.1016/j.jaap.2009.04.004. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237009000710. Acesso em: 24 mar. 2023.

MENDOZA, Clara Lisseth Martinez; SERMYAGINA, Ekaterina; VAKKILAINEN, Esa. Hydrothermal Carbonization of Chemical and Biological Pulp Mill Sludges. **Energies**, *[S. l.]*, v. 14, n. 18, p. 5693, 2021. DOI: 10.3390/en14185693. Disponível em: https://www.mdpi.com/1996-1073/14/18/5693. Acesso em: 17 maio. 2024.

MENDOZA MARTINEZ, Clara Lisseth; SERMYAGINA, Ekaterina; SAARI, Jussi; SILVA DE JESUS, Marcia; CARDOSO, Marcelo; MATHEUS DE ALMEIDA, Gustavo; VAKKILAINEN, Esa. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic agro-forest based biomass residues. **Biomass and Bioenergy**, *[S. l.]*, v. 147, p. 106004, 2021. DOI: 10.1016/j.biombioe.2021.106004. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953421000416. Acesso em: 20 out. 2025.

MEYER, Torsten; EDWARDS, Elizabeth A. Anaerobic digestion of pulp and paper mill wastewater and sludge. **Water Research**, *[S. l.]*, v. 65, p. 321–349, 2014. DOI: 10.1016/j.watres.2014.07.022. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135414005181. Acesso em: 26 jun. 2023.

MIAN, Md Manik; AO, Wenya; DENG, Shubo. Sludge-based biochar adsorbent: pore tuning mechanisms, challenges, and role in carbon sequestration. **Biochar**, *[S. l.]*, v. 5, n. 1, p. 83, 2023. DOI: 10.1007/s42773-023-00288-w. Disponível em: https://link.springer.com/10.1007/s42773-023-00288-w. Acesso em: 21 fev. 2026.

MICHELETTO, Joicy; SAMPAIO, Naiara Mariana Fiori Monteiro; RUIZ, Henrique Zavattieri; MARTINS, Lucia Regina Rocha; LIZ, Marcus Vinicius De; FREITAS, Adriane Martins De. Acute ecotoxicity on Daphnia magna to evaluate effluent samples of Kraft pulp mill treated by UV/H2O2 process. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, *[S. l.]*, v. 14, n. 2, p. 1, 2019. DOI: 10.4136/ambi-agua.2208. Disponível em: https://www.scielo.br/j/ambiagua/a/jkdkPHTKPMGrrjNtq8CPH3P/?lang=en. Acesso em: 29 set. 2025.

MISHRA, Ranjeet Kumar; MOHANTY, Kaustubha. Pyrolysis kinetics and thermal behavior of waste sawdust biomass using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, *[S. l.]*, v. 251, p. 63–74, 2018. DOI: 10.1016/J.BIORTECH.2017.12.029.

MISHRA, Ranjeet Kumar; SINGH, Bineeta; ACHARYA, Bishnu. A comprehensive review on activated carbon from pyrolysis of lignocellulosic biomass: An application for energy and the environment. **Carbon Resources Conversion**, *[S. l.]*, v. 7, n. 4, p. 100228, 2024. DOI: 10.1016/j.crcon.2024.100228. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2588913324000176. Acesso em: 21 maio. 2025.

MOHAMMADI, Ali; SANDBERG, Maria; VENKATESH, G.; ESKANDARI, Samieh; DALGAARD, Tommy; JOSEPH, Stephen; GRANSTRÖM, Karin. Environmental analysis of producing biochar and energy recovery from pulp and paper mill biosludge. **Journal of Industrial Ecology**, *[S. l.]*, v. 23, n. 5, p. 1039–1051, 2019. DOI: 10.1111/jiec.12838. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/jiec.12838. Acesso em: 1 fev. 2023.

MOHAMMED, Isah Yakub; ABAKR, Yousif Abdalla; YUSUP, Suzana; KAZI, Feroz Kabir. Valorization of Napier grass via intermediate pyrolysis: Optimization using response surface methodology and pyrolysis products characterization. **Journal of Cleaner Production**, *[S. l.]*, v. 142, p. 1848–1866, 2017. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.11.099. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652616319448. Acesso em: 15 set. 2023.

MOHAN, Akhil; ENGVALL, Klas. The role of pressure and steam on pyrolysis of biogenic waste: value-added commodity products. **Fuel**, *[S. l.]*, v. 406, p. 136845, 2025. DOI: 10.1016/J.FUEL.2025.136845. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236125025700#s0010. Acesso em: 20 out. 2025.

MONTGOMERY, Douglas C. **Design and analysis of experiments**. 9th. ed. [s.l.] : John Wiley & Sons, 2017. Disponível em: https://lccn.loc.gov/2017002355.

MUÑOZ, Pedro Velasco; LETELIER, Viviana C.; ZAMORA, D.; MORALES, M. P. Feasibility of using paper pulp residues into fired clay bricks. **Journal of Cleaner Production**, *[S. l.]*, v. 262, p. 121464, 2020. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.121464. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652620315110. Acesso em: 1 maio. 2023.

MUREDDU, Mauro; DESSÌ, Federica; ORSINI, Alessandro; FERRARA, Francesca; PETTINAU, Alberto. Air- and oxygen-blown characterization of coal and biomass by thermogravimetric analysis. **Fuel**, *[S. l.]*, v. 212, p. 626–637, 2018. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.10.005. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236117312462?via%3Dihub#t0020. Acesso em: 27 maio. 2025.

MURPHY, Orla P.; VASHISHTHA, Mayank; PALANISAMY, Parimaladevi; KUMAR, K.

Vasanth. A Review on the Adsorption Isotherms and Design Calculations for the Optimization of Adsorbent Mass and Contact Time. **ACS Omega**, *[S. l.]*, v. 8, n. 20, p. 17407–17430, 2023. DOI: 10.1021/acsomega.2c08155. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.2c08155. Acesso em: 11 mar. 2026.

MÜSELLIM, Ece; TAHIR, Mudassir Hussain; AHMAD, Muhammad Sajjad; CEYLAN, Selim. Thermokinetic and TG/DSC-FTIR study of pea waste biomass pyrolysis. **Applied Thermal Engineering**, *[S. l.]*, v. 137, p. 54–61, 2018. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2018.03.050. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359431117354613. Acesso em: 26 abr. 2023.

MYMRIN, Vsévolod; KLITZKE, Walderson; ALEKSEEV, Kirill; CATAI, Rodrigo Eduardo; NAGALLI, André; IZZO, Ronaldo Luis dos Santos; ROMANO, Cezar Augusto. Red clay application in the utilization of paper production sludge and scrap glass to fabricate ceramic materials. **Applied Clay Science**, *[S. l.]*, v. 107, p. 28–35, 2015. DOI: 10.1016/j.clay.2015.01.031. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131715000484. Acesso em: 28 maio. 2024.

NAICKER, Justin Emmanuel; GOVINDEN, Roshini; LEKHA, Prabashni; SITHOLE, Bruce. Transformation of pulp and paper mill sludge (PPMS) into a glucose-rich hydrolysate using green chemistry: Assessing pretreatment methods for enhanced hydrolysis. **Journal of Environmental Management**, *[S. l.]*, v. 270, p. 110914, 2020. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.110914. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479720308446?via%3Dihub. Acesso em: 22 maio. 2025.

NAM, Sunghyun; FRENCH, Alfred D.; CONDON, Brian D.; CONCHA, Monica. Segal crystallinity index revisited by the simulation of X-ray diffraction patterns of cotton cellulose Iβ and cellulose II. **Carbohydrate Polymers**, *[S. l.]*, v. 135, p. 1–9, 2016. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.08.035. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861715007766. Acesso em: 25 maio. 2024.

NAMAZI, Azadeh B.; GRANT ALLEN, D.; JIA, Charles Q. Microwave-assisted pyrolysis and activation of pulp mill sludge. **Biomass and Bioenergy**, *[S. l.]*, v. 73, p. 217–224, 2015. DOI: 10.1016/j.biombioe.2014.12.023. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953414005637. Acesso em: 22 maio. 2025.

NAQVI, Salman Raza; TARIQ, Rumaisa; HAMEED, Zeeshan; ALI, Imtiaz; NAQVI, Muhammad; CHEN, Wei-Hsin; CEYLAN, Selim; RASHID, Harith; AHMAD, Junaid; TAQVI, Syed A.; SHAHBAZ, Muhammad. Pyrolysis of high ash sewage sludge: Kinetics and thermodynamic analysis using Coats-Redfern method. **Renewable Energy**, *[S. l.]*, v. 131, p. 854–860, 2019. a. DOI: 10.1016/j.renene.2018.07.094. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960148118308917. Acesso em: 23 abr. 2024.

NAQVI, Salman Raza; TARIQ, Rumaisa; HAMEED, Zeeshan; ALI, Imtiaz; NAQVI, Muhammad; CHEN, Wei-Hsin; CEYLAN, Selim; RASHID, Harith; AHMAD, Junaid; TAQVI, Syed A.; SHAHBAZ, Muhammad. Pyrolysis of high ash sewage sludge: Kinetics and thermodynamic analysis using Coats-Redfern method. **Renewable Energy**, *[S. l.]*, v. 131, p. 854–860, 2019. b. DOI: 10.1016/j.renene.2018.07.094. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960148118308917. Acesso em: 23 abr. 2024.

NEBAGHE, K. C.; EL BOUNDATI, Youssef; ZIAT, Khadija; NAJI, Ahmed; RGHIOUI, Lotfi; SAIDI, Mohamed Saif Al. Comparison of linear and non-linear method for determination of optimum equilibrium isotherm for adsorption of copper(II) onto treated Martil sand. **Fluid Phase Equilibria**, *[S. l.]*, v. 430, n. 11, p. 188–194, 2016. DOI: 10.1016/j.fluid.2016.10.003. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378381216304952. Acesso em: 13 mar. 2026.

NETTO, Antonio Machado; NASCIMENTO, Marília Christian Gomes Morais; DE CAUX, Leonardo Souza; CORTEZ, Marcela de Oliveira Brahim; FERREIRA, José Pedro Rodrigues; MONTEIRO, Keivison Almeida; MOREIRA, Renata Pereira Lopes. Tertiary Treatment of Pulp Industry Effluents Using Activated Biochar Derived from Biological Sludge Within a Circular Economy Framework. **Processes**, *[S. l.]*, v. 13, n. 6, p. 1647, 2025. DOI: 10.3390/pr13061647. Disponível em: https://www.mdpi.com/2227-9717/13/6/1647. Acesso em: 20 ago. 2025.

NHUCHHEN, Daya Ram; ABDUL SALAM, P. Estimation of higher heating value of biomass from proximate analysis: A new approach. **Fuel**, *[S. l.]*, v. 99, p. 55–63, 2012. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.04.015. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236112002967. Acesso em: 19 maio. 2025.

NIINIPUU, Mirva; LATHAM, Kenneth G.; BOILY, Jean-François; BERGKNUT, Magnus; JANSSON, Stina. The impact of hydrothermal carbonization on the surface functionalities of wet waste materials for water treatment applications. **Environmental Science and Pollution Research**, *[S. l.]*, v. 27, n. 19, p. 24369–24379, 2020. DOI: 10.1007/s11356-020-08591-w. Disponível em: https://link.springer.com/10.1007/s11356-020-08591-w. Acesso em: 21 jun. 2023.

NODEHI, Ramin Nabizadeh; SHEIKHI, Razieh; GHOLAMI, Maryam. Application of response surface methodology in the photocatalytic removal of pollutants–a systematic review: characteristics, common mistakes, and qualitative evaluation of articles. **Results in Chemistry**, *[S. l.]*, v. 8, n. 12, p. 101584, 2024. DOI: 10.1016/j.rechem.2024.101584. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211715624002807. Acesso em: 24 fev. 2026.

NOROUZI, Samira; HEIDARI, Mohsen; ALIPOUR, Vali; RAHMANIAN, Omid; FAZLZADEH, Mehdi; MOHAMMADI-MOGHADAM, Fazel; NOURMORADI, Heshmatollah; GOUDARZI, Babak; DINDARLOO, Kavoos. Preparation, characterization and Cr(VI) adsorption evaluation of NaOH-activated carbon produced

from Date Press Cake; an agro-industrial waste. **Bioresource Technology**, *[S. l.]*, v. 258, p. 48–56, 2018. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.02.106. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852418303031. Acesso em: 1 nov. 2023.

NUNES, Cleiton A.; GUERREIRO, Mário C. Estimation of surface area and pore volume of activated carbons by methylene blue and iodine numbers. **Química Nova**, *[S. l.]*, v. 34, n. 3, p. 472–476, 2011. DOI: 10.1590/S0100-40422011000300020. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422011000300020&lng=en&nrm=iso&tlng=en. Acesso em: 21 fev. 2026.

NÚÑEZ-GÓMEZ, Dámaris; MARTÍNEZ-NICOLÁS, Juan José; LEGUA, Pilar; GIMÉNEZ-VALERO, Carlos; MACIÁ-VÁZQUEZ, Alejandro Andy; MELGAREJO, Pablo. Comparative Evaluation of Boron Sorption Dynamics on Zeolites in Irrigation Waters: An Isothermal Modeling Approach. **Molecules**, *[S. l.]*, v. 29, n. 11, p. 2545, 2024. DOI: 10.3390/molecules29112545. Disponível em: https://www.mdpi.com/1420-3049/29/11/2545. Acesso em: 11 mar. 2026.

ODA, Tatiana Yuri Ramos; REZENDE, Ana Augusta Passos; SOUSA, Rita de Cássia Superbi; SILVA, Cláudio Mudadu; PEREIRA, Alex Cardoso. Pulp mill sludge-derived carbon activated with an alternative source of chemicals and its application in wastewater treatment – An approach for byproducts valorization. **Journal of Environmental Management**, *[S. l.]*, v. 298, p. 113477, 2021. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.113477. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479721015395. Acesso em: 25 out. 2022.

OEC, Observatory of Economic Complexity. **Activated Carbon**. 2022. Disponível em: https://oec.world/en/profile/hs/activated-carbon. Acesso em: 31 maio. 2024.

OSMAN, Ahmed I.; FAWZY, Samer; FARGHALI, Mohamed; EL-AZAZY, Marwa; ELGARAHY, Ahmed M.; FAHIM, Ramy Amer; MAKSOUD, M. I. A. Abdel; AJLAN, Abbas Abdullah; YOUSRY, Mahmoud; SALEEM, Yasmeen; ROONEY, David W. Biochar for agronomy, animal farming, anaerobic digestion, composting, water treatment, soil remediation, construction, energy storage, and carbon sequestration: a review. **Environmental Chemistry Letters**, *[S. l.]*, v. 20, n. 4, p. 2385–2485, 2022. DOI: 10.1007/s10311-022-01424-x. Disponível em: https://link.springer.com/10.1007/s10311-022-01424-x. Acesso em: 22 maio. 2024.

OUADI, Miloud; FIVGA, Antzela; JAHANGIRI, Hessam; SAGHIR, Muhammad; HORNUNG, Andreas. A Review of the Valorization of Paper Industry Wastes by Thermochemical Conversion. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, *[S. l.]*, v. 58, n. 35, p. 15914–15929, 2019. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b00635. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.9b00635. Acesso em: 9 abr. 2023.

OZCELIK, Tijen Over; ALTINTIG, Esra; CETINKAYA, Mehmet; AK, Dilay Bozdag; SARICI, Birsen; ATES, Asude. Methylene Blue Removal Using Activated Carbon from Olive Pits: Response Surface Approach and Artificial Neural Network. **Processes**, *[S. l.]*, v. 13, n. 2, p. 347, 2025. DOI: 10.3390/pr13020347. Disponível em:

https://www.mdpi.com/2227-9717/13/2/347. Acesso em: 19 maio. 2025.

PAHNILA, Mika; KOSKELA, Aki; SULASALMI, Petri; FABRITIUS, Timo. A Review of Pyrolysis Technologies and the Effect of Process Parameters on Biocarbon Properties. **Energies**, *[S. l.]*, v. 16, n. 19, p. 6936, 2023. DOI: 10.3390/en16196936. Disponível em: https://www.mdpi.com/1996-1073/16/19/6936. Acesso em: 20 ago. 2025.

PARK, Sunkyu; BAKER, John O.; HIMMEL, Michael E.; PARILLA, Philip A.; JOHNSON, David K. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. **Biotechnology for Biofuels**, *[S. l.]*, v. 3, n. 1, p. 10, 2010. DOI: 10.1186/1754-6834-3-10. Disponível em: https://biotechnologyforbiofuels.biomedcentral.com/articles/10.1186/1754-6834-3-10. Acesso em: 25 maio. 2024.

PATEL, Kartik; PATEL, Niky; VAGHAMSHI, Nilam; SHAH, Kamlesh; DUGGIRALA, Srinivas Murty; DUDHAGARA, Pravin. Trends and strategies in the effluent treatment of pulp and paper industries: A review highlighting reactor options. **Current Research in Microbial Sciences**, *[S. l.]*, v. 2, p. 100077, 2021. DOI: 10.1016/j.crmicr.2021.100077. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2666517421000560. Acesso em: 17 nov. 2022.

PATRA, Biswa R.; NANDA, Sonil; DALAI, Ajay K.; MEDA, Venkatesh. Taguchi-based process optimization for activation of agro-food waste biochar and performance test for dye adsorption. **Chemosphere**, *[S. l.]*, v. 285, n. July, p. 131531, 2021. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131531. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653521020038. Acesso em: 9 set. 2022.

PAZ, Elaine da Cunha Silva; PASCHOALATO, Cristina Filomêna Pereira Rosa; ARRUDA, Matheus Gomes; SILVA, Giulliano Guimarães; SANTOS, Michelle Ludmila Guedes; PEDROZA, Marcelo Mendes; OLIVEIRA, Luciana Rezende Alves. Production and characterization of the solid product of coconut pyrolysis. **Biomass Conversion and Biorefinery**, *[S. l.]*, v. 13, n. 7, p. 6317–6329, 2023. DOI: 10.1007/s13399-021-01561-3. Disponível em: https://link.springer.com/10.1007/s13399-021-01561-3. Acesso em: 20 nov. 2023.

PEDROZA, Marcelo Mendes; DE OLIVEIRA, Meriele Cristina Costa Rodrigues; PAZ, Elaine da Cunha Silva; ARRUDA, Matheus Gomes; JÚNIOR, Joel Carlos Zukowski; LÔBO, Ranyere do Nascimento. Mass balance and characterization of bio-oil from sludge pyrolysis generated in the treatment of effluent from the biodiesel industry. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, *[S. l.]*, v. 24, n. 6, p. 2303–2313, 2022. DOI: 10.1007/s10163-022-01478-7. Disponível em: https://link.springer.com/10.1007/s10163-022-01478-7. Acesso em: 20 nov. 2023.

PEDROZA, Marcelo Mendes; MACHADO, P. R. S.; SILVA, J. G. D.; ARRUDA, Matheus Gomes; PICANÇO, Aurélio Pessôa. Production and application of activated carbon obtained from the thermochemical degradation of corn cob. **Journal of Applied Research and Technology**, *[S. l.]*, v. 21, n. 6, p. 952–964, 2023. DOI:

10.22201/icat.24486736e.2023.21.6.2173. Disponível em: https://jart.icat.unam.mx/index.php/jart/article/view/2173.

PEDROZA, Marcelo Mendes; SOUSA, João Fernandes De; VIEIRA, Glaúcia Eliza Gama; BEZERRA, Márcio Barbalho Dantas. Characterization of the products from the pyrolysis of sewage sludge in 1 kg/h rotating cylinder reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, *[S. l.]*, v. 105, p. 108–115, 2014. DOI: 10.1016/j.jaap.2013.10.009. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237013002222. Acesso em: 17 jun. 2024.

PEI, Jin; YAO, Hong; WANG, Hui; REN, Jia; YU, Xiaohua. Comparison of ozone and thermal hydrolysis combined with anaerobic digestion for municipal and pharmaceutical waste sludge with tetracycline resistance genes. **Water Research**, *[S. l.]*, v. 99, p. 122–128, 2016. DOI: 10.1016/j.watres.2016.04.058. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135416302676. Acesso em: 19 abr. 2023.

PEREZ, Libardo Estupiñan; SARKAR, Partha; RAJENDRAN, Arvind. Experimental validation of multi-objective optimization techniques for design of vacuum swing adsorption processes. **Separation and Purification Technology**, *[S. l.]*, v. 224, n. 4, p. 553–563, 2019. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.05.039. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586619308378. Acesso em: 24 fev. 2026.

PEZOTI, Osvaldo; CAZETTA, André L.; BEDIN, Karen C.; SOUZA, Lucas S.; MARTINS, Alessandro C.; SILVA, Taís L.; SANTOS JÚNIOR, Oscar O.; VISENTAINER, Jesuí V.; ALMEIDA, Vitor C. NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, *[S. l.]*, v. 288, p. 778–788, 2016. DOI: 10.1016/j.cej.2015.12.042. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894715017131?via%3Dihub. Acesso em: 5 jun. 2025.

PHUTHONGKHAO, Piyanut; PHASIN, Kitanchalee; BOONMA, Purita; KHUNPHONOI, Rattabal; KANCHANATIP, Ekkachai; SUWANNARUANG, Totsaporn; SHIVARAJU, Harikaranahalli Puttaiah; WANTALA, Kitirote. Preparation and characterization of hydrothermally processed carbonaceous hydrochar from pulp and paper sludge waste. **Biomass Conversion and Biorefinery**, *[S. l.]*, v. 14, n. 14, p. 15493–15510, 2024. DOI: 10.1007/s13399-023-03761-5. Disponível em: https://link.springer.com/10.1007/s13399-023-03761-5. Acesso em: 13 mar. 2023.

PLACKETT, R. L.; BURMAN, J. P. The Design of Optimum Multifactorial Experiments. **Biometrika**, *[S. l.]*, v. 33, n. 4, p. 305, 1946. DOI: 10.2307/2332195. Disponível em: https://www.jstor.org/stable/2332195?origin=crossref. Acesso em: 19 maio. 2025.

POSTAI, Debora Luiza; DEMARCHI, Carla Albertina; ZANATTA, Francielle; MELO, Danielle Caroline Cipriani; RODRIGUES, Clóvis Antonio. Adsorption of rhodamine B

and methylene blue dyes using waste of seeds of Aleurites Moluccana, a low cost adsorbent. **Alexandria Engineering Journal**, *[S. l.]*, v. 55, n. 2, p. 1713–1723, 2016. DOI: 10.1016/j.aej.2016.03.017. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1110016816300308. Acesso em: 9 mar. 2026.

POSTAWA, Karol; FAŁTYNOWICZ, Hanna; SZCZYGIEŁ, Jerzy; BERAN, Elżbieta; KUŁAŻYŃSKI, Marek. Analyzing the kinetics of waste plant biomass pyrolysis via thermogravimetry modeling and semi-statistical methods. **Bioresource Technology**, *[S. l.]*, v. 344, p. 126181, 2022. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.126181. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852421015236. Acesso em: 27 maio. 2025.

PÖYKIÖ, Risto; WATKINS, Gary; DAHL, Olli. Characterization of primary and secondary wastewater treatment sludge from a pulp and board mill complex to evaluate the feasibility of utilization as a soil amendment agent and a fertilizer product. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, *[S. l.]*, v. 3, n. 3, p. 88–95, 2018. DOI: 10.21967/jbb.v3i3.174. Disponível em: http://jbb.xml-journal.net/en/article/doi/10.21967/jbb.v3i3.174. Acesso em: 17 maio. 2024.

PRADEEP, Mallamolla; PANWAR, N. L.; DIVYANGKUMAR, Nakum. Torrefaction of agricultural biomass: A state-of-the-art review on transforming waste into clean energy. **Energy 360**, *[S. l.]*, v. 3, p. 100023, 2025. DOI: 10.1016/j.energ.2025.100023. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2950487225000108. Acesso em: 20 out. 2025.

PRAJAPATI, Anuj Kumar; MONDAL, Monoj Kumar. Comprehensive kinetic and mass transfer modeling for methylene blue dye adsorption onto CuO nanoparticles loaded on nanoporous activated carbon prepared from waste coconut shell. **Journal of Molecular Liquids**, *[S. l.]*, v. 307, p. 112949, 2020. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.112949. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167732220308904. Acesso em: 4 fev. 2026.

PREMCHAND, Premchand; DEMICHELIS, Francesca; GALLETTI, Camilla; CHIARAMONTI, David; BENSAID, Samir; ANTUNES, Elsa; FINO, Debora. Enhancing biochar production: A technical analysis of the combined influence of chemical activation (KOH and NaOH) and pyrolysis atmospheres (N2/CO2) on yields and properties of rice husk-derived biochar. **Journal of Environmental Management**, *[S. l.]*, v. 370, p. 123034, 2024. DOI: 10.1016/j.jenvman.2024.123034. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479724030202. Acesso em: 15 maio. 2025.

QIN, Yuanyuan; QIN, Juanjuan; ZHOU, Xueming; YANG, Yanrong; CHEN, Rongzhi; TAN, Jihua; XIAO, Kang; WANG, Xinming. Effects of pH on light absorption properties of water-soluble organic compounds in particulate matter emitted from typical emission sources. **Journal of Hazardous Materials**, *[S. l.]*, v. 424, n. 3, p. 127688, 2022. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.127688. Disponível em:

https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030438942102656X. Acesso em: 4 mar. 2026.

QIU, Bingbing; SHAO, Qianni; SHI, Jicheng; YANG, Chenhao; CHU, Huaqiang. Application of biochar for the adsorption of organic pollutants from wastewater: Modification strategies, mechanisms and challenges. **Separation and Purification Technology**, *[S. l.]*, v. 300, n. 3, p. 121925, 2022. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.121925. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586622014800. Acesso em: 4 mar. 2026.

RAHMAN, Md Maksudur; LIU, Ronghou; CAI, Junmeng. Catalytic fast pyrolysis of biomass over zeolites for high quality bio-oil – A review. **Fuel Processing Technology**, *[S. l.]*, v. 180, p. 32–46, 2018. DOI: 10.1016/j.fuproc.2018.08.002. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382018310282. Acesso em: 19 out. 2025.

RAMOS, Márcio Daniel Nicodemos; RANGEL, Angélica Santos; AZEVEDO, Karina Siqueira; MELO, Maria Gabriela Batista; OLIVEIRA, Maria Caroline; WATANABE, Camila Miwa Uchida; PEREIRA, Fernanda Ferreira; SILVA, Cláudio Mudadu; AGUIAR, André. Characteristics and treatment of Brazilian pulp and paper mill effluents: a review. **Environmental Monitoring and Assessment**, *[S. l.]*, v. 194, n. 9, p. 651, 2022. DOI: 10.1007/s10661-022-10331-1. Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1007/s10661-022-10331-1. Acesso em: 18 set. 2025.

RÁPÓ, Eszter; TONK, Szende. Factors Affecting Synthetic Dye Adsorption; Desorption Studies: A Review of Results from the Last Five Years (2017–2021). **Molecules**, *[S. l.]*, v. 26, n. 17, p. 5419, 2021. DOI: 10.3390/molecules26175419. Disponível em: https://www.mdpi.com/1420-3049/26/17/5419. Acesso em: 4 mar. 2026.

RAZA, Mohsin; ABU-JDAYIL, Basim; INAYAT, Abrar. Pyrolytic kinetics and thermodynamic analyses of date seeds at different heating rates using the Coats–Redfern method. **Fuel**, *[S. l.]*, v. 342, p. 127799, 2023. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.127799. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001623612300412X#s0010. Acesso em: 24 maio. 2025.

RAZA, Mohsin; INAYAT, Abrar; AHMED, Ashfaq; JAMIL, Farrukh; GHENAI, Chaouki; NAQVI, Salman R.; SHANABLEH, Abdallah; AYOUB, Muhammad; WARIS, Ammara; PARK, Young-Kwon. Progress of the Pyrolyzer Reactors and Advanced Technologies for Biomass Pyrolysis Processing. **Sustainability**, *[S. l.]*, v. 13, n. 19, p. 11061, 2021. DOI: 10.3390/su131911061. Disponível em: https://www.mdpi.com/2071-1050/13/19/11061/htm. Acesso em: 19 out. 2025.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A Useful Adsorption Isotherm. **The Journal of Physical Chemistry**, *[S. l.]*, v. 63, n. 6, p. 1024–1024, 1959. DOI: 10.1021/j150576a611. Disponível em:

https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j150576a611. Acesso em: 11 mar. 2026.

REIS, Beatriz Gasparini; SILVEIRA, Amanda Lemes; LEBRON, Yuri Abner Rocha; MOREIRA, Victor Rezende; TEIXEIRA, Luiza Procopio Tostes; OKUMA, Adriana Akemi; AMARAL, Míriam Cristina Santos; LANGE, Liséte Celina. Comprehensive investigation of landfill leachate treatment by integrated Fenton/microfiltration and aerobic membrane bioreactor with nanofiltration. **Process Safety and Environmental Protection**, *[S. l.]*, v. 143, p. 121–128, 2020. DOI: 10.1016/j.psep.2020.06.037. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0957582020315822. Acesso em: 6 jun. 2024.

REIS, Glaydson Simões Dos; BERGNA, Davide; TUOMIKOSKI, Sari; GRIMM, Alejandro; LIMA, Eder Claudio; THYREL, Mikael; SKOGLUND, Nils; LASSI, Ulla; LARSSON, Sylvia H. Preparation and Characterization of Pulp and Paper Mill Sludge-Activated Biochars Using Alkaline Activation: A Box–Behnken Design Approach. **ACS Omega**, *[S. l.]*, v. 7, n. 36, p. 32620–32630, 2022. a. DOI: 10.1021/acsomega.2c04290. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.2c04290. Acesso em: 9 abr. 2023.

REIS, Glaydson Simões Dos; BERGNA, Davide; TUOMIKOSKI, Sari; GRIMM, Alejandro; LIMA, Eder Claudio; THYREL, Mikael; SKOGLUND, Nils; LASSI, Ulla; LARSSON, Sylvia H. Preparation and Characterization of Pulp and Paper Mill Sludge-Activated Biochars Using Alkaline Activation: A Box–Behnken Design Approach. **ACS Omega**, *[S. l.]*, v. 7, n. 36, p. 32620–32630, 2022. b. DOI: 10.1021/acsomega.2c04290. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.2c04290. Acesso em: 10 mar. 2023.

REVELLAME, Emmanuel D.; FORTELA, Dhan Lord; SHARP, Wayne; HERNANDEZ, Rafael; ZAPPI, Mark E. Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. **Cleaner Engineering and Technology**, *[S. l.]*, v. 1, p. 100032, 2020. DOI: 10.1016/j.clet.2020.100032. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S266679082030032X. Acesso em: 1 mar. 2026.

REVERTE, Cédric; DIRION, Jean-Louis; CABASSUD, Michel. Kinetic model identification and parameters estimation from TGA experiments. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, *[S. l.]*, v. 79, n. 1–2, p. 297–305, 2007. DOI: 10.1016/j.jaap.2006.12.021. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016523700600194X. Acesso em: 27 maio. 2025.

REZA, M. Toufiq; LYNAM, Joan G.; UDDIN, M. Helal; CORONELLA, Charles J. Hydrothermal carbonization: Fate of inorganics. **Biomass and Bioenergy**, *[S. l.]*, v. 49, p. 86–94, 2013. DOI: 10.1016/j.biombioe.2012.12.004. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0961953412005028. Acesso em: 20 out. 2025.

RODRIGUES, Bruna Virgínia Cunha; DE CÁSSIA OLIVEIRA CARNEIRO, Angélica; SILVA, Claudio Mudadu; TORRES, Caio Moreira Miquelino Eleto; DE MAGALHÃES,

Mateus Alves. Wet route pellets production using primary sludge from kraft pulp mill. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, *[S. l.]*, v. 36, n. 2, p. 343–352, 2021. DOI: 10.1515/npprj-2020-0105. Disponível em: https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/npprj-2020-0105/html. Acesso em: 10 mar. 2024.

RODRIGUES, Maria Isabel; IEMMA, Antonio Francisco. **Planejamento de Experimentos & Otimização de Processos**. 3a. ed. Campinas, SP: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2014.

ROMANÍ, Aloia; DEL-RÍO, Pablo G.; RUBIRA, Alexandre; PÉREZ, María José; GARROTE, Gil. Co-valorization of discarded wood pinchips and sludge from the pulp and paper industry for production of advanced biofuels. **Industrial Crops and Products**, *[S. l.]*, v. 209, p. 117992, 2024. DOI: 10.1016/j.indcrop.2023.117992. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926669023017570. Acesso em: 18 jan. 2024.

ROUQUEROL, Françoise; ROUQUEROL, Jean; SING, Kenneth. **Adsorption by Powders and Porous Solids**. [s.l.] : Elsevier, 1999. DOI: 10.1016/B978-0-12-598920-6.X5000-3. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780125989206X50003. Acesso em: 15 maio. 2025.

ROY, Hridoy; PRANTIKA, Tonima Rahman; RIYAD, M. ..; PAUL, Samrita; ISLAM, Md. Shahinoo. Synthesis, characterizations, and RSM analysis of Citrus macroptera peel derived biochar for textile dye treatment. **South African Journal of Chemical Engineering**, *[S. l.]*, v. 41, p. 129–139, 2022. DOI: 10.1016/j.sajce.2022.05.008. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1026918522000373. Acesso em: 1 fev. 2023.

RUEDA, Anette Paulin Mercado. Analysis of variance. *In*: **Translational Sports Medicine**. [s.l.] : Elsevier, 2023. p. 157–160. DOI: 10.1016/B978-0-323-91259-4.00099-0. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780323912594000990. Acesso em: 10 mar. 2026.

SAHA, Nepu; SABA, Akbar; SAHA, Pretom; MCGAUGHY, Kyle; FRANQUI-VILLANUEVA, Diana; ORTS, William J.; HART-COOPER, William M.; REZA, M. Toufiq. Hydrothermal Carbonization of Various Paper Mill Sludges: An Observation of Solid Fuel Properties. **Energies**, *[S. l.]*, v. 12, n. 5, p. 858, 2019. DOI: 10.3390/en12050858. Disponível em: https://www.mdpi.com/1996-1073/12/5/858. Acesso em: 5 abr. 2026.

SALAMEH, Tareq; TAWALBEH, Muhammad; AL-SHANNAG, Mohammad; SAIDAN, Motasem; MELHEM, Khalid Bani; ALKASRAWI, Malek. Energy saving in the process of bioethanol production from renewable paper mill sludge. **Energy**, *[S. l.]*, v. 196, p. 117085, 2020. DOI: 10.1016/j.energy.2020.117085. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544220301924. Acesso em: 30 abr. 2024.

SALIMBENI, Andrea; DI BIANCA, Marta; LOMBARDI, Giacomo; RIZZO, Andrea Maria; CHIARAMONTI, David. Opportunities of Integrating Slow Pyrolysis and Chemical Leaching for Extraction of Critical Raw Materials from Sewage Sludge. **Water**, *[S. l.]*, v. 15, n. 6, p. 1060, 2023. DOI: 10.3390/w15061060. Disponível em: https://www.mdpi.com/2073-4441/15/6/1060. Acesso em: 15 maio. 2025.

SALIMI, Mohammad; BALOU, Salar; KOHANSAL, Komeil; BABAEI, Khosrow; TAVASOLI, Ahmad; ANDACHE, Mahmoud. Optimizing the Preparation of Meso- and Microporous Canola Stalk-Derived Hydrothermal Carbon via Response Surface Methodology for Methylene Blue Removal. **Energy & Fuels**, *[S. l.]*, v. 31, n. 11, p. 12327–12338, 2017. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b02440. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.energyfuels.7b02440. Acesso em: 28 fev. 2026.

SANTOS, Michelle Ludmila Guedes Dos; PAZ, Elaine da Cunha Silva; SILVA, E. M.; PEDROZA, Marcelo Mendes; OLIVEIRA, L. R. A. Adsorption of Congo red textile dye on pineapple activated charcoal. **Journal of Applied Research and Technology**, *[S. l.]*, v. 23, n. 1, p. 22–32, 2025. DOI: 10.22201/icat.24486736e.2025.23.1.2483. Disponível em: https://jart.icat.unam.mx/index.php/jart/article/view/2483. Acesso em: 19 maio. 2025.

SCHWAAB, Marcio; STEFFANI, Evandro; BARBOSA-COUTINHO, Elisa; SEVERO JÚNIOR, João B. Critical analysis of adsorption/diffusion modelling as a function of time square root. **Chemical Engineering Science**, *[S. l.]*, v. 173, p. 179–186, 2017. DOI: 10.1016/j.ces.2017.07.037. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250917304840. Acesso em: 13 mar. 2026.

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN JR., A. E.; CONRAD, C. M. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, *[S. l.]*, v. 29, n. 10, p. 786–794, 1959. DOI: 10.1177/004051755902901003. Disponível em: https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/004051755902901003. Acesso em: 25 maio. 2024.

SELVAMUTHU, Dharmaraja; DAS, Dipayan. **Introduction to Statistical Methods, Design of Experiments and Statistical Quality Control**. Singapore: Springer Singapore, 2018. DOI: 10.1007/978-981-13-1736-1. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/978-981-13-1736-1. Acesso em: 23 jun. 2025.

SELVARAJ, Paul Sebastian; ETTIYAGOUNDER, Parameswari; SABARISH, K.; PERIASAMY, Kalaiselvi; RENGASAMY, Balamurugan; VEERASWAMY, Davamani; KARCHIYAPPAN, Thirugnanasambandham; KATHIRVEL, Suganya. Hydrothermal carbonization approach for transforming biomass waste to value added hydrochar and its applications in water remediation. **Desalination and Water Treatment**, *[S. l.]*, v. 322, p. 101199, 2025. DOI: 10.1016/j.dwt.2025.101199. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1944398625002152. Acesso em: 26 jun. 2025.

SERAFIN, Jarosław; DZIEJARSKI, Bartosz; RODRÍGUEZ-ESTUPIÑÁN, Paola;

FERNÁNDEZ, Valentina Bernal; GIRALDO, Liliana; SREŃSCEK-NAZZAL, Joanna; MICHALKIEWICZ, Beata; MORENO-PIRAJÁN, Juan Carlos. Effective synthesis route of renewable activated biocarbons adsorbent for high CO2, CH4, H2, N2, C2H4 gas storage and CO2/N2, CO2/CH4, CO2/H2, C2H4/CH4 selectivity. **Fuel**, *[S. l.]*, v. 374, n. 1, p. 132462, 2024. DOI: 10.1016/j.fuel.2024.132462. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236124016107. Acesso em: 24 fev. 2026.

SEREDYCH, Mykola; BANDOSZ, Teresa J. Removal of copper on composite sewage sludge/industrial sludge-based adsorbents: The role of surface chemistry. **Journal of Colloid and Interface Science**, *[S. l.]*, v. 302, n. 2, p. 379–388, 2006. DOI: 10.1016/j.jcis.2006.06.017. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979706005182. Acesso em: 21 fev. 2026.

SHARMA, Pooja; TRIPATHI, Sonam; CHANDRA, Ram. Highly efficient phytoremediation potential of metal and metalloids from the pulp paper industry waste employing Eclipta alba (L) and Alternanthera philoxeroide (L): Biosorption and pollution reduction. **Bioresource Technology**, *[S. l.]*, v. 319, p. 124147, 2021. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.124147. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852420314218. Acesso em: 9 abr. 2023.

SHARMA, Tanima; HAKEEM, Ibrahim Gbolahan; GUPTA, Akhilendra Bhushan; JOSHI, Jyeshtharaj; SHAH, Kalpit; VUPPALADADIYAM, Arun Krishna; SHARMA, Abhishek. Parametric influence of process conditions on thermochemical techniques for biochar production: A state-of-the-art review. **Journal of the Energy Institute**, *[S. l.]*, v. 113, p. 101559, 2024. DOI: 10.1016/j.joei.2024.101559. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1743967124000370. Acesso em: 21 fev. 2026.

SHAWWA, Ayman R.; SMITH, Daniel W.; SEGO, David C. Color and chlorinated organics removal from pulp mills wastewater using activated petroleum coke. **Water Research**, *[S. l.]*, v. 35, n. 3, p. 745–749, 2001. DOI: 10.1016/S0043-1354(00)00322-5. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135400003225. Acesso em: 10 mar. 2026.

SHEHA, Dania; KHALAF, Hasan; DAGHESTANI, Nader. Experimental Design Methodology for the Preparation of Activated Carbon from Sewage Sludge by Chemical Activation Process. **Arabian Journal for Science and Engineering**, *[S. l.]*, v. 38, n. 11, p. 2941–2951, 2013. DOI: 10.1007/s13369-012-0470-4. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/s13369-012-0470-4. Acesso em: 31 jan. 2026.

SIERRA, Irene; EPELDE, Eva; AYASTUY, José L.; IRIARTE-VELASCO, Unai. Production of sludge biochar by steam pyrolysis and acid treatment: Study of the activation mechanism and its impact on physicochemical properties. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, *[S. l.]*, v. 180, p. 106545, 2024. DOI: 10.1016/j.jaap.2024.106545. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237024002006#sec0010.

Acesso em: 19 out. 2025.

SILVA, Giovana Lopes; LIMA, Herdjania Veras De; CAMPANHA, Mônica Matoso; GILKES, Robert John; OLIVEIRA, Teogenes Senna. Soil physical quality of Luvisols under agroforestry, natural vegetation and conventional crop management systems in the Brazilian semi-arid region. **Geoderma**, *[S. l.]*, v. 167–168, p. 61–70, 2011. DOI: 10.1016/j.geoderma.2011.09.009. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001670611100276X. Acesso em: 23 jul. 2024.

SIMÃO, Lisandro; HOTZA, Dachamir; RAUPP-PEREIRA, Fabiano; LABRINCHA, João António; MONTEDO, Oscar Rubem Klegues. Wastes from pulp and paper mills - a review of generation and recycling alternatives. **Cerâmica**, *[S. l.]*, v. 64, n. 371, p. 443–453, 2018. DOI: 10.1590/0366-69132018643712414. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132018000300443&lng=en&tlng=en. Acesso em: 14 abr. 2023.

SIMÓN, Daiana; PALET, Cristina; CRISTÓBAL, Adrián. Cadmium Removal by Adsorption on Biochars Derived from Wood Industry and Craft Beer Production Wastes. **Water**, *[S. l.]*, v. 16, n. 13, p. 1905, 2024. DOI: 10.3390/w16131905. Disponível em: https://www.mdpi.com/2073-4441/16/13/1905. Acesso em: 12 mar. 2026.

SING, Kenneth S. W.; ROUQUEROL, Françoise; LLEWELLYN, Philip; ROUQUEROL, Jean. Assessment of Microporosity. *In*: **Adsorption by Powders and Porous Solids**. [s.l.] : Elsevier, 2014. a. p. 303–320. DOI: 10.1016/B978-0-08-097035-6.00009-7. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780080970356000097. Acesso em: 17 out. 2025.

SING, Kenneth S. W.; ROUQUEROL, Françoise; ROUQUEROL, Jean; LLEWELLYN, Philip. Assessment of Mesoporosity. *In*: **Adsorption by Powders and Porous Solids**. [s.l.] : Elsevier, 2014. b. p. 269–302. DOI: 10.1016/B978-0-08-097035-6.00008-5. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780080970356000085. Acesso em: 17 out. 2025.

SING, Kenneth Stafford William. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, *[S. l.]*, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985. DOI: 10.1351/pac198557040603. Disponível em: https://www.degruyter.com/document/doi/10.1351/pac198557040603/html. Acesso em: 18 maio. 2025.

SINGH, Ajay Kumar; KUMAR, Adarsh; CHANDRA, Ram. Environmental pollutants of paper industry wastewater and their toxic effects on human health and ecosystem. **Bioresource Technology Reports**, *[S. l.]*, v. 20, p. 101250, 2022. DOI: 10.1016/j.biteb.2022.101250. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2589014X22003073. Acesso em: 1 maio.

2023.

SINGH, S. K.; KULKARNI, Shilpa; KUMAR, Vivek; VASHISTHA, Prabhat. Sustainable utilization of deinking paper mill sludge for the manufacture of building bricks. **Journal of Cleaner Production**, *[S. l.]*, v. 204, p. 321–333, 2018. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.09.028. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652618327409. Acesso em: 28 maio. 2024.

SINGH, Vikash; CHAKRAVARTHI, M. Harish; SRIVASTAVA, Vimal Chandra. Chemically modified biochar derived from effluent treatment plant sludge of a distillery for the removal of an emerging pollutant, tetracycline, from aqueous solution. **Biomass Conversion and Biorefinery**, *[S. l.]*, v. 11, n. 6, p. 2735–2746, 2021. DOI: 10.1007/s13399-020-00683-4. Disponível em: https://link.springer.com/10.1007/s13399-020-00683-4. Acesso em: 27 nov. 2023.

SIPS, Robert. On the Structure of a Catalyst Surface. **The Journal of Chemical Physics**, *[S. l.]*, v. 16, n. 5, p. 490–495, 1948. DOI: 10.1063/1.1746922. Disponível em: https://pubs.aip.org/jcp/article/16/5/490/313266/On-the-Structure-of-a-Catalyst-Surface. Acesso em: 13 mar. 2026.

SKOGLUND, Nils; THYREL, Mikael; PERRIN, Jonathan; STRANDBERG, Anna. Characterisation of ash particles from co-combustion of bark and sludges from pulp and paper industry. **Fuel**, *[S. l.]*, v. 340, p. 127597, 2023. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.127597. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236123002107. Acesso em: 24 abr. 2023.

SOMSIRIPAN, Thotsaporn; SANGWICHIEN, Chayanoot. Enhancement of adsorption capacity of Methylene blue, Malachite green, and Rhodamine B onto KOH activated carbon derived from oil palm empty fruit bunches. **Arabian Journal of Chemistry**, *[S. l.]*, v. 16, n. 12, p. 105270, 2023. DOI: 10.1016/j.arabjc.2023.105270. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1878535223007323. Acesso em: 31 out. 2023.

SOUSA, Ana Maria do Sacramento Lopes; PINTO, Isabel S. S.; MACHADO, Luís Miguel Oliveira; GANDO-FERREIRA, Licínio M.; QUINA, Margarida J. M. J. Sustainability of kraft pulp mills: Bleaching technologies and sequences with reduced water use. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, *[S. l.]*, v. 125, p. 58–70, 2023. DOI: 10.1016/j.jiec.2023.05.033. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X23003234. Acesso em: 25 set. 2023.

SOUZA, Claudineia de Souza; BOMFIM, Marcela Rebouças; ALMEIDA, Maria da Conceição De; ALVES, Lucas de Souza; SANTANA, Welder Neves De; AMORIM, Itamar Carlos da Silva; SANTOS, Jorge Antonio Gonzaga. Induced changes of pyrolysis temperature on the physicochemical traits of sewage sludge and on the potential ecological risks. **Scientific Reports**, *[S. l.]*, v. 11, n. 1, p. 974, 2021. DOI: 10.1038/s41598-020-79658-4. Disponível em:

https://www.nature.com/articles/s41598-020-79658-4. Acesso em: 24 abr. 2025.

SOUZA, Alana Gabrieli De; ROCHA, Daniel Belchior; KANO, Fabiany Sayuri; ROSA, Derval dos Santos. Valorization of industrial paper waste by isolating cellulose nanostructures with different pretreatment methods. **Resources, Conservation and Recycling**, *[S. l.]*, v. 143, p. 133–142, 2019. DOI: 10.1016/j.resconrec.2018.12.031. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921344918304877. Acesso em: 24 maio. 2023.

SPENCER, William; IBANA, Don; SINGH, Pritam; NIKOLOSKI, Aleksandar N. Effect of Surface Area, Particle Size and Acid Washing on the Quality of Activated Carbon Derived from Lower Rank Coal by KOH Activation. **Sustainability**, *[S. l.]*, v. 16, n. 14, p. 5876, 2024. DOI: 10.3390/su16145876. Disponível em: https://www.mdpi.com/2071-1050/16/14/5876. Acesso em: 21 fev. 2026.

SREEKUMAR, Nidhin; SUNDAR, K.; UDAYAN, Aswathy. Linearized Forms of Langmuir Equations and Its Effect on the Prediction of Biosorption of Cr (VI) on Neem Leaf Powder. **International Journal of Recent Technology and Engineering**, *[S. l.]*, v. 8, n. 4S2, p. 651–654, 2019. DOI: 10.35940/ijrte.D1137.1284S219. Disponível em: https://www.ijrte.org/wp-content/uploads/papers/v8i4s2/D11371284S219.pdf. Acesso em: 1 mar. 2026.

SUBRAMANYAM, Busetty; DAS, Ashutosh. Linearised and non-linearised isotherm models optimization analysis by error functions and statistical means. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, *[S. l.]*, v. 12, n. 1, p. 92, 2014. DOI: 10.1186/2052-336X-12-92. Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1186/2052-336X-12-92. Acesso em: 11 mar. 2026.

SUN, Yuqing; XIONG, Xinni; HE, Mingjing; XU, Zibo; HOU, Deyi; ZHANG, Weihua; OK, Yong Sik; RINKLEBE, Jörg; WANG, Linling; TSANG, Daniel C. W. Roles of biochar-derived dissolved organic matter in soil amendment and environmental remediation: A critical review. **Chemical Engineering Journal**, *[S. l.]*, v. 424, p. 130387, 2021. DOI: 10.1016/j.cej.2021.130387. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894721019732.

TAKAGI, Hideyuki; MARUYAMA, Katsuhisa; YOSHIZAWA, Noriko; YAMADA, Yoshio; SATO, Yoshiki. XRD analysis of carbon stacking structure in coal during heat treatment. **Fuel**, *[S. l.]*, v. 83, n. 17–18, p. 2427–2433, 2004. DOI: 10.1016/j.fuel.2004.06.019. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236104001851. Acesso em: 1 mar. 2026.

TALWAR, Prakhar; AGUDELO, Mariana Alzate; NANDA, Sonil. Pyrolysis Process, Reactors, Products, and Applications: A Review. **Energies**, *[S. l.]*, v. 18, n. 11, p. 2979, 2025. DOI: 10.3390/en18112979. Disponível em: https://www.mdpi.com/1996-1073/18/11/2979/htm. Acesso em: 18 out. 2025.

TANG, Lei; XIAO, Jin; MAO, Qiuyun; ZHANG, Zhenhua; YAO, Zhen; ZHU, Xiangdong; YE, Shengchao; ZHONG, Qifan. Thermogravimetric Analysis of the Combustion

Characteristics and Combustion Kinetics of Coals Subjected to Different Chemical Demineralization Processes. **ACS Omega**, *[S. l.]*, v. 7, n. 16, p. 13998–14008, 2022. DOI: 10.1021/acsomega.2c00522. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.2c00522. Acesso em: 2 jun. 2023.

TANYKOVA, Natalya; PETROVA, Yuliya; KOSTINA, Julia; KOZLOVA, Elena; LEUSHINA, Evgenia; SPASENNYKH, Mikhail. Study of Organic Matter of Unconventional Reservoirs by IR Spectroscopy and IR Microscopy. **Geosciences**, *[S. l.]*, v. 11, n. 7, p. 277, 2021. DOI: 10.3390/geosciences11070277. Disponível em: https://www.mdpi.com/2076-3263/11/7/277. Acesso em: 6 jan. 2026.

TARELHO, Luís António da Cruz; HAUSCHILD, Tailane; VILAS-BOAS, Ana Catarina M.; SILVA, Douglas F. R.; MATOS, Manuel Arlindo Amador De. Biochar from pyrolysis of biological sludge from wastewater treatment. **Energy Reports**, *[S. l.]*, v. 6, p. 757–763, 2020. DOI: 10.1016/j.egyr.2019.09.063. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352484719305190. Acesso em: 24 abr. 2025.

TEMKIN, M. I. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. **Acta physiochim. URSS**, *[S. l.]*, v. 12, p. 327–356, 1940. Disponível em: https://cir.nii.ac.jp/crid/1573387451182255872. Acesso em: 13 mar. 2026.

TIBEBU, Solomon; WORKU, Abebe; WELDMICHAEL, Tsedekech Gebremeskel; ASCHALE, Minbale. Optimization of biochar production from Rumex abyssinicus using response surface methodology and its application in amending degraded soil. **Scientific Reports**, *[S. l.]*, v. 15, n. 1, p. 45358, 2025. DOI: 10.1038/s41598-025-29725-5. Disponível em: https://www.nature.com/articles/s41598-025-29725-5. Acesso em: 24 fev. 2026.

TOCZYŁOWSKA-MAMIŃSKA, Renata. Limits and perspectives of pulp and paper industry wastewater treatment – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, *[S. l.]*, v. 78, p. 764–772, 2017. DOI: 10.1016/j.rser.2017.05.021. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032117306561. Acesso em: 16 out. 2023.

TORRES, Caio Moreira Miquelino Eleto; CARNEIRO, Angélica de Cássia Oliveira; RODRIGUES, Bruna Virgínia Cunha; BRAVO, Marina Foresti Salgado; SILVA, Claudio Mudadu. Torrefaction of kraft pulp mills sludges. **Scientific Reports**, *[S. l.]*, v. 13, n. 1, p. 22247, 2023. DOI: 10.1038/s41598-023-46158-0. Disponível em: https://www.nature.com/articles/s41598-023-46158-0. Acesso em: 10 jan. 2024.

TORRES, Caio Moreira Miquelino Eleto; SILVA, Claudio Mudadu; PEDROTI, Leonardo Gonçalves; FERNANDES, Wellington Emilio Hilarino; BALLOTIN, Fabiane Carvalho; ZANUNCIO, Antonio José Vinha. Dregs and grits from kraft pulp mills incorporated to Portland cement clinker. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, *[S. l.]*, v. 22, n. 3, p. 851–861, 2020. DOI: 10.1007/s10163-020-00983-x. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/s10163-020-00983-x. Acesso em: 21 jun. 2023.

TOTH, Jozsef. State Equation of the Solid-Gas Interface Layers. *[S. l.]*, 1971. Disponível em: https://api.semanticscholar.org/CorpusID:204304717. Acesso em: 13 mar. 2026.

TOTH, Jozsef. **Adsorption**. [s.l.] : CRC Press, 2002. DOI: 10.1201/b12439. Disponível em: https://www.taylorfrancis.com/books/9780824744496. Acesso em: 13 mar. 2026.

TOUZANI, Abdelaziz; EL HAMMOUDANI, Yahya; HABOUBI, Khadija; ACHOUKHI, Iliass; EL BOUDAMMOUSSI, Mustapha; FAIZ, Hatim; MOUDOU, Mohamed; DIMANE, Fouad. The Production of Biochar from Sewage Sludge Pyrolysis and its Use: A Mini Review. **E3S Web of Conferences**, *[S. l.]*, v. 527, p. 01024, 2024. DOI: 10.1051/e3sconf/202452701024. Disponível em: https://www.e3s-conferences.org/articles/e3sconf/abs/2024/57/e3sconf_joe4_01024/e3sconf_joe4_01024.html. Acesso em: 15 maio. 2025.

TSARPALI, Magdalini; KUHN, John N.; PHILIPPIDIS, George P. Activated carbon production from algal biochar: Chemical activation and feasibility analysis. **Fuel Communications**, *[S. l.]*, v. 19, p. 100115, 2024. DOI: 10.1016/j.jfueco.2024.100115. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666052024000104#sec0002. Acesso em: 15 maio. 2025.

TURNER, Tomi; WHEELER, Rebecca; OLIVER, Ian W. Evaluating land application of pulp and paper mill sludge: A review. **Journal of Environmental Management**, *[S. l.]*, v. 317, p. 115439, 2022. a. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.115439. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030147972201012X. Acesso em: 25 set. 2023.

TURNER, Tomi; WHEELER, Rebecca; OLIVER, Ian W. Evaluating land application of pulp and paper mill sludge: A review. **Journal of Environmental Management**, *[S. l.]*, v. 317, p. 115439, 2022. b. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.115439. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030147972201012X. Acesso em: 24 mar. 2023.

UDDIN MONIR, Minhaj; MUNTASIR SHOVON, Shaik; AHAMED AKASH, Faysal; HABIB, Md Ahosan; TECHATO, Kuaanan; ABD AZIZ, Azrina; CHOWDHURY, Shahariar; EKA PRASETYA, Tofan Agung. Comprehensive characterization and kinetic analysis of coconut shell thermal degradation: Energy potential evaluated via the Coats-Redfern method. **Case Studies in Thermal Engineering**, *[S. l.]*, v. 55, p. 104186, 2024. DOI: 10.1016/j.csite.2024.104186. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214157X2400217X. Acesso em: 19 abr. 2024.

USEPA, United States Environmental Protection Agency. **Method 7471A: Mercury in solid or semisolid waste (manual cold-vapor technique)**. United State Environmental Protection Agency, 1994. Disponível em: https://archive.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/web/pdf/method 7471a%2C revision 1 - 1994.pdf. Acesso em: 23 jul. 2024.

USEPA, United States Environmental Protection Agency. **Method 3050B: Acid digestion of sediments, sludges, and soils**. Washington, DC. United State Environmental Protection Agency, 1996. Disponível em: https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-06/documents/epa-3050b.pdf. Acesso em: 23 jul. 2024.

VARGAS, Alexandro M. M.; LOPES, Tiago A. M. Activated carbons from flamboyant pods: New types of adsorbents and application to laundry effluents. **Journal of Water Process Engineering**, *[S. l.]*, v. 36, p. 101277, 2020. DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101277. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214714420301562. Acesso em: 3 nov. 2023.

VASHISTHA, Prabhat; KUMAR, Vivek; SINGH, S. K.; DUTT, Dharm; TOMAR, Gaurav; YADAV, Pooja. Valorization of paper mill lime sludge via application in building construction materials: A review. **Construction and Building Materials**, *[S. l.]*, v. 211, p. 371–382, 2019. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.03.085. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061819305689. Acesso em: 28 maio. 2024.

VELUCHAMY, C.; KALAMDHAD, Ajay S. Influence of pretreatment techniques on anaerobic digestion of pulp and paper mill sludge: A review. **Bioresource Technology**, *[S. l.]*, v. 245, p. 1206–1219, 2017. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.08.179. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852417314931. Acesso em: 12 abr. 2023.

VENKATESAN, Arumugam; SRIVIDHYA, Balakrishnan; ALAJMI, Abdalrahman; SADEQ, Abdellatif M.; CHAVA, Rama Krishna; HABILA, Mohamed Abdelaty; SENTHIL KUMAR, D.; GUGANATHAN, Loganathan; RAGUPATHY, Selvam. High adsorption capacities of rhodamine B dye by activated carbon synthesized from cotton stalks agricultural waste by chemical activation. **Ceramics International**, *[S. l.]*, v. 51, n. 10, p. 13345–13354, 2025. DOI: 10.1016/j.ceramint.2025.01.178. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884225002056?via%3Dihub. Acesso em: 22 maio. 2025.

VIDAL, Gladys; GONZÁLEZ, Yenifer; PIÑA, Benjamín; JARPA, Mayra; GÓMEZ, Gloria. Minimization of Environmental Impact of Kraft Pulp Mill Effluents: Current Practices and Future Perspectives towards Sustainability. **Sustainability**, *[S. l.]*, v. 13, n. 16, p. 9288, 2021. DOI: 10.3390/su13169288. Disponível em: https://www.mdpi.com/2071-1050/13/16/9288. Acesso em: 11 fev. 2026.

VIEGAS, Catarina; NOBRE, Catarina; CORREIA, Ricardo; GOUVEIA, Luísa; GONÇALVES, Margarida. Optimization of Biochar Production by Co-Torrefaction of Microalgae and Lignocellulosic Biomass Using Response Surface Methodology. **Energies**, *[S. l.]*, v. 14, n. 21, p. 7330, 2021. DOI: 10.3390/en14217330. Disponível em: https://www.mdpi.com/1996-1073/14/21/7330. Acesso em: 12 abr. 2023.

VILAS-BOAS, Ana Catarina M.; TARELHO, Luís António da Cruz; KAMALI, Mohammadreza; HAUSCHILD, Tailane; PIO, Daniel T.; JAHANIANFARD, Dina;

GOMES, Ana Paula D.; MATOS, Manuel Arlindo Amador De. Biochar from slow pyrolysis of biological sludge from wastewater treatment: characteristics and effect as soil amendment. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, *[S. l.]*, v. 15, n. 4, p. 1054–1072, 2021. DOI: 10.1002/bbb.2220. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/bbb.2220. Acesso em: 11 jan. 2024.

VON SPERLING, Marcos. Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal. **Water Intelligence Online**, Belo Horizonte, v. 6, p. 9781780402086–9781780402086, 2015. a. DOI: 10.2166/9781780402086. Disponível em: https://iwaponline.com/ebooks/book/72/. Acesso em: 3 nov. 2023.

VON SPERLING, Marcos. Activated Sludge and Aerobic Biofilm Reactors. **Water Intelligence Online**, *[S. l.]*, v. 6, p. 9781780402123–9781780402123, 2015. b. DOI: 10.2166/9781780402123. Disponível em: https://iwaponline.com/ebooks/book/77/. Acesso em: 17 jun. 2024.

VYAZOVKIN, Sergey. Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under arbitrary variation of temperature. **Journal of Computational Chemistry**, *[S. l.]*, v. 18, n. 3, p. 393–402, 1997. DOI: 10.1002/(SICI)1096-987X(199702)18:3<393::AID-JCC9>3.0.CO;2-P. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1096-987X(199702)18:3%3C393::AID-JCC9%3E3.0.CO;2-P. Acesso em: 27 maio. 2025.

WANG, Hongwu; LIU, Yanqing; WEI, Shoulian; YAN, Zijun. Application of response surface methodology to optimise supercritical carbon dioxide extraction of essential oil from Cyperus rotundus Linn. **Food Chemistry**, *[S. l.]*, v. 132, n. 1, p. 582–587, 2012. DOI: 10.1016/j.foodchem.2011.10.075. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308814611015287. Acesso em: 24 fev. 2026.

WANG, Jianlong; GUO, Xuan. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. **Journal of Hazardous Materials**, *[S. l.]*, v. 390, p. 122156, 2020. a. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122156. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389420301448. Acesso em: 13 mar. 2026.

WANG, Jianlong; GUO, Xuan. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. **Chemosphere**, *[S. l.]*, v. 258, p. 127279, 2020. b. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127279. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653520314727. Acesso em: 24 nov. 2025.

WANG, Liwei; LI, Minghua; HAO, Miaomiao; LIU, GuangKui; XU, Shaofeng; CHEN, Juan; REN, Xiaohan; LEVENDIS, Yiannis A. Effects of Activation Conditions on the Properties of Sludge-Based Activated Coke. **ACS Omega**, *[S. l.]*, v. 6, n. 34, p. 22020–22032, 2021. a. DOI: 10.1021/acsomega.1c02600. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.1c02600. Acesso em: 15 maio. 2025.

WANG, Shuang; NAM, Hoseok; NAM, Hyungseok. Preparation of activated carbon

from peanut shell with KOH activation and its application for H2S adsorption in confined space. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, *[S. l.]*, v. 8, n. 2, p. 103683, 2020. DOI: 10.1016/j.jece.2020.103683. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343720300312. Acesso em: 26 jun. 2025.

WANG, Shule; WEN, Yuming; HAMMARSTRÖM, Henry; JÖNSSON, Pär Göran; YANG, Weihong. Pyrolysis behaviour, kinetics and thermodynamic data of hydrothermal carbonization–Treated pulp and paper mill sludge. **Renewable Energy**, *[S. l.]*, v. 177, p. 1282–1292, 2021. b. DOI: 10.1016/j.renene.2021.06.027. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960148121008910. Acesso em: 18 jun. 2023.

WANG, Teng; LIU, Bo; XUE, Yongjie; WANG, Wenxia; CHEN, Si. Effect of textile waste on incineration behavior of dyeing sludge: Combustion characteristics, gas emissions, kinetics. **Journal of Cleaner Production**, *[S. l.]*, v. 435, p. 140619, 2024. a. DOI: 10.1016/j.jclepro.2024.140619. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652624000660. Acesso em: 26 abr. 2024.

WANG, Yu; WANG, Chunrong; HUANG, Xiaoyan; ZHANG, Qi; WANG, Tao; GUO, Xuetao. Guideline for modeling solid-liquid adsorption: Kinetics, isotherm, fixed bed, and thermodynamics. **Chemosphere**, *[S. l.]*, v. 349, n. 6, p. 140736, 2024. b. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.140736. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653523030060. Acesso em: 7 mar. 2026.

WANG, Zhipu; LIU, Kai; XIE, Like; ZHU, Henan; JI, Shibo; SHU, Xinqian. Effects of residence time on characteristics of biochars prepared via co-pyrolysis of sewage sludge and cotton stalks. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, *[S. l.]*, v. 142, p. 104659, 2019. DOI: 10.1016/j.jaap.2019.104659. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237018310994. Acesso em: 15 maio. 2025.

WANNAPEERA, Janewit; LI, Xian; WORASUWANNARAK, Nakorn; ASHIDA, Ryuichi; MIURA, Kouichi. Production of High-Grade Carbonaceous Materials and Fuel Having Similar Chemical and Physical Properties from Various Types of Biomass by Degradative Solvent Extraction. **Energy & Fuels**, *[S. l.]*, v. 26, n. 7, p. 4521–4531, 2012. DOI: 10.1021/ef3003153. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef3003153. Acesso em: 24 fev. 2026.

WEBER, Walter J.; MORRIS, J. Carrell. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, *[S. l.]*, v. 89, n. 2, p. 31–59, 1963. DOI: 10.1061/JSEDAI.0000430. Disponível em: https://ascelibrary.org/doi/10.1061/JSEDAI.0000430. Acesso em: 13 mar. 2026.

WILK, Małgorzata; ŚLIZ, Maciej; LUBIENIECKI, Bogusław. Hydrothermal co-carbonization of sewage sludge and fuel additives: Combustion performance of hydrochar. **Renewable Energy**, *[S. l.]*, v. 178, p. 1046–1056, 2021. DOI:

10.1016/j.renene.2021.06.101. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960148121009678. Acesso em: 24 jul. 2023.

WU, Fei; SUN, Kai; LIU, Wenjian; ZHANG, Shu; HU, Xun. Enhancing mass yield and adsorption performance of activated carbon via pyrolysis-condensation pretreatment coupled with activation of biomass by K2C2O4. **Bioresource Technology**, *[S. l.]*, v. 444, n. 11, p. 133932, 2026. DOI: 10.1016/j.biortech.2026.133932. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852426000131. Acesso em: 24 fev. 2026.

WYSTALSKA, Katarzyna; GROSSER, Anna. Sewage Sludge-Derived Biochar and Its Potential for Removal of Ammonium Nitrogen and Phosphorus from Filtrate Generated during Dewatering of Digested Sludge. **Energies**, *[S. l.]*, v. 17, n. 6, p. 1310, 2024. DOI: 10.3390/en17061310. Disponível em: https://www.mdpi.com/1996-1073/17/6/1310. Acesso em: 15 maio. 2025.

XIONG, Ziru; FAN, Rong; DONG, Lu; ZHANG, Lihui; DUAN, Feng. Non-isothermal pyrolysis mechanisms of municipal sludge extracts: Experimental and ReaxFF molecular dynamic study. **Journal of the Energy Institute**, *[S. l.]*, v. 112, p. 101449, 2024. DOI: 10.1016/j.joei.2023.101449. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1743967123002787. Acesso em: 19 abr. 2024.

XU, Zhiyong; LIN, Yunqin; LIN, Yuejin; YANG, De; ZHENG, Haomin. Adsorption behaviors of paper mill sludge biochar to remove Cu, Zn and As in wastewater. **Environmental Technology & Innovation**, *[S. l.]*, v. 23, p. 101616, 2021. DOI: 10.1016/j.eti.2021.101616. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352186421002649?via%3Dihub. Acesso em: 10 jun. 2025.

XUE, Gang; JIANG, Mingji; CHEN, Hong; SUN, Min; LIU, Yunfan; LI, Xiang; GAO, Pin. Critical review of ARGs reduction behavior in various sludge and sewage treatment processes in wastewater treatment plants. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, *[S. l.]*, v. 49, n. 18, p. 1623–1674, 2019. DOI: 10.1080/10643389.2019.1579629. Disponível em: https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10643389.2019.1579629. Acesso em: 19 abr. 2023.

YADAV, Sanjeev; MOHANTY, Pravakar. Utilization of paper mill sludge as a sustainable source of hydrogen production. **Biofuels**, *[S. l.]*, v. 13, n. 9, p. 1113–1118, 2022. DOI: 10.1080/17597269.2022.2107658. Disponível em: https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/17597269.2022.2107658.

YADAV, Varsha; ALI, Jahangeer; GARG, Manoj Chandra. Biosorption of Methylene Blue Dye from Textile-Industry Wastewater onto Sugarcane Bagasse: Response Surface Modeling, Isotherms, Kinetic and Thermodynamic Modeling. **Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste**, *[S. l.]*, v. 25, n. 1, p. 04020067, 2021. DOI: 10.1061/(ASCE)HZ.2153-5515.0000572. Disponível em:

https://ascelibrary.org/doi/abs/10.1061/%28ASCE%29HZ.2153-5515.0000572. Acesso em: 25 set. 2022.

YAHAYA, Nasiru Pindiga; ALI, Ibrahim; KOLO, Alhaji Madu; SHEHU, Adamun. Adsorption Study of Methylene Blue onto Power Activated Carbon Prepared from Ananas Comosus Peels. **Nanochemistry Research**, *[S. l.]*, v. 8, n. 4, p. 231–242, 2023. DOI: 10.22036/NCR.2023.04.01. Disponível em: https://www.nanochemres.org/article_179370.html. Acesso em: 9 out. 2024.

YAN, Lilong; LIU, Yue; ZHANG, Yudan; LIU, Shuang; WANG, Caixu; CHEN, Wanting; LIU, Cong; CHEN, Zhonglin; ZHANG, Ying. ZnCl2 modified biochar derived from aerobic granular sludge for developed microporosity and enhanced adsorption to tetracycline. **Bioresource Technology**, *[S. l.]*, v. 297, p. 122381, 2020. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.122381. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852419316116. Acesso em: 8 maio. 2024.

YANG, Haiping; YAN, Rong; CHEN, Hanping; LEE, Dong Ho; ZHENG, Chuguang. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, *[S. l.]*, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007. DOI: 10.1016/j.fuel.2006.12.013. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001623610600490X. Acesso em: 22 maio. 2024.

YAO, Zhongliang; MA, Xiaoqian; WU, Zhendong; YAO, Tingting. TGA–FTIR analysis of co-pyrolysis characteristics of hydrochar and paper sludge. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, *[S. l.]*, v. 123, p. 40–48, 2017. DOI: 10.1016/j.jaap.2016.12.031. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016523701630643X. Acesso em: 24 nov. 2023.

YARAS, Ali. Combined effects of paper mill sludge and carbonation sludge on characteristics of fired clay bricks. **Construction and Building Materials**, *[S. l.]*, v. 249, p. 118722, 2020. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118722. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061820307273. Acesso em: 26 jun. 2023.

YI, Hyeonseok; NAKABAYASHI, Koji; YOON, Seong-Ho; MIYAWAKI, Jin. Pressurized physical activation: A simple production method for activated carbon with a highly developed pore structure. **Carbon**, *[S. l.]*, v. 183, p. 735–742, 2021. DOI: 10.1016/j.carbon.2021.07.061. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622321007399. Acesso em: 27 fev. 2024.

YOON, Kwangsuk; CHO, Dong-Wan; TSANG, Daniel C. W.; BOLAN, Nanthi; RINKLEBE, Jörg; SONG, Hocheol. Fabrication of engineered biochar from paper mill sludge and its application into removal of arsenic and cadmium in acidic water. **Bioresource Technology**, *[S. l.]*, v. 246, p. 69–75, 2017. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.07.020. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852417311069. Acesso em: 7 maio.

2023.

YU, Guang-Hui; TANG, Zhu; XU, Yang-Chun; SHEN, Qi-Rong. Multiple Fluorescence Labeling and Two Dimensional FTIR– 13 C NMR Heterospectral Correlation Spectroscopy to Characterize Extracellular Polymeric Substances in Biofilms Produced during Composting. **Environmental Science & Technology**, *[S. l.]*, v. 45, n. 21, p. 9224–9231, 2011. DOI: 10.1021/es201483f. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es201483f. Acesso em: 8 abr. 2026.

YUANYUAN, Zhang; YANXIA, Guo; FANGQIN, Cheng; KEZHOU, Yan; YAN, Cao. Investigation of combustion characteristics and kinetics of coal gangue with different feedstock properties by thermogravimetric analysis. **Thermochimica Acta**, *[S. l.]*, v. 614, p. 137–148, 2015. DOI: 10.1016/j.tca.2015.06.018. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603115002567. Acesso em: 31 maio. 2023.

YUH-SHAN, Ho. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, *[S. l.]*, v. 59, n. 1, p. 171–177, 2004. DOI: 10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf. Disponível em: http://link.springer.com/10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf. Acesso em: 1 set. 2022.

ZAINITH, Surabhi; PURCHASE, Diane; SARATALE, Ganesh Dattatraya; FERREIRA, Luiz Fernando R.; BILAL, Muhammad; BHARAGAVA, Ram Naresh. Isolation and characterization of lignin-degrading bacterium Bacillus aryabhattai from pulp and paper mill wastewater and evaluation of its lignin-degrading potential. **3 Biotech**, *[S. l.]*, v. 9, n. 3, p. 92, 2019. DOI: 10.1007/s13205-019-1631-x. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/s13205-019-1631-x. Acesso em: 22 set. 2025.

ZAMBARE, Vasudeo P.; CHRISTOPHER, Lew P. Integrated biorefinery approach to utilization of pulp and paper mill sludge for value-added products. **Journal of Cleaner Production**, *[S. l.]*, v. 274, p. 122791, 2020. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.122791. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652620328365. Acesso em: 10 jan. 2024.

ZANONA, Victória Regina Celso Monteiro; BARQUILHA, Carlos Eduardo Rodrigues; BRAGA, Maria Cristina Borba. Removal of recalcitrant organic matter of landfill leachate by adsorption onto biochar from sewage sludge: A quali-quantitative analysis. **Journal of Environmental Management**, *[S. l.]*, v. 344, p. 118387, 2023. DOI: 10.1016/j.jenvman.2023.118387. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479723011751. Acesso em: 15 maio. 2025.

ZHANG, Linghong; XU, Chunbao (Charles); CHAMPAGNE, Pascale. Energy recovery from secondary pulp/paper-mill sludge and sewage sludge with supercritical water treatment☆. **Bioresource Technology**, *[S. l.]*, v. 101, n. 8, p. 2713–2721, 2010. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.11.106. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852409016137. Acesso em: 24 abr. 2023.

ZHANG, Qinglin; CHUANG, Karl T. Adsorption of organic pollutants from effluents of a Kraft pulp mill on activated carbon and polymer resin. **Advances in Environmental Research**, *[S. l.]*, v. 5, n. 3, p. 251–258, 2001. DOI: 10.1016/S1093-0191(00)00059-9. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1093019100000599. Acesso em: 4 mar. 2026.

ZHANG, Wen-Hui; WU, Jian; WENG, Liangyu; ZHANG, Hongjie; ZHANG, Jian; WU, Anbo. Understanding the role of cellulose fiber on the dewaterability of simulated pulp and paper mill sludge. **Science of The Total Environment**, *[S. l.]*, v. 702, p. 134376, 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.134376. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969719343670?via%3Dihub. Acesso em: 22 maio. 2025.

ZHANG, Yingyi; NAKANO, Jinichiro; LIU, Lili; WANG, Xidong; ZHANG, Zuotai. Co-combustion and emission characteristics of coal gangue and low-quality coal. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, *[S. l.]*, v. 120, n. 3, p. 1883–1892, 2015. DOI: 10.1007/s10973-015-4477-4. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/s10973-015-4477-4. Acesso em: 22 maio. 2024.

ZHANG, Zhe; XU, Lei; LIU, Yani; FENG, Runtian; ZOU, Tong; ZHANG, Yuanshuo; KANG, Yuru; ZHOU, Pengxin. Efficient removal of methylene blue using the mesoporous activated carbon obtained from mangosteen peel wastes: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **Microporous and Mesoporous Materials**, *[S. l.]*, v. 315, p. 110904, 2021. DOI: 10.1016/j.micromeso.2021.110904. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181121000305. Acesso em: 19 nov. 2023.

ZHAO, Baowei; ZHANG, Juanxiang. Tetracycline Degradation by Peroxydisulfate Activated by Waste Pulp/Paper Mill Sludge Biochars Derived at Different Pyrolysis Temperature. **Water**, *[S. l.]*, v. 14, n. 10, p. 1583, 2022. DOI: 10.3390/w14101583. Disponível em: https://www.mdpi.com/2073-4441/14/10/1583/htm. Acesso em: 24 maio. 2024.

ZHAO, Fengxiao; SHAN, Rui; LI, Wenjian; ZHANG, Yuyuan; YUAN, Haoran; CHEN, Yong. Synthesis, Characterization, and Dye Removal of ZnCl 2 -Modified Biochar Derived from Pulp and Paper Sludge. **ACS Omega**, *[S. l.]*, v. 6, n. 50, p. 34712–34723, 2021. DOI: 10.1021/acsomega.1c05142. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.1c05142. Acesso em: 21 set. 2023.

ZHAO, Zhihao; EL-NAGGAR, Ali; KAU, Johnson; OLSON, Chris; TOMLINSON, Douglas; CHANG, Scott X. Biochar affects compressive strength of Portland cement composites: a meta-analysis. **Biochar**, *[S. l.]*, v. 6, n. 1, p. 21, 2024. DOI: 10.1007/s42773-024-00309-2. Disponível em: https://link.springer.com/10.1007/s42773-024-00309-2. Acesso em: 15 maio. 2025.

ZHOU, Ao; DENG, Nan; DENG, Shuanghui; HU, Zhongfa; MAGDZIARZ, Aneta; TAN, Houzhang; WANG, Xuebin. Study on pyrolysis behavior of municipal sludge based on TG-FTIR-MS. **Journal of the Energy Institute**, *[S. l.]*, v. 114, p. 101643, 2024. DOI: 10.1016/j.joei.2024.101643. Disponível em:

https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1743967124001211. Acesso em: 26 abr. 2024.

ZHOU, Yuwen; QIN, Shiyi; VERMA, Shivpal; SAR, Taner; SARSAIYA, Surendra; RAVINDRAN, Balasubramani; LIU, Tao; SINDHU, Raveendran; PATEL, Anil Kumar; BINOD, Parameswaran; VARJANI, Sunita; RANI SINGHNIA, Reeta; ZHANG, Zengqiang; AWASTHI, Mukesh Kumar. Production and beneficial impact of biochar for environmental application: A comprehensive review. **Bioresource Technology**, *[S. l.]*, v. 337, n. June, p. 125451, 2021. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.125451. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852421007914.

ZHU, Guang-zhen; DENG, Xian-lun; HOU, Min; SUN, Kang; ZHANG, Yan-ping; LI, Ping; LIANG, Fang-min. Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons by phosphoric acid activation from corncob and its acid and alkaline hydrolysis residues. **Fuel Processing Technology**, *[S. l.]*, v. 144, p. 255–261, 2016. DOI: 10.1016/j.fuproc.2016.01.007. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382016300078. Acesso em: 31 out. 2023.

ZHU, Xuefeng; ZHAO, Liang; FU, Fengying; YANG, Zebin; LI, Fan; YUAN, Wenyi; ZHOU, Mingyuan; FANG, Wei; ZHEN, Guangyin; LU, Xueqin; ZHANG, Xuedong. Pyrolysis of pre-dried dewatered sewage sludge under different heating rates: Characteristics and kinetics study. **Fuel**, *[S. l.]*, v. 255, p. 115591, 2019. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.05.174. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236119309354. Acesso em: 5 abr. 2026.

ZHU, Yuwen; LIU, Jian; LI, Ting; SU, Xinrui; DAI, Qian; XU, Chang; ZHAO, Xuening; LIU, Hanqiao. Characterization of gaseous products and activated chars from pyrolysis of sewage sludge in the presence of activating agent. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, *[S. l.]*, 2025. DOI: 10.1016/j.cjche.2025.04.008. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1004954125001788. Acesso em: 15 maio. 2025.

ZOGHLAMI, Aya; PAËS, Gabriel. Lignocellulosic Biomass: Understanding Recalcitrance and Predicting Hydrolysis. **Frontiers in Chemistry**, *[S. l.]*, v. 7, p. 478626, 2019. DOI: 10.3389/fchem.2019.00874. Disponível em: https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fchem.2019.00874/full. Acesso em: 26 maio. 2024.

APÊNDICE A – SCRIPT EM R PARA ANÁLISE DCCR

```
#!/usr/bin/env Rscript
#
================================================================================
===
# GERAÇÃO DE GRÁFICOS E DIAGNÓSTICOS DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (R)
#
================================================================================
===

# 1. Instalação e carregamento de pacotes necessários
pacotes <- c("ggplot2", "patchwork", "plot3D", "viridis", "reshape2")
for (p in pacotes) {
  if (!require(p, character.only = TRUE)) {
    install.packages(p, dependencies = TRUE)
    library(p, character.only = TRUE)
  }
}

# Configuração de diretório de salvamento
FIGDIR <- file.path(getwd(), "figuras_v2_R")
if (!dir.exists(FIGDIR)) {
  dir.create(FIGDIR, recursive = TRUE)
}

# ============================================================
# 2. DADOS
# ============================================================
res <- list(
  codificacao = list(T0 = 575, dT = 75, R0 = 1.25, dR = 0.45, M0 = 50, dM =
30, alpha = 1.6667),
  modelos_finais = list(
    y1 = list(
      termos = c("const", "x1", "x2", "x3", "x3_sq", "x1x2", "x2x3"),
      coeficientes = c(const = 79.08441836382462, x1 = 4.378524590163931,
x2 = 7.380983606557379,
```

```
                      x3 = -1.3745901639344265, x3_sq = -
4.660459095616147, x1x2 = 1.358749999999999, x2x3 = -1.9187500000000013),

      t_valores = c(const = 116.21441857949087, x1 = 7.828053296288408, x2
= 13.19593663604364,

                    x3 = -2.4575321760222533, x3_sq = -8.040423483980708,
x1x2 = 1.8661728668141102, x2x3 = -2.635303910358476),

      p_valores = c(const = 0.0, x1 = 1.4236010341450722×10-05, x2 =
1.1899059648712296×10-07,

                    x3 = 0.03381901214164462, x3_sq =
1.1266109145813274×10-05, x1x2 = 0.09158201273513944, x2x3 =
0.02493413726059024)

    ),

    y2 = list(

      termos = c("const", "x1", "x2", "x3", "x2_sq", "x3_sq", "x1x2"),

      coeficientes = c(const = 218.57614488678405, x1 = 29.659426229508203,
x2 = 59.92819672131147,

                       x3 = -2.7998360655737735, x2_sq = -
12.746635933106404, x3_sq = -24.140635933106438, x1x2 = 15.47499999999998),

      t_valores = c(const = 21.820077076428106, x1 = 4.731645143800554, x2
= 9.560500557188947,

                    x3 = -0.44666510473252213, x2_sq = -1.9131143273234985,
x3_sq = -3.62321452630296, x1x2 = 1.8965592372085314),

      p_valores = c(const = 9.144462964627564×10-10, x1 =
0.0008021785411176374, x2 = 2.396078087274489×10-06,

                    x3 = 0.6646343197305367, x2_sq = 0.08476783093299778,
x3_sq = 0.004664738624738041, x1x2 = 0.08711527165760158)

    ),

    y3 = list(

      termos = c("const", "x1", "x2", "x3", "x3_sq", "x1x2"),

      coeficientes = c(const = 236.5057208606604, x1 = 20.86669672131146,
x2 = 38.56979508196721,

                       x3 = 1.3811803278688566, x3_sq = -9.953354849844658,
x1x2 = 10.560499999999996),

      t_valores = c(const = 47.96446533766735, x1 = 5.14859289718805, x2 =
9.516608002559508,

                    x3 = 0.3407887372292497, x3_sq = -2.3698921300315363,
x1x2 = 2.0017307603798984),

      p_valores = c(const = 3.9745984281580604×10-14, x1 =
0.0003189407171537706, x2 = 1.2101683337650826×10-06,

                    x3 = 0.7396825362300654, x3_sq = 0.03715895110770817,
x1x2 = 0.07059428934895973)
```

```
    )
  ),
  anova_finais = list(
    y1 = list(gl_res = 10, MS_res = 4.24097155659899),
    y2 = list(gl_res = 10, MS_res = 532.6212362988019),
    y3 = list(gl_res = 11, MS_res = 222.6627778376993)
  ),
  otimizacao = list(
    desejabilidade = list(
      x_cod = c(1.6667, 1.6667, -0.2517866198429923),
      D = 1.0
    )
  )
)

# 3. Dados experimentais
df <- data.frame(
  T = c(500, 650, 500, 650, 500, 650, 500, 650, 450, 700, 575, 575, 575,
575, 575, 575, 575),
  R = c(0.80, 0.80, 1.70, 1.70, 0.80, 0.80, 1.70, 1.70, 1.25, 1.25, 0.50,
2.00, 1.25, 1.25, 1.25, 1.25, 1.25),
  M = c(20, 20, 20, 20, 80, 80, 80, 80, 50, 50, 50, 50, 0, 100, 50, 50,
50),
  y1 = c(65.35, 67.38, 80.59, 77.85, 64.98, 70.35, 72.34, 83.35, 69.80,
80.01, 65.95, 82.34, 69.26, 64.17, 77.82, 79.43, 80.29),
  y2 = c(102.32, 116.84, 229.22, 259.21, 106.88, 124.01, 175.56, 301.02,
140.75, 269.72, 100.87, 279.31, 169.79, 147.09, 227.761, 247.805, 217.611),
  y3 = c(170.857, 182.665, 254.462, 275.495, 182.698, 194.707, 223.846,
311.114, 199.434, 289.879, 176.283, 289.590, 214.890, 208.792, 238.442,
250.916, 221.604)
)

T0 <- res$codificacao$T0; dT <- res$codificacao$dT
R0 <- res$codificacao$R0; dR <- res$codificacao$dR
M0 <- res$codificacao$M0; dM <- res$codificacao$dM

df$x1 <- (df$T - T0) / dT
```

```
df$x2 <- (df$R - R0) / dR
df$x3 <- (df$M - M0) / dM

# 4. Funções e Dicionários auxiliares
predict_resp <- function(termos, coefs, x1, x2, x3) {
  vals <- list(
    const = 1,
    x1 = x1, x2 = x2, x3 = x3,
    x1_sq = x1^2, x2_sq = x2^2, x3_sq = x3^2,
    x1x2 = x1 * x2, x1x3 = x1 * x3, x2x3 = x2 * x3
  )
  pred <- 0
  for (t in termos) { pred <- pred + coefs[t] * vals[[t]] }
  return(pred)
}

labels <- list(x1 = 'Temperatura ( °C)', x2 = 'Taxa de ativação (m:m)', x3
= 'Mistura (%LP)')
resp_labels <- list(y1 = 'Rendimento (%)', y2 = 'Número de Iodo (mg I₂/g)',
y3 = 'Área Superficial BET (m²/g)')
resp_names <- list(y1 = 'Rendimento', y2 = 'Número de Iodo', y3 = 'BET')

cod_to_real <- function(xi, var) {
  if (var == 'x1') return(T0 + xi * dT)
  if (var == 'x2') return(R0 + xi * dR)
  if (var == 'x3') return(M0 + xi * dM)
}

# ============================================================
# 1. SUPERFÍCIES DE RESPOSTA E CONTORNOS
# ============================================================
pairs <- list(c('x1', 'x2', 'x3'), c('x1', 'x3', 'x2'), c('x2', 'x3',
'x1'))

for (resp in c('y1', 'y2', 'y3')) {
```

```
  termos <- res$modelos_finais[[resp]]$termos
  coefs <- res$modelos_finais[[resp]]$coeficientes

  for (p_pair in pairs) {
    var_a <- p_pair[1]
    var_b <- p_pair[2]
    var_fixed <- p_pair[3]

    # Criando o grid
    seq_range <- seq(-1.6667, 1.6667, length.out = 50)
    grid_df <- expand.grid(A = seq_range, B = seq_range)

    # Previsões
    grid_df$Z <- apply(grid_df, 1, function(row) {
      args <- list(x1 = 0, x2 = 0, x3 = 0)
      args[[var_a]] <- row["A"]
      args[[var_b]] <- row["B"]
      predict_resp(termos, coefs, args$x1, args$x2, args$x3)
    })

    grid_df$A_real <- sapply(grid_df$A, function(x) cod_to_real(x, var_a))
    grid_df$B_real <- sapply(grid_df$B, function(x) cod_to_real(x, var_b))

    # Transformando em matriz para plot3D
    Z_mat <- matrix(grid_df$Z, nrow = 50, ncol = 50)
    A_mat <- matrix(grid_df$A_real, nrow = 50, ncol = 50)
    B_mat <- matrix(grid_df$B_real, nrow = 50, ncol = 50)

    fixed_val <- cod_to_real(0, var_fixed)
    if (var_fixed == 'x2') fixed_str <- sprintf("%.2f:1", fixed_val)
    else if (var_fixed == 'x3') fixed_str <- sprintf("%.0f%%", fixed_val)
    else fixed_str <- sprintf("%.0f °C", fixed_val)
    fixed_label <- strsplit(labels[[var_fixed]], "\\(")[[1]][1]
    plot_title <- paste(resp_names[[resp]], "—", trimws(fixed_label), "=",
fixed_str)
```

```
    # Superfície 3D (plot3D)
    png(file.path(FIGDIR, paste0("superficie_", resp, "_", var_a, "_",
var_b, ".png")), width = 1200, height = 900, res = 150)
    persp3D(x = A_mat[,1], y = B_mat[1,], z = Z_mat,
            theta = 135, phi = 25, col = viridis(100), border = NA,
            xlab = "\n\n" , ylab = "\n\n", zlab = "\n\n",
            ticktype = "detailed", main = plot_title, cex.main = 1.2)
    # Adicionando os labels manualmente para evitar sobreposição nos eixos
3D
    text3D(x=mean(A_mat[,1]), y=min(B_mat[1,]), z=min(Z_mat),
labels[[var_a]], add=TRUE, cex=0.9, d=2)
    text3D(x=max(A_mat[,1]), y=mean(B_mat[1,]), z=min(Z_mat),
labels[[var_b]], add=TRUE, cex=0.9, d=2)
    dev.off()

    # Contorno 2D (ggplot2)
    p_contorno <- ggplot(grid_df, aes(x = A_real, y = B_real, z = Z)) +
      geom_contour_filled(bins = 15) +
      geom_contour(color = "black", alpha = 0.5, bins = 15, linewidth =
0.3) +
      scale_fill_viridis_d(name = resp_labels[[resp]]) +
      labs(x = labels[[var_a]], y = labels[[var_b]], title = plot_title) +
      theme_minimal(base_size = 12, base_family = "serif") +
      theme(legend.position = "right")

    ggsave(file.path(FIGDIR, paste0("contorno_", resp, "_", var_a, "_",
var_b, ".png")),
           p_contorno, width = 8, height = 6, dpi = 150)
  }
}
cat("Superfícies e contornos gerados.\n")

# ============================================================
# 2. DIAGRAMAS DE PARETO
# ============================================================
```

```
name_map <- c(x1='x₁ (T)', x2='x₂ (R)', x3='x₃ (M)', x1_sq='x₁²',
x2_sq='x₂²', x3_sq='x₃²', x1x2='x₁·x₂', x1x3='x₁·x₃', x2x3='x₂·x₃')


for (resp in c('y1', 'y2', 'y3')) {
  termos <- res$modelos_finais[[resp]]$termos
  t_vals <- res$modelos_finais[[resp]]$t_valores
  p_vals <- res$modelos_finais[[resp]]$p_valores


  terms_plot <- termos[termos != "const"]
  pareto_df <- data.frame(
    term = terms_plot,
    name = sapply(terms_plot, function(t) ifelse(is.na(name_map[t]), t,
name_map[t])),
    t_abs = abs(t_vals[terms_plot]),
    p_val = p_vals[terms_plot]
  )
  pareto_df <- pareto_df[order(pareto_df$t_abs), ]
  pareto_df$name <- factor(pareto_df$name, levels = pareto_df$name)


  pareto_df$color <- ifelse(pareto_df$p_val < 0.05, "#2196F3",
                            ifelse(pareto_df$p_val < 0.10, "#FFC107",
"#9E9E9E"))


  gl_res <- res$anova_finais[[resp]]$gl_res
  t_crit_10 <- qt(0.95, df = gl_res)
  t_crit_05 <- qt(0.975, df = gl_res)


  p_pareto <- ggplot(pareto_df, aes(x = t_abs, y = name, fill = color)) +
    geom_col(color = "black", linewidth = 0.5, width = 0.7) +
    geom_text(aes(label = sprintf("%.2f", t_abs)), hjust = -0.2, size =
3.5, family="serif") +
    geom_vline(aes(xintercept = t_crit_10, linetype = "alpha_10"), color =
"red", linewidth = 0.8) +
    geom_vline(aes(xintercept = t_crit_05, linetype = "alpha_05"), color =
"darkred", linewidth = 0.8) +
    scale_fill_identity() +
    scale_linetype_manual(name = "Significância",
```

```
                            values = c("alpha_10" = "dashed", "alpha_05" =
"dotted"),
                            labels = c(sprintf("α=0,05 (t=%.2f)", t_crit_05),
sprintf("α=0,10 (t=%.2f)", t_crit_10))) +
    scale_x_continuous(expand = expansion(mult = c(0, 0.15))) +
    labs(x = "|t| calculado", y = "", title = paste("Diagrama de Pareto —",
resp_names[[resp]])) +
    theme_minimal(base_size = 12, base_family = "serif") +
    theme(legend.position = "bottom")


  ggsave(file.path(FIGDIR, paste0("pareto_", resp, ".png")), p_pareto,
width = 8, height = 5, dpi = 150)
}
cat("Diagramas de Pareto gerados.\n")


# ============================================================
# 3. DIAGNÓSTICOS DE RESÍDUOS
# ============================================================
build_X <- function(df, termos) {
  X <- matrix(1, nrow = nrow(df), ncol = length(termos))
  colnames(X) <- termos
  for (i in 1:length(termos)) {
    t <- termos[i]
    if (t == 'x1') X[,i] <- df$x1
    else if (t == 'x2') X[,i] <- df$x2
    else if (t == 'x3') X[,i] <- df$x3
    else if (t == 'x1_sq') X[,i] <- df$x1^2
    else if (t == 'x2_sq') X[,i] <- df$x2^2
    else if (t == 'x3_sq') X[,i] <- df$x3^2
    else if (t == 'x1x2') X[,i] <- df$x1 * df$x2
    else if (t == 'x1x3') X[,i] <- df$x1 * df$x3
    else if (t == 'x2x3') X[,i] <- df$x2 * df$x3
  }
  return(X)
}
```

```
for (resp in c('y1', 'y2', 'y3')) {
  termos <- res$modelos_finais[[resp]]$termos
  coefs <- res$modelos_finais[[resp]]$coeficientes

  y <- df[[resp]]
  X_mat <- build_X(df, termos)
  beta <- as.numeric(coefs[termos])

  y_pred <- as.numeric(X_mat %*% beta)
  residuos <- y - y_pred
  n <- length(y)

  MS_res <- res$anova_finais[[resp]]$MS_res
  XtX_inv <- solve(t(X_mat) %*% X_mat)
  H <- X_mat %*% XtX_inv %*% t(X_mat)
  leverage <- diag(H)
  res_std <- residuos / sqrt(MS_res * (1 - leverage))

  diag_df <- data.frame(Obs=1:n, y=y, y_pred=y_pred, res=residuos,
res_std=res_std)

  # a) Resíduos vs Ajustados
  pA <- ggplot(diag_df, aes(x = y_pred, y = res)) +
    geom_point(color = "steelblue", fill = "steelblue", size = 2.5, shape =
21, stroke = 0.5) +
    geom_hline(yintercept = 0, color = "red", linetype = "dashed") +
    labs(x = "Valores Ajustados", y = "Resíduos", title = "(a) Resíduos vs.
Ajustados") +
    theme_bw(base_size = 11, base_family = "serif")

  # b) Normal QQ-plot
  pB <- ggplot(diag_df, aes(sample = res)) +
    stat_qq(color = "steelblue", size = 2.5, shape = 21, fill =
"steelblue", stroke = 0.5) +
    stat_qq_line(color = "red", linewidth = 1) +
```

```
    labs(x = "Quantis Teóricos", y = "Quantis Amostrais", title = "(b)
Probabilidade Normal") +

    theme_bw(base_size = 11, base_family = "serif")


  # c) Observados vs Preditos

  lims <- range(c(y, y_pred)) * c(0.95, 1.05)

  pC <- ggplot(diag_df, aes(x = y, y = y_pred)) +

    geom_point(color = "steelblue", fill = "steelblue", size = 2.5, shape =
21, stroke = 0.5) +

    geom_abline(slope = 1, intercept = 0, color = "red", linetype =
"dashed", linewidth = 1) +

    coord_cartesian(xlim = lims, ylim = lims) +

    labs(x = "Valores Observados", y = "Valores Preditos", title = "(c)
Observados vs. Preditos") +

    theme_bw(base_size = 11, base_family = "serif")


  # d) Resíduos Padronizados

  pD <- ggplot(diag_df, aes(x = Obs, y = res_std)) +

    geom_point(color = "steelblue", fill = "steelblue", size = 2.5, shape =
21, stroke = 0.5) +

    geom_hline(yintercept = 0, color = "gray50", linewidth = 0.5) +

    geom_hline(yintercept = c(-2, 2), color = "red", linetype = "dashed",
linewidth = 0.8) +

    geom_hline(yintercept = c(-3, 3), color = "darkred", linetype =
"dotted", linewidth = 0.8) +

    labs(x = "Observação", y = "Resíduo Padronizado", title = "(d) Resíduos
Padronizados") +

    scale_x_continuous(breaks = 1:n) +

    theme_bw(base_size = 11, base_family = "serif")


  # Combinação com Patchwork

  combined_plot <- (pA | pB) / (pC | pD) +

    plot_annotation(title = paste("Diagnósticos —", resp_names[[resp]]),

                    theme = theme(plot.title = element_text(size = 16, face
= "bold", family="serif", hjust = 0.5)))


  ggsave(file.path(FIGDIR, paste0("diagnosticos_", resp, ".png")),
combined_plot, width = 10, height = 8, dpi = 150)
```

```
}
cat("Diagnósticos gerados.\n")

# ============================================================
# 4. PERFIL DE DESEJABILIDADE
# ============================================================
x_opt <- res$otimizacao$desejabilidade$x_cod
xi_range <- seq(-1.6667, 1.6667, length.out = 100)

vars_info <- list(
  list(var='x1', label='Temperatura ( °C)', center=T0, delta=dT),
  list(var='x2', label='Taxa de ativação (m:m)', center=R0, delta=dR),
  list(var='x3', label='Mistura (%LP)', center=M0, delta=dM)
)

plot_list <- list()

for (i in seq_along(vars_info)) {
  v <- vars_info[[i]]
  real_range <- v$center + xi_range * v$delta

  des_df <- data.frame(real_val = real_range)

  for (resp in c('y1', 'y2', 'y3')) {
    termos <- res$modelos_finais[[resp]]$termos
    coefs <- res$modelos_finais[[resp]]$coeficientes

    y_vals <- sapply(xi_range, function(xi) {
      args <- list(x1 = x_opt[1], x2 = x_opt[2], x3 = x_opt[3])
      args[[v$var]] <- xi
      predict_resp(termos, coefs, args$x1, args$x2, args$x3)
    })

    # Normalização min-max
```

```
    y_norm <- if (max(y_vals) != min(y_vals)) (y_vals - min(y_vals)) /
(max(y_vals) - min(y_vals)) else rep(1, length(y_vals))

    des_df[[resp]] <- y_norm

  }

   des_long <- melt(des_df, id.vars = "real_val", variable.name =
"Resposta", value.name = "Normalizado")

  des_long$Resposta <- factor(des_long$Resposta, levels = c("y1", "y2",
"y3"), labels = c(resp_labels$y1, resp_labels$y2, resp_labels$y3))

  opt_real <- v$center + x_opt[i] * v$delta

  clean_label <- strsplit(v$label, "\\(")[[1]][1]

  p_perfil <- ggplot(des_long, aes(x = real_val, y = Normalizado, color =
Resposta, linetype = Resposta)) +

    geom_line(linewidth = 1.2) +

    geom_vline(xintercept = opt_real, color = "black", linetype = "dashed",
alpha = 0.7) +

    scale_color_manual(values = c("blue", "green", "red")) +

    scale_linetype_manual(values = c("solid", "longdash", "dotted")) +

    labs(x = v$label, y = "Desejabilidade (normalizada)", title =
paste("Perfil —", trimws(clean_label))) +

    theme_bw(base_size = 11, base_family = "serif") +

    theme(legend.position = "none")

  # Adicionar legenda apenas no último plot

  if (i == 3) { p_perfil <- p_perfil + theme(legend.position = "right") }


  plot_list[[i]] <- p_perfil

}

# Combinar usando patchwork

perfil_combined <- (plot_list[[1]] | plot_list[[2]] | plot_list[[3]]) +

  plot_annotation(title = sprintf("Perfil de Desejabilidade (D = %.4f)",
res$otimizacao$desejabilidade$D),

                  theme = theme(plot.title = element_text(size = 16, face =
"bold", family="serif", hjust = 0.5)))

ggsave(file.path(FIGDIR, "perfil_desejabilidade.png"), perfil_combined,
width = 14, height = 5, dpi = 150)

cat("Perfil de desejabilidade gerado.\n")

cat("\n[✓] Todos os gráficos foram salvos com sucesso na pasta:\n", FIGDIR,
"\n")
```

APÊNDICE B – SCRIPT EM PYTHON PARA ANÁLISE DCCR

```
import numpy as np
import pandas as pd
import matplotlib
matplotlib.use('Agg')
import matplotlib.pyplot as plt
from mpl_toolkits.mplot3d import Axes3D
from matplotlib import cm
from scipy import stats
import os

# Configuração global
plt.rcParams.update({
    'font.size': 11,
    'font.family': 'serif',
    'axes.labelsize': 12,
    'axes.titlesize': 13,
    'figure.dpi': 150,
    'savefig.dpi': 150,
    'savefig.bbox': 'tight'
})

# Alterado para salvar no diretório atual de trabalho para evitar erros de
caminho/permissão
FIGDIR = os.path.join(os.getcwd(), 'figuras_v2')
os.makedirs(FIGDIR, exist_ok=True)

# ============================================================
# DADOS DO ARQUIVO JSON EMBUTIDOS DIRETAMENTE NO SCRIPT
# ============================================================
res = {
  "codificacao": {
    "T0": 575, "dT": 75, "R0": 1.25, "dR": 0.45, "M0": 50, "dM": 30,
"alpha": 1.6667
  },
  "modelos_finais": {
```

```
    "y1": {
      "termos": ["const", "x1", "x2", "x3", "x3_sq", "x1x2", "x2x3"],
      "coeficientes": {
        "const": 79.08441836382462, "x1": 4.378524590163931, "x2":
7.380983606557379,
        "x3": -1.3745901639344265, "x3_sq": -4.660459095616147, "x1x2":
1.358749999999999, "x2x3": -1.9187500000000013
      },
      "erros_padrao": {
        "const": 0.680504358499464, "x1": 0.5593376059715848, "x2":
0.5593376059715849,
        "x3": 0.5593376059715848, "x3_sq": 0.5796285612196156, "x1x2":
0.7280943926269957, "x2x3": 0.7280943926269957
      },
      "t_valores": {
        "const": 116.21441857949087, "x1": 7.828053296288408, "x2":
13.19593663604364,
        "x3": -2.4575321760222533, "x3_sq": -8.040423483980708, "x1x2":
1.8661728668141102, "x2x3": -2.635303910358476
      },
      "p_valores": {
        "const": 0.0, "x1": 1.4236010341450722×10-05, "x2":
1.1899059648712296×10-07,
        "x3": 0.03381901214164462, "x3_sq": 1.1266109145813274×10-05,
"x1x2": 0.09158201273513944, "x2x3": 0.02493413726059024
      },
      "removed": [["x1_sq", 0.9446612833478736], ["x2_sq",
0.7045972723114939], ["x1x3", 0.242421738986308 37]]
    },
    "y2": {
      "termos": ["const", "x1", "x2", "x3", "x2_sq", "x3_sq", "x1x2"],
      "coeficientes": {
        "const": 218.57614488678405, "x1": 29.659426229508203, "x2":
59.92819672131147,
        "x3": -2.7998360655737735, "x2_sq": -12.746635933106404, "x3_sq": -
24.140635933106438, "x1x2": 15.47499999999998
      },
      "erros_padrao": {
        "const": 10.017203152912256, "x1": 6.268311618500864, "x2":
6.268311618500865,
```

```
        "x3": 6.268311618500864, "x2_sq": 6.662767483916819, "x3_sq":
6.662767483916818, "x1x2": 8.159513131146383

      },

      "t_valores": {

        "const": 21.820077076428106, "x1": 4.731645143800554, "x2":
9.560500557188947,

        "x3": -0.44666510473252213, "x2_sq": -1.9131143273234985, "x3_sq":
-3.62321452630296, "x1x2": 1.8965592372085314

      },

      "p_valores": {

        "const": 9.144462964627564×10-10, "x1": 0.0008021785411176374,
"x2": 2.396078087274489×10-06,

        "x3": 0.6646343197305367, "x2_sq": 0.08476783093299778, "x3_sq":
0.004664738624738041, "x1x2": 0.08711527165760158

      },

      "removed": [["x2x3", 0.694541374214309], ["x1_sq",
0.1165682842169109], ["x1x3", 0.1396877769546827]]

    },

    "y3": {

      "termos": ["const", "x1", "x2", "x3", "x3_sq", "x1x2"],

      "coeficientes": {

        "const": 236.5057208606604, "x1": 20.86669672131146, "x2":
38.56979508196721,

        "x3": 1.3811803278688566, "x3_sq": -9.953354849844658, "x1x2":
10.560499999999996

      },

      "erros_padrao": {

        "const": 4.930852855247576, "x1": 4.052893118177589, "x2":
4.05289311817759,

        "x3": 4.052893118177589, "x3_sq": 4.199918943024723, "x1x2":
5.275684527121805

      },

      "t_valores": {

        "const": 47.96446533766735, "x1": 5.14859289718805, "x2":
9.516608002559508,

        "x3": 0.3407887372292497, "x3_sq": -2.3698921300315363, "x1x2":
2.0017307603798984

      },

      "p_valores": {

        "const": 3.9745984281580604×10-14, "x1": 0.0003189407171537706,
"x2": 1.2101683337650826×10-06,
```

```
        "x3": 0.7396825362300654, "x3_sq": 0.03715895110770817, "x1x2":
0.07059428934895973

      },

      "removed": [["x1_sq", 0.7349691946781385], ["x2x3",
0.6630787204490396], ["x2_sq", 0.4747996955000908], ["x1x3",
0.11898353188591293]]

    }

  },

  "anova_finais": {

    "y1": {"gl_res": 10, "MS_res": 4.24097155659899},

    "y2": {"gl_res": 10, "MS_res": 532.6212362988019},

    "y3": {"gl_res": 11, "MS_res": 222.6627778376993}

  },

  "otimizacao": {

    "desejabilidade": {

      "x_cod": [1.6667, 1.6667, -0.2517866198429923],

      "D": 1.0

    }

  }

}


# Dados experimentais

data = {

    'T':  [500, 650, 500, 650, 500, 650, 500, 650, 450, 700, 575, 575, 575,
575, 575, 575, 575],

    'R':  [0.80, 0.80, 1.70, 1.70, 0.80, 0.80, 1.70, 1.70, 1.25, 1.25,
0.50, 2.00, 1.25, 1.25, 1.25, 1.25, 1.25],

    'M':  [20, 20, 20, 20, 80, 80, 80, 80, 50, 50, 50, 50, 0, 100, 50, 50,
50],

    'y1': [65.35, 67.38, 80.59, 77.85, 64.98, 70.35, 72.34, 83.35, 69.80,
80.01, 65.95, 82.34, 69.26, 64.17, 77.82, 79.43, 80.29],

    'y2': [102.32, 116.84, 229.22, 259.21, 106.88, 124.01, 175.56, 301.02,
140.75, 269.72, 100.87, 279.31, 169.79, 147.09, 227.761, 247.805, 217.611],

    'y3': [170.857, 182.665, 254.462, 275.495, 182.698, 194.707, 223.846,
311.114, 199.434, 289.879, 176.283, 289.590, 214.890, 208.792, 238.442,
250.916, 221.604]

}

df = pd.DataFrame(data)


T0 = res["codificacao"]["T0"]
```

```
dT = res["codificacao"]["dT"]
R0 = res["codificacao"]["R0"]
dR = res["codificacao"]["dR"]
M0 = res["codificacao"]["M0"]
dM = res["codificacao"]["dM"]

df['x1'] = (df['T'] - T0) / dT
df['x2'] = (df['R'] - R0) / dR
df['x3'] = (df['M'] - M0) / dM

# Função de predição
def predict(termos, coefs, x1, x2, x3):
    vals = {
        'const': 1,
        'x1': x1, 'x2': x2, 'x3': x3,
        'x1_sq': x1**2, 'x2_sq': x2**2, 'x3_sq': x3**2,
        'x1x2': x1*x2, 'x1x3': x1*x3, 'x2x3': x2*x3
    }
    return sum(coefs[t] * vals[t] for t in termos)

# Labels
labels = {
    'x1': 'Temperatura ( °C)',
    'x2': 'Taxa de ativação (m:m)',
    'x3': 'Mistura (%LP)'
}
resp_labels = {
    'y1': 'Rendimento (%)',
    'y2': 'Número de Iodo (mg I₂/g)',
    'y3': 'Área Superficial BET (m²/g)'
}
resp_names = {'y1': 'Rendimento', 'y2': 'Número de Iodo', 'y3': 'BET'}

# Conversão codificado -> real
def cod_to_real(xi, var):
    if var == 'x1': return T0 + xi * dT
```

```
    elif var == 'x2': return R0 + xi * dR
    elif var == 'x3': return M0 + xi * dM

# ============================================================
# 1. SUPERFÍCIES DE RESPOSTA E CONTORNOS
# ============================================================
pairs = [('x1', 'x2', 'x3'), ('x1', 'x3', 'x2'), ('x2', 'x3', 'x1')]

for resp in ['y1', 'y2', 'y3']:
    termos = res['modelos_finais'][resp]['termos']
    coefs = res['modelos_finais'][resp]['coeficientes']

    for var_a, var_b, var_fixed in pairs:
        # Grid
        a_range = np.linspace(-1.6667, 1.6667, 50)
        b_range = np.linspace(-1.6667, 1.6667, 50)
        A, B = np.meshgrid(a_range, b_range)

        Z = np.zeros_like(A)
        for i in range(A.shape[0]):
            for j in range(A.shape[1]):
                kwargs = {var_a: A[i,j], var_b: B[i,j], var_fixed: 0}
                Z[i,j] = predict(termos, coefs, kwargs.get('x1',0),
kwargs.get('x2',0), kwargs.get('x3',0))

        # Converter para valores reais
        A_real = np.vectorize(lambda x: cod_to_real(x, var_a))(A)
        B_real = np.vectorize(lambda x: cod_to_real(x, var_b))(B)

        # Superfície 3D
        fig = plt.figure(figsize=(10, 7))
        ax = fig.add_subplot(111, projection='3d')
        surf = ax.plot_surface(A_real, B_real, Z, cmap=cm.viridis,
alpha=0.85, edgecolor='none')
        ax.set_xlabel(labels[var_a], fontsize=11, labelpad=10)
        ax.set_ylabel(labels[var_b], fontsize=11, labelpad=10)
        ax.set_zlabel(resp_labels[resp], fontsize=11, labelpad=10)
```

```
        fixed_label = labels[var_fixed].split('(')[0].strip()
        fixed_val = cod_to_real(0, var_fixed)
        if var_fixed == 'x2':
            fixed_str = f'{fixed_val:.2f}:1'
        elif var_fixed == 'x3':
            fixed_str = f'{fixed_val:.0f}%'
        else:
            fixed_str = f'{fixed_val:.0f} °C'
        ax.set_title(f'{resp_names[resp]} — {fixed_label} = {fixed_str}',
fontsize=13, pad=15)
        fig.colorbar(surf, shrink=0.5, aspect=10, pad=0.1)
        ax.view_init(elev=25, azim=135)
        plt.savefig(os.path.join(FIGDIR,
f'superficie_{resp}_{var_a}_{var_b}.png'))
        plt.close()


        # Contorno 2D
        fig, ax = plt.subplots(figsize=(8, 6))
        cs = ax.contourf(A_real, B_real, Z, levels=15, cmap=cm.viridis)
        ax.contour(A_real, B_real, Z, levels=15, colors='k',
linewidths=0.3, alpha=0.5)
        ax.set_xlabel(labels[var_a], fontsize=12)
        ax.set_ylabel(labels[var_b], fontsize=12)
        ax.set_title(f'{resp_names[resp]} — {fixed_label} = {fixed_str}',
fontsize=13)
        fig.colorbar(cs, label=resp_labels[resp])
        plt.savefig(os.path.join(FIGDIR,
f'contorno_{resp}_{var_a}_{var_b}.png'))
        plt.close()


print("Superfícies e contornos gerados.")


# ============================================================
# 2. DIAGRAMAS DE PARETO
# ============================================================
for resp in ['y1', 'y2', 'y3']:
    termos = res['modelos_finais'][resp]['termos']
    t_vals = res['modelos_finais'][resp]['t_valores']
```

```
    p_vals = res['modelos_finais'][resp]['p_valores']

    # Excluir constante
    terms_plot = [t for t in termos if t != 'const']
    t_abs = [abs(t_vals[t]) for t in terms_plot]
    p_plot = [p_vals[t] for t in terms_plot]

    # Nomes bonitos
    name_map = {
        'x1': 'x₁ (T)', 'x2': 'x₂ (R)', 'x3': 'x₃ (M)',
        'x1_sq': 'x₁²', 'x2_sq': 'x₂²', 'x3_sq': 'x₃²',
        'x1x2': 'x₁·x₂', 'x1x3': 'x₁·x₃', 'x2x3': 'x₂·x₃'
    }
    names = [name_map.get(t, t) for t in terms_plot]

    # Ordenar
    sorted_idx = np.argsort(t_abs)
    names = [names[i] for i in sorted_idx]
    t_abs = [t_abs[i] for i in sorted_idx]
    p_plot = [p_plot[i] for i in sorted_idx]

    colors = ['#2196F3' if p < 0.05 else '#FFC107' if p < 0.10 else
'#9E9E9E' for p in p_plot]

    fig, ax = plt.subplots(figsize=(8, 5))
    bars = ax.barh(range(len(names)), t_abs, color=colors,
edgecolor='black', linewidth=0.5)
    ax.set_yticks(range(len(names)))
    ax.set_yticklabels(names, fontsize=11)
    ax.set_xlabel('|t| calculado', fontsize=12)
    ax.set_title(f'Diagrama de Pareto — {resp_names[resp]}', fontsize=13)

    # Linha de significância (t crítico para α=0.10 e 0.05)
    gl_res = res['anova_finais'][resp]['gl_res']
    t_crit_10 = stats.t.ppf(0.95, gl_res)
    t_crit_05 = stats.t.ppf(0.975, gl_res)
```

```
    ax.axvline(x=t_crit_10, color='red', linestyle='--', linewidth=1,
label=f'α=0,10 (t={t_crit_10:.2f})')
    ax.axvline(x=t_crit_05, color='darkred', linestyle=':', linewidth=1,
label=f'α=0,05 (t={t_crit_05:.2f})')
    ax.legend(fontsize=9, loc='lower right')

    # Valores nas barras
    for i, (v, p) in enumerate(zip(t_abs, p_plot)):
        ax.text(v + 0.1, i, f'{v:.2f}', va='center', fontsize=9)

    plt.tight_layout()
    plt.savefig(os.path.join(FIGDIR, f'pareto_{resp}.png'))
    plt.close()

print("Diagramas de Pareto gerados.")

# ============================================================
# 3. DIAGNÓSTICOS DE RESÍDUOS
# ============================================================
def build_X(df, termos):
    X = pd.DataFrame()
    for t in termos:
        if t == 'const': X[t] = np.ones(len(df))
        elif t == 'x1': X[t] = df['x1'].values
        elif t == 'x2': X[t] = df['x2'].values
        elif t == 'x3': X[t] = df['x3'].values
        elif t == 'x1_sq': X[t] = df['x1'].values**2
        elif t == 'x2_sq': X[t] = df['x2'].values**2
        elif t == 'x3_sq': X[t] = df['x3'].values**2
        elif t == 'x1x2': X[t] = df['x1'].values * df['x2'].values
        elif t == 'x1x3': X[t] = df['x1'].values * df['x3'].values
        elif t == 'x2x3': X[t] = df['x2'].values * df['x3'].values
    return X

for resp in ['y1', 'y2', 'y3']:
    termos = res['modelos_finais'][resp]['termos']
    coefs = res['modelos_finais'][resp]['coeficientes']
```

```
    y = df[resp].values
    X = build_X(df, termos)
    Xm = X.values
    beta = np.array([coefs[t] for t in termos])
    y_pred = Xm @ beta
    residuos = y - y_pred

    n = len(y)
    p = len(termos)
    MS_res = res['anova_finais'][resp]['MS_res']

    XtX_inv = np.linalg.inv(Xm.T @ Xm)
    H = Xm @ XtX_inv @ Xm.T
    leverage = np.diag(H)
    res_std = residuos / np.sqrt(MS_res * (1 - leverage))

    fig, axes = plt.subplots(2, 2, figsize=(12, 10))

    # (a) Resíduos vs Ajustados
    ax = axes[0, 0]
    ax.scatter(y_pred, residuos, c='steelblue', edgecolors='black',
linewidth=0.5, s=60)
    ax.axhline(y=0, color='red', linestyle='--', linewidth=1)
    ax.set_xlabel('Valores Ajustados', fontsize=11)
    ax.set_ylabel('Resíduos', fontsize=11)
    ax.set_title('(a) Resíduos vs. Ajustados', fontsize=12)

    # (b) QQ-plot
    ax = axes[0, 1]
    (osm, osr), (slope, intercept, r) = stats.probplot(residuos,
dist='norm')
    ax.scatter(osm, osr, c='steelblue', edgecolors='black', linewidth=0.5,
s=60)
    ax.plot(osm, slope * np.array(osm) + intercept, 'r-', linewidth=1.5)
    ax.set_xlabel('Quantis Teóricos', fontsize=11)
    ax.set_ylabel('Quantis Amostrais', fontsize=11)
```

```
    ax.set_title(f'(b) Probabilidade Normal (r={r:.4f})', fontsize=12)

    # (c) Observados vs Preditos
    ax = axes[1, 0]
    ax.scatter(y, y_pred, c='steelblue', edgecolors='black', linewidth=0.5,
s=60)
    lims = [min(min(y), min(y_pred))*0.95, max(max(y), max(y_pred))*1.05]
    ax.plot(lims, lims, 'r--', linewidth=1.5)
    ax.set_xlabel('Valores Observados', fontsize=11)
    ax.set_ylabel('Valores Preditos', fontsize=11)
    ax.set_title('(c) Observados vs. Preditos', fontsize=12)
    ax.set_xlim(lims)
    ax.set_ylim(lims)

    # (d) Resíduos padronizados
    ax = axes[1, 1]
    ax.scatter(range(1, n+1), res_std, c='steelblue', edgecolors='black',
linewidth=0.5, s=60)
    ax.axhline(y=0, color='gray', linestyle='-', linewidth=0.5)
    ax.axhline(y=2, color='red', linestyle='--', linewidth=1)
    ax.axhline(y=-2, color='red', linestyle='--', linewidth=1)
    ax.axhline(y=3, color='darkred', linestyle=':', linewidth=1)
    ax.axhline(y=-3, color='darkred', linestyle=':', linewidth=1)
    ax.set_xlabel('Observação', fontsize=11)
    ax.set_ylabel('Resíduo Padronizado', fontsize=11)
    ax.set_title('(d) Resíduos Padronizados', fontsize=12)
    ax.set_xticks(range(1, n+1))

    fig.suptitle(f'Diagnósticos — {resp_names[resp]}', fontsize=14,
fontweight='bold', y=1.02)
    plt.tight_layout()
    plt.savefig(os.path.join(FIGDIR, f'diagnosticos_{resp}.png'))
    plt.close()

print("Diagnósticos gerados.")

# ============================================================
```

```
# 4. PERFIL DE DESEJABILIDADE
# ============================================================
opt = res['otimizacao']['desejabilidade']
x_opt = opt['x_cod']

fig, axes = plt.subplots(1, 3, figsize=(14, 5))
vars_info = [
    ('x1', 'Temperatura ( °C)', T0, dT),
    ('x2', 'Taxa de ativação (m:m)', R0, dR),
    ('x3', 'Mistura (%LP)', M0, dM)
]

for idx, (var, label, center, delta) in enumerate(vars_info):
    ax = axes[idx]
    xi_range = np.linspace(-1.6667, 1.6667, 100)
    real_range = center + xi_range * delta

    for resp, color, ls in [('y1', 'blue', '-'), ('y2', 'green', '--'),
('y3', 'red', ':')]:
        termos = res['modelos_finais'][resp]['termos']
        coefs = res['modelos_finais'][resp]['coeficientes']

        y_vals = []
        for xi in xi_range:
            kwargs = {'x1': x_opt[0], 'x2': x_opt[1], 'x3': x_opt[2]}
            kwargs[var] = xi
            y_vals.append(predict(termos, coefs, kwargs['x1'],
kwargs['x2'], kwargs['x3']))

        # Normalizar para visualização
        y_arr = np.array(y_vals)
        y_norm = (y_arr - y_arr.min()) / (y_arr.max() - y_arr.min()) if
y_arr.max() != y_arr.min() else np.ones_like(y_arr)
        ax.plot(real_range, y_norm, color=color, linestyle=ls, linewidth=2,
label=resp_labels[resp])

    opt_real = center + x_opt[idx] * delta
```

```
    ax.axvline(x=opt_real, color='black', linestyle='--', linewidth=1,
alpha=0.7)
    ax.set_xlabel(label, fontsize=11)
    ax.set_ylabel('Desejabilidade (normalizada)', fontsize=11)
    ax.set_title(f'Perfil — {label.split("(")[0].strip()}', fontsize=12)
    if idx == 2:
        ax.legend(fontsize=8, loc='best')

fig.suptitle(f'Perfil de Desejabilidade (D = {opt["D"]:.4f})', fontsize=14,
fontweight='bold')
plt.tight_layout()
plt.savefig(os.path.join(FIGDIR, 'perfil_desejabilidade.png'))
plt.close()

print("Perfil de desejabilidade gerado.")
print(f"\nTodos os gráficos salvos em {FIGDIR}/")
print(f"Total: {len(os.listdir(FIGDIR))} arquivos")
```

APÊNDICE C – SCRIPT EM R PARA ISOTERMAS

```
#=========================================================================
====
# VERIFICAÇÃO DOS MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO - CARVÃO ATIVADO LPLS-08
# Efluente de polpa celulósica: Cor (Pt-Co) e DQO (mg/L)
# Modelos: Henry, Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin, Jovanovic
#
=========================================================================
===
# install.packages("minpack.lm") # Descomente se precisar instalar
library(minpack.lm)
cat("=========================================================================
========\n")
cat("  VERIFICAÇÃO DOS MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO (R)\n")
cat("  Algoritmo de Otimização: Levenberg-Marquardt (minpack.lm)\n")
cat("=========================================================================
========\n\n")
#
=========================================================================
===
# 1. DADOS EXPERIMENTAIS
#
=========================================================================
===
Ce_cor <- c(560.00, 290.00, 201.33, 175.33, 123.67)
qe_cor <- c(155.25, 78.30, 41.81, 28.39, 22.07)
Ce_dqo <- c(751.82, 685.62, 661.92, 647.21, 627.60)
qe_dqo <- c(56.28, 26.48, 13.95, 9.60, 7.49)
#
=========================================================================
===
# 2. FUNÇÃO AUXILIAR PARA CALCULAR ESTATÍSTICAS
#
=========================================================================
===
calc_stats <- function(Ce, qe, qe_pred, n_params, model_name) {
  n <- length(qe)
  residuals <- qe - qe_pred
  SS_res <- sum(residuals^2)
  SS_tot_corr <- sum((qe - mean(qe))^2)
```

```
  SS_tot_uncorr <- sum(qe^2)
  SS_reg <- SS_tot_uncorr - SS_res
  df_reg <- n_params
  df_res <- n - n_params
  R2 <- 1 - SS_res / SS_tot_corr
  R2_adj <- 1 - (SS_res / df_res) / (SS_tot_corr / (n - 1))
  chi2_red <- SS_res / df_res
  MS_reg <- SS_reg / df_reg
  MS_res <- SS_res / df_res
  F_value <- MS_reg / MS_res
  p_value_F <- 1 - pf(F_value, df_reg, df_res)
  cat(sprintf("\n  --- %s ---\n", model_name))
  cat(sprintf("    R²              = %.5f\n", R2))
  cat(sprintf("    R² ajustado     = %.5f\n", R2_adj))
  cat(sprintf("    SQE             = %.4f\n", SS_res))
  cat(sprintf("    χ² reduzido     = %.4f\n", chi2_red))
  cat(sprintf("    F-calculado     = %.4f\n", F_value))
  cat(sprintf("    p-valor (F)     = %.6e\n", p_value_F))
  return(list(R2=R2, R2_adj=R2_adj, SQE=SS_res, chi2_red=chi2_red,
              F_value=F_value, p_value_F=p_value_F, residuals=residuals))
}
#
================================================================================
===
# 3. AJUSTE DOS MODELOS
#
================================================================================
===
results <- data.frame(Modelo = character(), Parametro = character(), R2 =
numeric(), R2_adj = numeric(), SQE = numeric(), chi2_red = numeric(),
F_value = numeric(), p_value_F = numeric(), stringsAsFactors = FALSE)
# --- HENRY ---
cat("\n================================================================
==\n")
cat("  HENRY - Cor e DQO\n")
cat("================================================================
\n")
tryCatch({
  fit_henry_cor <- nlsLM(qe ~ KH * Ce, data = data.frame(Ce = Ce_cor, qe =
qe_cor), start = list(KH = 0.3), lower = c(KH = 0))
```

```
  cat("  Parâmetros (Cor):\n"); print(summary(fit_henry_cor))

  qe_pred <- predict(fit_henry_cor)

  stats <- calc_stats(Ce_cor, qe_cor, qe_pred, 1, "Henry - Cor")

  results <- rbind(results, data.frame(Modelo = "Henry", Parametro = "Cor",
R2 = stats$R2, R2_adj = stats$R2_adj, SQE = stats$SQE, chi2_red =
stats$chi2_red, F_value = stats$F_value, p_value_F = stats$p_value_F))

}, error = function(e) { cat(sprintf("  >>> FALHA NO AJUSTE (Cor): %s\n",
e$message)) })

tryCatch({

  fit_henry_dqo <- nlsLM(qe ~ KH * Ce, data = data.frame(Ce = Ce_dqo, qe =
qe_dqo), start = list(KH = 0.04), lower = c(KH = 0))

  cat("\n  Parâmetros (DQO):\n"); print(summary(fit_henry_dqo))

  qe_pred <- predict(fit_henry_dqo)

  stats <- calc_stats(Ce_dqo, qe_dqo, qe_pred, 1, "Henry - DQO")

  results <- rbind(results, data.frame(Modelo = "Henry", Parametro = "DQO",
R2 = stats$R2, R2_adj = stats$R2_adj, SQE = stats$SQE, chi2_red =
stats$chi2_red, F_value = stats$F_value, p_value_F = stats$p_value_F))

}, error = function(e) { cat(sprintf("  >>> FALHA NO AJUSTE (DQO): %s\n",
e$message)) })

# --- LANGMUIR ---

cat("\n=========================================================================
==\n")

cat("  LANGMUIR - Cor e DQO\n")

cat("=========================================================================
\n")

tryCatch({

  fit_lang_cor <- nlsLM(qe ~ (qmax * KL * Ce) / (1 + KL * Ce), data =
data.frame(Ce = Ce_cor, qe = qe_cor), start = list(qmax = 400, KL =
0.0005), lower = c(qmax = 0, KL = 0), control = nls.lm.control(maxiter =
1000))

  cat("  Parâmetros (Cor):\n"); print(summary(fit_lang_cor))

  qe_pred <- predict(fit_lang_cor)

  stats <- calc_stats(Ce_cor, qe_cor, qe_pred, 2, "Langmuir - Cor")

  results <- rbind(results, data.frame(Modelo = "Langmuir", Parametro =
"Cor", R2 = stats$R2, R2_adj = stats$R2_adj, SQE = stats$SQE, chi2_red =
stats$chi2_red, F_value = stats$F_value, p_value_F = stats$p_value_F))

}, error = function(e) { cat(sprintf("  >>> FALHA NO AJUSTE (Cor): %s\n",
e$message)) })

tryCatch({

  fit_lang_dqo <- nlsLM(qe ~ (qmax * KL * Ce) / (1 + KL * Ce), data =
data.frame(Ce = Ce_dqo, qe = qe_dqo), start = list(qmax = 100, KL =
0.0001), lower = c(qmax = 0, KL = 0), control = nls.lm.control(maxiter =
1000))
```

```
  cat("\n  Parâmetros (DQO):\n"); print(summary(fit_lang_dqo))

  qe_pred <- predict(fit_lang_dqo)

  stats <- calc_stats(Ce_dqo, qe_dqo, qe_pred, 2, "Langmuir - DQO")

  results <- rbind(results, data.frame(Modelo = "Langmuir", Parametro =
"DQO", R2 = stats$R2, R2_adj = stats$R2_adj, SQE = stats$SQE, chi2_red =
stats$chi2_red, F_value = stats$F_value, p_value_F = stats$p_value_F))

}, error = function(e) { cat(sprintf("  >>> FALHA NO AJUSTE (DQO): %s\n",
e$message)) })

# --- FREUNDLICH ---

cat("\n========================================================================
==\n")

cat("  FREUNDLICH - Cor e DQO\n")

cat("========================================================================
\n")

tryCatch({

  fit_freund_cor <- nlsLM(qe ~ KF * Ce^n_inv, data = data.frame(Ce =
Ce_cor, qe = qe_cor), start = list(KF = 0.05, n_inv = 1.3), lower = c(KF =
0, n_inv = 0), control = nls.lm.control(maxiter = 1000))

  cat("  Parâmetros (Cor):\n"); print(summary(fit_freund_cor))

  qe_pred <- predict(fit_freund_cor)

  stats <- calc_stats(Ce_cor, qe_cor, qe_pred, 2, "Freundlich - Cor")

  results <- rbind(results, data.frame(Modelo = "Freundlich", Parametro =
"Cor", R2 = stats$R2, R2_adj = stats$R2_adj, SQE = stats$SQE, chi2_red =
stats$chi2_red, F_value = stats$F_value, p_value_F = stats$p_value_F))

}, error = function(e) { cat(sprintf("  >>> FALHA NO AJUSTE (Cor): %s\n",
e$message)) })

tryCatch({

  fit_freund_dqo <- nlsLM(qe ~ KF * Ce^n_inv, data = data.frame(Ce =
Ce_dqo, qe = qe_dqo), start = list(KF = 1×10-6, n_inv = 2.0), lower = c(KF
= 0, n_inv = 0), control = nls.lm.control(maxiter = 1000))

  cat("\n  Parâmetros (DQO):\n"); print(summary(fit_freund_dqo))

  qe_pred <- predict(fit_freund_dqo)

  stats <- calc_stats(Ce_dqo, qe_dqo, qe_pred, 2, "Freundlich - DQO")

  results <- rbind(results, data.frame(Modelo = "Freundlich", Parametro =
"DQO", R2 = stats$R2, R2_adj = stats$R2_adj, SQE = stats$SQE, chi2_red =
stats$chi2_red, F_value = stats$F_value, p_value_F = stats$p_value_F))

}, error = function(e) { cat(sprintf("  >>> FALHA NO AJUSTE (DQO): %s\n",
e$message)) })

# --- REDLICH-PETERSON (BLINDADO) ---

cat("\n========================================================================
==\n")

cat("  REDLICH-PETERSON - Cor e DQO\n")
```

```
cat("======================================================================
\n")

# DICA: lower bounds = 1×10-4 para evitar que os termos zerem a matriz
Jacobiana

tryCatch({

  fit_rp_cor <- nlsLM(qe ~ (KRP * Ce) / (1 + aRP * Ce^beta), data =
data.frame(Ce = Ce_cor, qe = qe_cor),

                      start = list(KRP = 1.0, aRP = 0.1, beta = 0.5),

                      lower = c(KRP = 1×10-4, aRP = 1×10-4, beta = 1×10-4),

                      upper = c(KRP = Inf, aRP = Inf, beta = 2.0),

                      control = nls.lm.control(maxiter = 1000))

  cat("  Parâmetros (Cor):\n"); print(summary(fit_rp_cor))

  qe_pred <- predict(fit_rp_cor)

  stats <- calc_stats(Ce_cor, qe_cor, qe_pred, 3, "Redlich-Peterson - Cor")

  results <- rbind(results, data.frame(Modelo = "Redlich-Peterson",
Parametro = "Cor", R2 = stats$R2, R2_adj = stats$R2_adj, SQE = stats$SQE,
chi2_red = stats$chi2_red, F_value = stats$F_value, p_value_F =
stats$p_value_F))

}, error = function(e) { cat(sprintf("  >>> FALHA NO AJUSTE (Cor): %s\n",
e$message)) })

tryCatch({

  fit_rp_dqo <- nlsLM(qe ~ (KRP * Ce) / (1 + aRP * Ce^beta), data =
data.frame(Ce = Ce_dqo, qe = qe_dqo),

                      start = list(KRP = 1.0, aRP = 0.1, beta = 0.5),

                      lower = c(KRP = 1×10-4, aRP = 1×10-4, beta = 1×10-4),

                      upper = c(KRP = Inf, aRP = Inf, beta = 2.0),

                      control = nls.lm.control(maxiter = 1000))

  cat("\n  Parâmetros (DQO):\n"); print(summary(fit_rp_dqo))

  qe_pred <- predict(fit_rp_dqo)

  stats <- calc_stats(Ce_dqo, qe_dqo, qe_pred, 3, "Redlich-Peterson - DQO")

  results <- rbind(results, data.frame(Modelo = "Redlich-Peterson",
Parametro = "DQO", R2 = stats$R2, R2_adj = stats$R2_adj, SQE = stats$SQE,
chi2_red = stats$chi2_red, F_value = stats$F_value, p_value_F =
stats$p_value_F))

}, error = function(e) { cat(sprintf("  >>> FALHA NO AJUSTE (DQO): %s\n",
e$message)) })

# --- TEMKIN ---

cat("\n======================================================================
==\n")

cat("  TEMKIN - Cor e DQO\n")

cat("======================================================================
\n")
```

```
tryCatch({

  fit_temkin_cor <- nlsLM(qe ~ B * log(AT * Ce), data = data.frame(Ce =
Ce_cor, qe = qe_cor), start = list(AT = 0.1, B = 30), lower = c(AT = 1×10-
10, B = 0), control = nls.lm.control(maxiter = 1000))

  cat("  Parâmetros (Cor):\n"); print(summary(fit_temkin_cor))

  qe_pred <- predict(fit_temkin_cor)

  stats <- calc_stats(Ce_cor, qe_cor, qe_pred, 2, "Temkin - Cor")

  results <- rbind(results, data.frame(Modelo = "Temkin", Parametro =
"Cor", R2 = stats$R2, R2_adj = stats$R2_adj, SQE = stats$SQE, chi2_red =
stats$chi2_red, F_value = stats$F_value, p_value_F = stats$p_value_F))

}, error = function(e) { cat(sprintf("  >>> FALHA NO AJUSTE (Cor): %s\n",
e$message)) })

tryCatch({

  fit_temkin_dqo <- nlsLM(qe ~ B * log(AT * Ce), data = data.frame(Ce =
Ce_dqo, qe = qe_dqo), start = list(AT = 0.01, B = 10), lower = c(AT = 1×10-
10, B = 0), control = nls.lm.control(maxiter = 1000))

  cat("\n  Parâmetros (DQO):\n"); print(summary(fit_temkin_dqo))

  qe_pred <- predict(fit_temkin_dqo)

  stats <- calc_stats(Ce_dqo, qe_dqo, qe_pred, 2, "Temkin - DQO")

  results <- rbind(results, data.frame(Modelo = "Temkin", Parametro =
"DQO", R2 = stats$R2, R2_adj = stats$R2_adj, SQE = stats$SQE, chi2_red =
stats$chi2_red, F_value = stats$F_value, p_value_F = stats$p_value_F))

}, error = function(e) { cat(sprintf("  >>> FALHA NO AJUSTE (DQO): %s\n",
e$message)) })

# --- JOVANOVIC ---

cat("\n=========================================================================
==\n")

cat("  JOVANOVIC - Cor e DQO\n")

cat("=========================================================================
\n")

tryCatch({

  fit_jov_cor <- nlsLM(qe ~ qmax * (1 - exp(-KJ * Ce)), data =
data.frame(Ce = Ce_cor, qe = qe_cor), start = list(qmax = 400, KJ =
0.0005), lower = c(qmax = 0, KJ = 0), control = nls.lm.control(maxiter =
1000))

  cat("  Parâmetros (Cor):\n"); print(summary(fit_jov_cor))

  qe_pred <- predict(fit_jov_cor)

  stats <- calc_stats(Ce_cor, qe_cor, qe_pred, 2, "Jovanovic - Cor")

  results <- rbind(results, data.frame(Modelo = "Jovanovic", Parametro =
"Cor", R2 = stats$R2, R2_adj = stats$R2_adj, SQE = stats$SQE, chi2_red =
stats$chi2_red, F_value = stats$F_value, p_value_F = stats$p_value_F))

}, error = function(e) { cat(sprintf("  >>> FALHA NO AJUSTE (Cor): %s\n",
e$message)) })
```

```
tryCatch({

  fit_jov_dqo <- nlsLM(qe ~ qmax * (1 - exp(-KJ * Ce)), data =
data.frame(Ce = Ce_dqo, qe = qe_dqo), start = list(qmax = 100, KJ =
0.0001), lower = c(qmax = 0, KJ = 0), control = nls.lm.control(maxiter =
1000))

  cat("\n  Parâmetros (DQO):\n"); print(summary(fit_jov_dqo))

  qe_pred <- predict(fit_jov_dqo)

  stats <- calc_stats(Ce_dqo, qe_dqo, qe_pred, 2, "Jovanovic - DQO")

  results <- rbind(results, data.frame(Modelo = "Jovanovic", Parametro =
"DQO", R2 = stats$R2, R2_adj = stats$R2_adj, SQE = stats$SQE, chi2_red =
stats$chi2_red, F_value = stats$F_value, p_value_F = stats$p_value_F))

}, error = function(e) { cat(sprintf("  >>> FALHA NO AJUSTE (DQO): %s\n",
e$message)) })

#
================================================================================
===

# 4. TABELA COMPARATIVA FINAL E EXPORTAÇÃO

#
================================================================================
===

cat("\n\n================================================================================
====\n")

cat("  TABELA COMPARATIVA FINAL (R)\n")

cat("================================================================================
\n\n")

print(results)

output_dir <- getwd()

output_file <- file.path(output_dir,
"tabela_comparativa_modelos_isotermas_final.csv")

tryCatch({

  write.csv(results, output_file, row.names = FALSE)

  cat(sprintf("\n[✓] Arquivo salvo com sucesso em: %s\n", output_file))

}, error = function(e) {

  cat(sprintf("\n[!] Erro ao salvar o arquivo: %s\n", e$message))

})

cat("\n================================================================================
==\n")
```

APÊNDICE D – SCRIPT EM PYTHON PARA ISOTERMAS

```
#!/usr/bin/env python3

#
==========================================================================
===

# VERIFICAÇÃO DOS MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO - CARVÃO ATIVADO LPLS-08

#
==========================================================================
===

import numpy as np

import pandas as pd

from scipy.optimize import curve_fit

from scipy.stats import f

import os

print("==========================================================================
==========")

print("  VERIFICAÇÃO DOS MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO (PYTHON)")

print("  Algoritmo de Otimização: TRF (equivalente ao LM com limites no
SciPy)")

print("==========================================================================
==========\n")

#
==========================================================================
===

# 1. DADOS EXPERIMENTAIS

#
==========================================================================
===

Ce_cor = np.array([560.00, 290.00, 201.33, 175.33, 123.67])

qe_cor = np.array([155.25, 78.30, 41.81, 28.39, 22.07])

Ce_dqo = np.array([751.82, 685.62, 661.92, 647.21, 627.60])

qe_dqo = np.array([56.28, 26.48, 13.95, 9.60, 7.49])

#
==========================================================================
===

# 2. FUNÇÕES DOS MODELOS

#
==========================================================================
===

def henry(Ce, KH):

    return KH * Ce
```

```
def langmuir(Ce, qmax, KL):
    return (qmax * KL * Ce) / (1 + KL * Ce)
def freundlich(Ce, KF, n_inv):
    return KF * (Ce ** n_inv)
def redlich_peterson(Ce, KRP, aRP, beta):    return (KRP * Ce) / (1 + aRP *
(Ce ** beta))


def temkin(Ce, AT, B):
    return B * np.log(AT * Ce)
def jovanovic(Ce, qmax, KJ):
    return qmax * (1 - np.exp(-KJ * Ce))
#
==========================================================================
===
# 3. FUNÇÃO AUXILIAR PARA CALCULAR ESTATÍSTICAS E EXIBIR PARÂMETROS
#
==========================================================================
===
def calc_stats_and_print(model_name, Ce, qe, func, popt, pcov,
param_names):
    n = len(qe)
    n_params = len(popt)
    qe_pred = func(Ce, *popt)
    residuals = qe - qe_pred
    SS_res = np.sum(residuals**2)
    SS_tot_corr = np.sum((qe - np.mean(qe))**2)
    SS_tot_uncorr = np.sum(qe**2)
    SS_reg = SS_tot_uncorr - SS_res
    df_reg = n_params
    df_res = n - n_params
    R2 = 1 - (SS_res / SS_tot_corr)
    R2_adj = 1 - (SS_res / df_res) / (SS_tot_corr / (n - 1))
    chi2_red = SS_res / df_res
    MS_reg = SS_reg / df_reg
    MS_res = SS_res / df_res
    F_value = MS_reg / MS_res
    p_value_F = 1 - f.cdf(F_value, df_reg, df_res)
    # Calcular erro padrão dos parâmetros
```

```
    perr = np.sqrt(np.diag(pcov))
    print(f"\n  --- {model_name} ---")
    print("    Parâmetros:")
    for name, val, err in zip(param_names, popt, perr):
        print(f"      {name} = {val:.5e} ± {err:.5e}")
    print(f"    Estatísticas:")
    print(f"      R²              = {R2:.5f}")
    print(f"      R² ajustado     = {R2_adj:.5f}")
    print(f"      SQE             = {SS_res:.4f}")
    print(f"      χ² reduzido     = {chi2_red:.4f}")
    print(f"      F-calculado     = {F_value:.4f}")
    print(f"      p-valor (F)     = {p_value_F:.6e}")
    return {
        "Modelo": model_name.split(" - ")[0],
        "Parametro": model_name.split(" - ")[1],
        "R2": R2, "R2_adj": R2_adj, "SQE": SS_res,
        "chi2_red": chi2_red, "F_value": F_value, "p_value_F": p_value_F
    }
#============================================================================
# 4. AJUSTE DOS MODELOS
#============================================================================
results_list = []
def run_fit(model_func, data_name, Ce, qe, p0, bounds, param_names):
    try:
        popt, pcov = curve_fit(model_func, Ce, qe, p0=p0, bounds=bounds,
method='trf', maxfev=5000)
        res = calc_stats_and_print(f"{model_func.__name__.capitalize()} -
{data_name}", Ce, qe, model_func, popt, pcov, param_names)
        results_list.append(res)
    except Exception as e:
        print(f"  >>> FALHA NO AJUSTE ({data_name}): {e}")
# --- HENRY ---
print("\n============================================================
====")
print("  HENRY - Cor e DQO")
print("============================================================
==")
```

```
run_fit(henry, "Cor", Ce_cor, qe_cor, p0=[0.3], bounds=([0], [np.inf]),
param_names=["KH"])

run_fit(henry, "DQO", Ce_dqo, qe_dqo, p0=[0.04], bounds=([0], [np.inf]),
param_names=["KH"])

# --- LANGMUIR ---

print("\n=================================================================
====")

print("  LANGMUIR - Cor e DQO")

print("=================================================================
==")

run_fit(langmuir, "Cor", Ce_cor, qe_cor, p0=[400, 0.0005], bounds=([0, 0],
[np.inf, np.inf]), param_names=["qmax", "KL"])

run_fit(langmuir, "DQO", Ce_dqo, qe_dqo, p0=[100, 0.0001], bounds=([0, 0],
[np.inf, np.inf]), param_names=["qmax", "KL"])

# --- FREUNDLICH ---

print("\n=================================================================
====")

print("  FREUNDLICH - Cor e DQO")

print("=================================================================
==")

run_fit(freundlich, "Cor", Ce_cor, qe_cor, p0=[0.05, 1.3], bounds=([0, 0],
[np.inf, np.inf]), param_names=["KF", "n_inv"])

run_fit(freundlich, "DQO", Ce_dqo, qe_dqo, p0=[1×10-6, 2.0], bounds=([0,
0], [np.inf, np.inf]), param_names=["KF", "n_inv"])

# --- REDLICH-PETERSON ---

print("\n=================================================================
====")

print("  REDLICH-PETERSON - Cor e DQO")

print("=================================================================
==")

# DICA: Limite inferior de 1×10-4 para evitar a matriz singular

bounds_rp = ([1×10-4, 1×10-4, 1×10-4], [np.inf, np.inf, 2.0])

run_fit(redlich_peterson, "Cor", Ce_cor, qe_cor, p0=[1.0, 0.1, 0.5],
bounds=bounds_rp, param_names=["KRP", "aRP", "beta"])

run_fit(redlich_peterson, "DQO", Ce_dqo, qe_dqo, p0=[1.0, 0.1, 0.5],
bounds=bounds_rp, param_names=["KRP", "aRP", "beta"])

# --- TEMKIN ---

print("\n=================================================================
====")

print("  TEMKIN - Cor e DQO")

print("=================================================================
==")
```

```
run_fit(temkin, "Cor", Ce_cor, qe_cor, p0=[0.1, 30], bounds=([1×10-10, 0],
[np.inf, np.inf]), param_names=["AT", "B"])

run_fit(temkin, "DQO", Ce_dqo, qe_dqo, p0=[0.01, 10], bounds=([1×10-10, 0],
[np.inf, np.inf]), param_names=["AT", "B"])

# --- JOVANOVIC ---

print("\n=================================================================
====")

print("  JOVANOVIC - Cor e DQO")

print("=================================================================
==")

run_fit(jovanovic, "Cor", Ce_cor, qe_cor, p0=[400, 0.0005], bounds=([0, 0],
[np.inf, np.inf]), param_names=["qmax", "KJ"])

run_fit(jovanovic, "DQO", Ce_dqo, qe_dqo, p0=[100, 0.0001], bounds=([0, 0],
[np.inf, np.inf]), param_names=["qmax", "KJ"])

#
================================================================================
===

# 5. TABELA COMPARATIVA FINAL E EXPORTAÇÃO

#
================================================================================
===

print("\n\n=================================================================
======")

print("  TABELA COMPARATIVA FINAL (PYTHON)")

print("=================================================================
==\n")

df_results = pd.DataFrame(results_list)

print(df_results.to_string(index=False))

output_dir = os.getcwd()

output_file = os.path.join(output_dir,
"tabela_comparativa_modelos_isotermas_python.csv")

try:

    df_results.to_csv(output_file, index=False)

    print(f"\n[✓] Arquivo salvo com sucesso em: {output_file}")

except Exception as e:

    print(f"\n[!] Erro ao salvar o arquivo: {e}")

print("\n=================================================================
====")

print("  VERIFICAÇÃO PYTHON CONCLUÍDA")

print("=================================================================
==")
```

ANEXO A – ARTIGO PUBLICADO NA REVISTA CIENTÍFICA "NORDIC PULP & PAPER RESEARCH JOURNAL"

DE GRUYTER Nord. Pulp Paper Res. J. 2024; aop

Environmental Impact

Filipe dos Santos Alves*, Tatiana Aurora Condezo Castro, Lindomar Matias Gonçalves, Marcelo Mendes Pedroza, Eduardo Coutinho de Paula and Marcelo Cardoso

Characterization of sludge from a cellulose pulp mill for its potential biovalorization

https://doi.org/10.1515/npprj-2024-0059
Received August 23, 2024; accepted October 16, 2024;
published online November 4, 2024

Abstract: This study collected sludge samples from the kraft pulp mills of a Brazilian industry and physicochemically characterized them to investigate their biovalorization. The objective was to identify opportunities to produce value-added products, promoting the circular economy and environmentally appropriate destinations. The types of processes and raw materials influence sludge characteristics. The primary sludge was composed mainly of fibers and water, has a slightly alkaline pH, Carbon:Nitrogen (C:N) ratio is high attributed to fibers, and contains calcium, magnesium, phosphorus, and organic carbon. The biological sludge was rich in proteins, bacterial cells, and minerals. The analyses revealed functional groups such as hydroxyls and aliphatic methylene, high concentrations of carbon and oxygen, a fibrous and crystalline structure of cellulose in the primary sludge, and dense microparticles in the biological sludge. Thermogravimetry found a mass loss of 11 % and final combustion at 742 °C for the biological sludge. The primary sludge showed a mass loss of 38 % with peaks at 329 and 784 °C, which suggests that the primary sludge could be used as fuel. Potential routes for the use of the primary and biological sludge included its use as agricultural fertilizer, thermal processing, biochar, and production of activated carbon, despite the low calorific values.

Keywords: circular economy; cellulosic pulp mill; industrial sludge; waste reuse; sustainability

***Corresponding author: Filipe dos Santos Alves**, Department of Environmental Engineering, Federal University of Minas Gerais, Av. Antônio Carlos 6627, Belo Horizonte, 31270-901, Minas Gerais, Brazil, E-mail: filipe.alves@ifma.edu.br. https://orcid.org/0000-0001-7521-0975
Tatiana Aurora Condezo Castro, Lindomar Matias Gonçalves, Eduardo Coutinho de Paula and Marcelo Cardoso, Department of Environmental Engineering, Federal University of Minas Gerais, Av. Antônio Carlos 6627, Belo Horizonte, 31270-901, Minas Gerais, Brazil, E-mail: tatianacondezo@gmail.com (T.A. Condezo Castro), lindomar@unifei.edu.br (L.M. Gonçalves), ecoutinho@desa.ufmg.br (E. Coutinho de Paula), mcardoso@deq.ufmg.br (M. Cardoso). https://orcid.org/0000-0003-2348-9892 (T.A. Condezo Castro)
Marcelo Mendes Pedroza, Laboratory of Innovation and Utilization of Waste and Energy Sustainability – LARSEN, Federal Institute of Education, Science, and Technology of Tocantins (IFTO), Quadra Ae 310 Sul, Av. NS 10, S/N – Plano Diretor Sul, Palmas, 77021-090, Tocantins, Brazil, E-mail: mendes@ifto.edu.br

1 Introduction

In the pulp segment, the Kraft process is the primary method used to produce cellulose pulps (Ahmetović et al. 2021). The global production of cellulose pulp exceeds 500 million tons per year, with 10 % of this being solid waste, including dregs, grits, and sludge (Food and Agricultural Organization of the United Nations 2022; Romaní et al. 2024). In 2022, Brazil maintained its position as the second-largest producer of cellulose pulp in the world, with a production of 25 million tons. The United States produced approximately 50 million tons, with around 1 million tons of primary sludge and 375 thousand tons of biological (secondary) sludge generated in wastewater treatment plants within the factories (Indústria Brasileira de Árvores 2023; Torres et al. 2023).

Primary sludge, resulting from the primary decanter, is composed of wood fibers, clays, and traces of metals, while biological sludge (secondary) is rich in proteins, bacterial cells, and minerals (Bajpai 2015). Dewatering primary sludge is relatively simpler than biological sludge (Mendes et al. 2023). According to the Brazilian Technical Standard ABNT NBR 10004/2004, sludge is classified as Class II A, meaning that it is not considered hazardous or inert. Conventional disposal methods include disposal in industrial landfills and incineration. However, these practices face significant obstacles, both economic and environmental (Casco et al. 2023).

Industrial landfills operate close to their maximum capacity, while the construction of new landfills faces strict environmental regulations and public resistance. The incineration of sludge in boilers requires significant investments, as the energy consumption to prepare it is often greater than that produced, and its burning results in the

emission of pollutants such as NO_x and SO_2, exacerbating the problem of greenhouse gas emissions (Torres et al. 2023; Zambare and Christopher 2020). The initial stage for studies of new sludge reuse routes involves characterization to determine the physical, chemical, and biological properties of the sludge. Proper treatment of solid waste from pulp industries compensates for the use of resources to develop co-products (Jele et al. 2022).

Consequently, sludge biovalorization is a promising strategy for the sustainable use of this residue and can employ different techniques to produce value-added products. Table 1 presents the techniques and products resulting from the use of sludge as a raw material. Anaerobic digestion decomposes the organic matter in sludge in the absence of oxygen, resulting in biogas (Goycoechea et al. 2023; W. Liu et al. 2024; Wang et al. 2024). Enzymatic hydrolysis breaks down cellulose polymers into fermentable sugars, which are converted into bioethanol (Mendes et al. 2023; Zambare et al. 2023). Pyrolysis, a thermal decomposition process in the absence of oxygen, converts sludge into activated carbon and biofuels, useful in water and air treatment due to their adsorbent properties (Coimbra et al. 2016; Oda et al. 2021; Vilas-Boas et al. 2021). Torrefaction heats sludge to moderate temperatures (200–300 °C) without oxygen, improving its properties as a fuel and increasing its energy density, making it ideal for pellet production (Chen et al. 2021; Feng et al. 2022; Rodrigues et al. 2021).

Thus, this work aims to determine the characteristics of the sludge from a Brazilian kraft pulp mill that processes eucalyptus to produce short-fiber pulp. The factors that influence the characteristics and properties of sludge generated in pulp mills, environmentally appropriate destinations, the current research panorama on the transformation of sludge into high-value products, and the challenges and opportunities associated with the biovalorization of this residue are discussed.

2 Materials and methods

Samples of primary and biological sludge were obtained from the effluent treatment plant of a eucalyptus-bleached kraft pulp mill in northeastern Brazil. The sludge samples were collected in plastic bags, sealed, and stored in a cold chamber at 4 °C to minimize bacterial activity, maintaining a solid content of 25 %. The characterization of the sludge was performed at the chemical analysis laboratory of the industrial unit for preliminary evaluation and at the Interdisciplinary Laboratory of Advanced Materials of the Federal University of Itajubá, Itabira Campus (UNIFEI), Minas Gerais, Brazil.

The analyses were divided into four stages: 1) primary sludge characterization; 2) the chemical composition and crystalline structure determined using Infrared Spectroscopy and X-ray Diffraction; 3) the energy potential evaluated through thermogravimetric analysis and kinetic study of the combustion process; and 4) the morphological and elemental characterized using Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Analysis.

2.1 Stage 1: primary sludge characterization

The physicochemical characterization of the primary sludge provided by the industrial unit was performed according to the Manual of Soil Analysis Methods by Embrapa (1997) and Silva et al. (2011) for total organic carbon. The Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Apha 2005) and Ezekwe et al. (2022) was used for sulfur (APHA-4500SO_4^{2-}E) and pH (APHA-4500H) analyses. Standards from the United States Environmental Protection Agency were employed for total mercury (U.S. EPA – 7471A) (U.S. Environmental Protection Agency 1994) and metals (U.S. EPA – 3,050) (U.S. Environmental Protection Agency 1996) analyses. Other analyses, such as moisture, Kjeldahl

Table 1: Techniques and products obtained from the reuse of sludge.

Product	Technique	Use	Sludge		References
			Primary	Secondary	
Biogas	Anaerobic digestion	Gaseous biofuel	X	X	Fioreze et al. (2022); (Gievers et al. 2022); Goycoechea et al. (2023); (Lopes et al. 2018)
Bioethanol	Enzymatic hydrolysis/ Fermentation	Liquid biofuel	X		Mendes et al. (2023); Zambare et al. (2023)
Pellets	Torrefaction	Solid biofuel	X	X	Rodrigues et al. (2021); Torres et al. (2023)
Activated carbon	Pyrolysis	Water, effluent, and air treatment by an adsorption system	X	X	Casco et al. (2023); Oda et al. (2021); Simões dos Reis et al. (2022)
Biochar	Pyrolysis	Soil treatment and biofertilizer	X	X	Bilias et al. (2023); Kumar and Verma (2024); Vilas-Boas et al. (2021)

nitrogen, and dioxins and furans, were performed according to standards from contracted external laboratories.

2.2 Stage 2: Fourier transform Infrared Spectroscopy and X-ray diffraction

The Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analysis employed a Perkin ELMER SPECTRUM model, with a spectral resolution of 4 cm^{-1}, covering a scanning range of 400–4,000 cm^{-1}. X-ray Diffraction (XRD) was performed on a SmartLab (RIGAKU) diffractometer, and the X-ray diffractogram patterns were obtained in the 2θ range of 5–95°, with a step size of 0.02° and a 2-s acquisition time per step. The electron acceleration voltage was set at 40 kV, with a current of 30 mA, generating X-rays with a copper wavelength ($K\alpha - \lambda = 1.5406$ Å) and a nickel filter. The crystallinity index (CrI) was calculated according to Equation (1), proposed by Jele et al. (2022) and Segal et al. (1959).

$$CrI\,(\%) = \frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \quad (1)$$

where CrI is the crystallinity index (%), I_{200} is the maximum intensity of the most intense crystalline peak at the (200) lattice plane, and I_{am} is the minimum diffraction intensity representing the amorphous component, located between the (200) and (110) lattice planes (Du et al. 2020; Mendoza et al. 2021; Nam et al. 2016).

2.3 Stage 3: thermogravimetric analysis (TGA), determination of combustion indexes, and kinetic theory

TGA analysis was performed using a Shimadzu DTG-60 Thermal Analyzer, in a controlled atmosphere of nitrogen and synthetic air (80 % N_2 and 20 % O_2), with a nitrogen flow rate maintained at 50 mL min^{-1} and heating rate of 10 °C min^{-1}. TGA curves and their corresponding first derivatives (DTG) allowed the identification of combustion temperatures and combustion indexes, such as ignition temperature (T_{onset}), peak maximum temperature (T_p), and burnout temperature (T_b) (Wilk et al. 2021; Tang et al. 2022). The combustion indexes, i.e., the ignition index (D_i), burnout index (D_b), combustion index (S), and combustion stability index (H_f), were calculated as demonstrated by Casco et al. (2023).

The kinetic analysis was based on the Arrhenius law to determine the reaction rate, using isoconversional methods to estimate the activation energy (E_a) as a function of the conversion degree (α) (Burnham and Braun 1999; Coimbra et al. 2015; Lin et al. 2015). Thermodynamic parameters such as enthalpy (ΔH), Gibbs free energy (ΔG), and entropy (ΔS) were calculated from the kinetic data (Uddin Monir et al. 2024).

2.4 Stage 4: scanning electron microscopy and energy dispersive spectrometry

The morphology of the sludge samples was analyzed using SEM, a Tescan VEGA 3 LMU model, operating at a variable voltage range of 0.5–30 kV. The elemental composition of various regions was identified using a microprobe associated with an Energy Dispersive Spectrometry (EDS).

3 Results and discussion

3.1 Preliminary physicochemical assessment of the primary sludge

The initial step in the effluent treatment process is primary decantation, which generates what is known as primary sludge. According to Table 2, provided by the reports from the pulp mill used in this study, the primary sludge had a pH of 8.3 and was composed mainly of water, which was 75 % of its total composition by weight. These parameters are compatible with the data published by Simão et al. (2018), in which a comprehensive review indicated that the primary sludge from pulp and paper mills has a moisture content greater than 50 % by weight, with pH variations between 6.6 and 8.8.

The slightly alkaline pH characteristic of this residue can be attributed to the high presence of calcium carbonate ($CaCO_3$), originating from paper coatings or resulting from the causticization process during pulping. The analyses reveal that this sludge carries a total organic content of approximately 20.4 %, suggesting the predominance of low biodegradability organic matter, composed mainly of cellulose fibers, and fillers such as kaolinitic clay, calcium carbonate, and titanium dioxide. This composition is a common characteristic of primary sludge derived from pulp mills (Turner et al. 2022). Additionally, potassium, sodium, and trace metals, residues from the chemical recovery process, were detected in this sample (Simão et al. 2018).

This sludge must be completely or partially dewatered before implementing any management plan. In addition, its composition, marked by a high Carbon:Nitrogen (C:N) ratio of 566.67, which is attributed to the presence of cellulose fibers (Kinnula et al. 2024; Turner et al. 2022). For anaerobic

Table 2: Physicochemical characteristics of the primary sludge from a pulp mill.

Parameters	Result	Unit
Moisture	75	%
pH	8.3	–
Total organic carbon	20.4	%
Sulfur	0.08	%
Total Kjeldahl nitrogen	<0.036	%
C:N	566.67	–
Total mercury	0.1	mg Kg^{-1}
Total aluminum	3,046	mg Kg^{-1}
Total boron	<3	mg Kg^{-1}
Total cadmium	<1	mg Kg^{-1}
Total cobalt	<2	mg Kg^{-1}
Total chromium	19	mg Kg^{-1}
Total copper	10	mg Kg^{-1}
Total iron	4,023	mg Kg^{-1}
Total manganese	67	mg Kg^{-1}
Total molybdenum	<5	mg Kg^{-1}
Total sodium	5,162	mg Kg^{-1}
Total nickel	11	mg Kg^{-1}
Total lead	<10	mg Kg^{-1}
Total zinc	42	mg Kg^{-1}
Total arsenic	<10	mg Kg^{-1}
Total selenium	<10	mg Kg^{-1}
Calcium oxide (CaO)	34,613	mg Kg^{-1}
Magnesium oxide (MgO)	1,783	mg Kg^{-1}
Potassium oxide (K_2O)	613	mg Kg^{-1}
Phosphorus oxide V (P_2O_5)	479	mg Kg^{-1}
Dioxins and furans	Not detected	

digestion and biogas production, the optimal C:N ratio is typically between 20:1 and 30:1; such an elevated ratio can lead to process instability due to insufficient nitrogen, thereby compromising biogas production efficiency (Rajlakshmi et al. 2023; Shahbaz et al. 2020; Zhang et al. 2022). In soil applications, this high C:N ratio can result in nitrogen immobilization, reducing its availability to plants (Matschullat et al. 2018; Turner et al. 2022; Xavier et al. 2023; Zinn et al. 2018). To optimize these processes, it is necessary to introduce nitrogen-rich substrates to balance the C:N ratio and improve performance in both anaerobic digestion and soil fertility (Shahbaz et al. 2020; Xavier et al. 2023). Also considering the presence of phosphorus, indicates that the primary sludge could be used as a source of macronutrients in agricultural fertilizers (Faubert et al. 2017).

3.2 Infrared Fourier transform spectrum (FTIR)

Figure 1 shows the transmittance bands obtained by FTIR spectroscopy of various functional groups, aiding in the

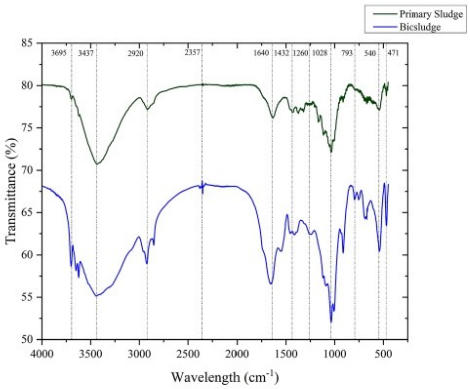


Figure 1: FTIR spectra of the primary (green) and the biological (blue) sludge from pulp mills.

interpretation of the spectra of the sludge samples (Yao et al. 2017).

The FTIR spectrum of the primary sludge sample presents peaks around 3,437 and 2,920 cm^{-1}, associated with hydroxyl (OH) and alkyl (C–H) functional groups, respectively, indicating a rich presence of biodegradable organic compounds (Abdullah et al. 2015). The peak at 3,437 cm^{-1} suggests polysaccharides, such as cellulose and hemicellulose. The range between 3,200 and 3,600 cm^{-1} is associated with hydroxyl groups and N–H (Méndez et al. 2009; Pedroza et al. 2014). The peaks between 3,500 and 4,000 cm^{-1} correspond to hydroxyl groups and the presence of kaolinite and water (Abdullah et al. 2015). The peak at 2,920 cm^{-1} implies hemicellulose acyl fragments and aliphatic methylene groups (Abdullah et al. 2015; Begum et al. 2023; Méndez et al. 2009). The series of bands between 1,500 and 1,000 cm^{-1}, including peaks at 1,436 cm^{-1}, 1,260 cm^{-1}, and 1,028 cm^{-1}, suggest skeletal vibrations and deformations in the aromatic rings, indicating the presence of $CaCO_3$ and functional groups in polysaccharides, such as C–O and phenolic groups (Abdullah et al. 2015; Akhtar and Sarmah 2018; Begum et al. 2023; Méndez et al. 2009). Typical lignin peaks can also be seen in the 1,260 cm^{-1} band. In short, the presence of several functional groups characteristic of cellulose, hemicellulose, and lignin suggests that the primary sludge could be used for energy production, especially due to the lignin content, which favors the increase in higher calorific value (Yao et al. 2017).

The biological sludge presents a spectral profile similar to the primary sludge, with lower intensity in the bands related to OH and C–O, indicating fewer carbonyl compounds. The bands around 3,300 cm^{-1} are attributed to the

stretching vibrations of the OH and N–H groups, associated with proteins and nitrogenous compounds (Bajpai 2015; Pedroza et al. 2014; Von Sperling 2015). The peak at 2,920 cm^{-1} signals the C–H stretching of the CH_2 groups, indicating amino acids. The band at 1,640 cm^{-1} characterizes the deformation vibrations of the OH groups linked to water and the C–O stretching in carbonyl compounds (Abdullah et al. 2015; Begum et al. 2023; Méndez et al. 2009). The peaks around 3,680–3,695 cm^{-1}, 1,030–1,005 cm^{-1}, and 912–865 cm^{-1} are attributed to OH stretching, Si–O–Si vibrations, and OH bending, respectively, associated with kaolinite (Niinipuu et al. 2020). A peak around 1,028 cm^{-1} is related to the C–O stretching of polysaccharides (Akhtar and Sarmah 2018; Begum et al. 2023). The C≡C stretching band of alkynes is evident in the region of 2,250–2,500 cm^{-1} (Akhtar and Sarmah 2018). An intense band at 915 cm^{-1} is attributed to the out-of-plane C–O bending of carbonates. The C–S stretching vibration occurs between 700 and 600 cm^{-1}. Calcium silicate hydrate gel is confirmed between 793 and 1,028 cm^{-1}, and brominated compounds are detected in the range of 600–500 cm^{-1} (Abdullah et al. 2015; Akhtar and Sarmah 2018; Begum et al. 2023; Méndez et al. 2009). This composition suggests the biological sludge as a source of nutrients for soil due to the presence of alkynes, amides, and carboxylic acids. It could also be used in the production of bioplastics because of the content of polysaccharides detected (Haile et al. 2021). The intense presence of hydroxyl groups in water, amino acids, and aliphatic compounds may favor there it use in energy recovery applications, such as anaerobic digestion (Begum et al. 2023).

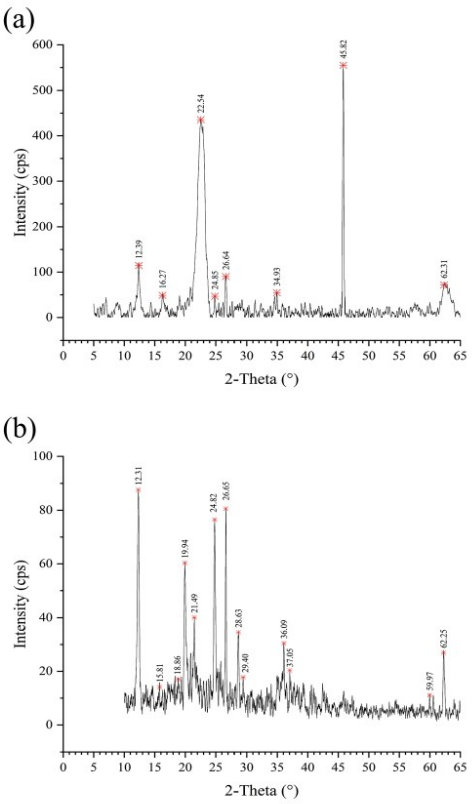


Figure 2: XRD spectra of the primary (a) and biological (b) sludge samples.

3.3 X-ray diffraction

The XRD results obtained through the diffractometer are presented in Figure 2a for the primary sludge, showing large peaks at 12.39° and 25.54°, with two smaller peaks at 16.27° and 34.93°, corresponding to cellulose (Adu et al. 2018; Ioelovich 2021). Additionally, the strong peak at approximately 45.82° may be attributed to SiO_2, which has a (201) lattice plane associated with the quartz phase (Simões dos Reis et al. 2022; Zhao and Zhang 2022). The smaller peaks at 24.85°, 26.64°, and 34.93° likely indicate calcium carbonate at the (110), (112), and (114) lattice planes, respectively (Chong et al. 2014). Kaolinite is also identified at 62.31° with a (060) lattice plane, confirming the FTIR analysis (Pöykiö et al. 2018; Simões dos Reis et al. 2022).

For the biological sludge, Figure 2b shows peaks at 12.31° and 21.49°, indicating cellulose with a crystalline structure. The peaks at 18.86°, 19.94°, and 24.82° suggest amorphous components or other minor crystalline phases (Baccile et al. 2013). The presence of peaks at 26.65°, 28.63°, and 29.40° confirms the existence of calcite. Additionally, traces of minerals such as talc and clinochlore are found in both sludge samples and are associated with the process of obtaining the final product in pulp mills (Mendoza et al. 2021; Pöykiö et al. 2018; Turner et al. 2022; Yao et al. 2017).

According to the XRD spectrum, the crystallinity index (CrI) of the primary sludge was 89.16 %, indicating a predominance of cellulose Iβ and the presence of cellulose II. This value is similar to the 88 % reported by Mendoza et al. (2021). Other studies, such as Du et al. (2020) and Jele et al. (2022), found values of approximately 53.8 %, while the work of Pöykiö et al. (2018) found a CrI of 44.8 %. The study conducted by Adu et al. (2018) reported indices between 67 % and 69 % in their sludge samples. For the biological sludge in this study, the CrI was 42.87 %, with significant variations reported in the literature (Mendoza et al. 2021; Pöykiö et al. 2018).

The crystalline structures corresponding to cellulose observed in the analysis may pose a challenge when sludge is intended for biogas production, requiring pretreatments to solubilize the organic matter in the sludge (Fioreze et al. 2022). Although studies indicate the use of pulp sludge for biogas (Bokhary et al. 2022; Larsson et al. 2015), its application in the industrial context is not yet well known. In Brazil, the substrate source for biogas production comes from the sanitation sector, accounting for 74 % of the total produced in 2022 (CIBiogás 2023). Therefore, using sludge generated in the pulp industry for biogas production still presents technological, operational, and economic challenges that must be overcome to make its application feasible.

The presence of mineral traces in the sludge, detected in the XRD spectrum, can negatively affect the fermentation of fuels such as bioethanol (Boshoff et al. 2016). Studies suggest washing the fibers to remove non-cellulosic materials, but this generates other residues (Salameh et al. 2020). The work of Alkasrawi et al. (2021) explored commercial accelerators to enhance the enzymatic hydrolysis of polysaccharides but found that XP16 and XP20 accelerators reduced ethanol productivity due to the release of lignin.

3.4 Thermogravimetric analysis

Figure 3 illustrates the thermogravimetric (TGA) graphs and their respective first derivatives (DTG), performed with the Thermal Analyzer, representing the weight loss and weight loss rate of the sludge samples. The analysis of these curves and the interpretation of significant parameters such as ignition temperature (T_{onset}), peak temperature (T_p), and complete burnout temperature (T_b) provide a detailed understanding of combustion dynamics (Coimbra et al. 2015; Lin et al. 2015; Tang et al. 2022; Wang et al. 2021).

Figure 3 divides the combustion process of the primary and biological sludges into three stages. The first stage, between 23 and 120 °C, corresponds to the dehydration of the sludge, where physically adsorbed water is eliminated, along with initial devolatilization and combustion. The second stage, between 200 and 400 °C, involves the combustion of biomass and thermal degradation of carbohydrates, such as hemicelluloses and cellulose. The third stage is characterized by the final combustion of the material (Lin et al. 2015; Rodrigues et al. 2021; Torres et al. 2020). For Eucalyptus pulp sludge, lignin degradation occurs between 100 and 900 °C (Rodrigues et al. 2021). Two mass loss events occur during the thermal degradation of the primary sludge in an oxidizing atmosphere. The first, with a maximum temperature of around 75 °C, is related to the loss of water from the sample. The second event, around 350 °C, is linked to the thermal degradation of organic materials such as cellulose, hemicellulose, and part of the lignin. Another peak, observed at 784 °C, is associated with lignin decomposition. This phase also involves the combustion of calcium carbonate and other minerals, such as clinochlore and talc, resulting in the formation of aromatic semicoke and intense reactions of polycyclic aromatic nuclei with decomposition residues and ashes (Yao et al. 2017).

This behavior is consistent with studies conducted by Coimbra et al. (2015), which identified two weight losses in the primary sludge: combustion of combustible components and decomposition of the mineral load. Cellulose decomposes around 327 °C (600 K), while calcium carbonate burns at relatively high temperatures. The volatile content increased the peak temperature (T_p) in the DTG and delayed the ignition time of the primary sludge (Lin et al. 2015). This variation in T_{onset} suggests that volatiles significantly influenced the thermal parameters, adjusting the combustion and energy efficiency of the combustion process.

The TGA of the biological sludge revealed an initial mass loss due to water evaporation, followed by a second loss of approximately 11 % occurring near 350 °C, associated with the decomposition of the more unstable organic fraction. The decomposition curve of the biological sludge is less steep than that of the primary sludge, indicating less weight loss due to the lower cellulose content, as a higher cellulose content leads to greater biomass reactivity at this stage (Burhenne et al. 2013; Chen et al. 2022; Zoghlami and Paës 2019). The final combustion phase began at 742 °C. This behavior was similar to the study by Oda et al. (2021), which identified two main mass losses: water loss between 50 and 172 °C and organic matter decomposition with peaks at 298 and 317 °C for heating rates of 3.5 and 15 °C min^{-1}, respectively. Higher heating rates resulted in less mass loss in the first stage and a higher degradation rate in the second stage.

Another study evaluated the thermogravimetry of biological sludge from kraft and sulfite pulp mills. Hovey et al. (2017) observed a significant mass loss at 250 °C due to the emission and burning of volatiles, followed by stabilization in heat flow, indicating equilibrium between absorbed and released heat. At 460 °C for sulfite biological sludge and 535 °C for kraft biological sludge, the heat flow increased and the weight reduced, characterizing the final combustion of the remaining solids.

TGA and DTG are crucial for comparing the combustion properties of sludge. The ignition temperature (T_{onset}) and the combustibility indices presented in Table A1 (Supplementary Material) are fundamental for evaluating the burning efficiency of sludge. The T_{onset} indicates the minimum temperature to start combustion; lower values

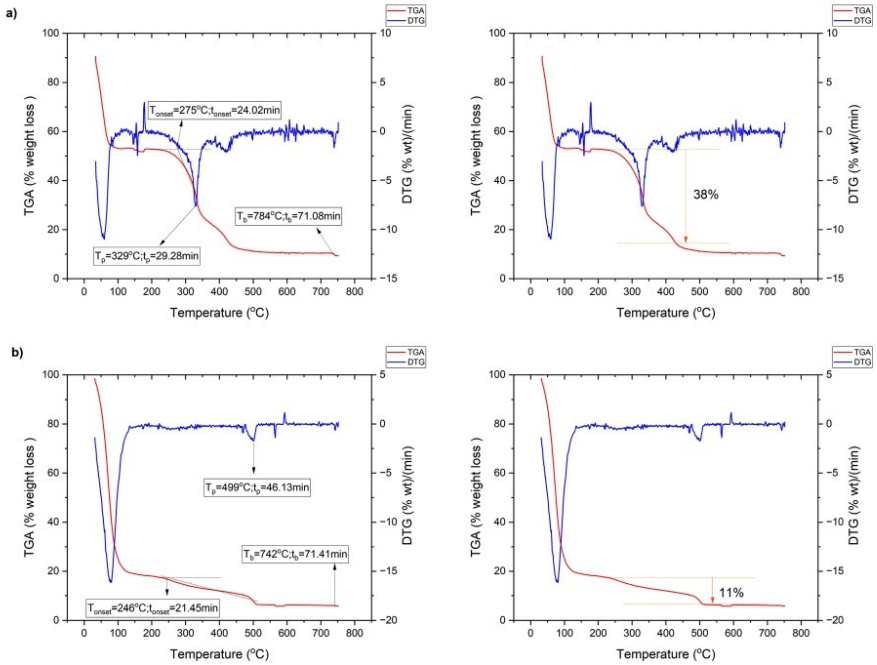


Figure 3: TGA curves (red) and DTG (blue) for the calculation of combustion parameters and mass loss (%): (a) primary sludge; (b) biological (secondary) sludge.

facilitate ignition (Coimbra et al. 2015). The biological sludge had a lower ignition temperature (246 °C) than the primary sludge (275 °C), which required higher temperature and time due to the higher volatile content. The difference in combustion performance was due to the composition and properties of the sludge. Biological sludge contained proteins that decompose easily by heat, facilitating initial ignition, while the primary sludge contained hemicellulose, cellulose, and lignin, requiring higher temperatures to break their chemical bonds (X. Liu et al. 2024).

Both the complete burnout temperature (T_b) and the time required to achieve it (t_b) are essential to determine the capability of the biomass for efficient combustion. Therefore, higher temperatures and shorter times indicate a more complete and effective burn (Coimbra et al. 2015). As shown in Table A1, the primary sludge was more efficient in complete burning compared to biological sludge. The primary sludge exhibited a higher maximum combustion rate (7.04 % min^{-1}) and a moderate peak temperature (329 °C), ideal for fast and intense burning. Despite having a higher peak temperature (499 °C), the biological sludge had a lower combustion rate (2.43 % min^{-1}), limiting its applicability in processes requiring continuous high energy demand.

The ignition, complete burning, combustion, and stability indices highlight the superiority of the primary sludge in terms of rapid ignition and efficient and stable burning compared to the biological sludge (Coimbra et al. 2015; Torres et al. 2023). In the work of Casco et al. (2023), thermal carbonization increases T_p in the DTG and slightly delays the ignition time for both sludges. The primary sludge, after the thermal treatment, showed a significant reduction in ignition (D_i), burning (D_b), and combustion (S) indices, facilitating its ignition due to higher volatile content. In comparison, the biological sludge showed a slight increase in combustibility indices after thermal treatment.

Table A2 (Supplementary Material) presents the kinetic parameters of the primary and biological sludges using the Coats-Redfern integration method, applied with a heating rate of β = 10 °C min^{-1} and conversion degree (α) of 0.1–0.4. A decrease in activation energy (E_a) was observed for the primary sludge (initial E_a of 96.16 kJ mol^{-1} at α = 0.1) as the conversion degree α increases, reaching a minimum value of

7.71 kJ mol^{-1} at α = 0.4. This decline suggests that overcoming the energy barrier for the combustion of the primary sludge becomes progressively easier with the advancement of conversion (Ceylan and Topçu 2014).

The pre-exponential factor (A) of the primary sludge was high at α = 0.1 (6.66E + 08 min^{-1}), indicating a high frequency of collisions between molecules. In contrast, the biological sludge presented a lower A (1.02E + 06 min^{-1} at α = 0.1) (Naqvi et al. 2019). The combustion of the primary sludge is facilitated by the lower water content and the rapid combustion of carbohydrates, such as hemicelluloses (Burhenne et al. 2013; Greenhalf et al. 2012; Yang et al. 2007). The decrease in E_a, high R^2 values, and high pre-exponential factor indicate that the primary sludge adapted better to variable combustion conditions, making the operation more efficient and economical (Zhang et al. 2015).

The Supplementary Material in Table A3 presents the thermodynamic parameters of different types of sludge, highlighting the reaction enthalpy (ΔH), Gibbs free energy (ΔG), and entropy (ΔS), complementing the kinetic data in Table A2. The ΔH of the primary sludge decreased from 93.54 kJ mol^{-1} at α = 0.1–4.84 kJ mol^{-1} at α = 0.4, indicating greater energy efficiency in advanced combustion stages (Naqvi et al. 2019). In contrast, the biological sludge maintained relatively high and consistent ΔH values (73.93–56.07 kJ mol^{-1}).

The ΔG of the primary sludge decreased from 120.53 × 10^4 J mol^{-1} at α = 0.1 to 74.55 × 10^4 J mol^{-1} at α = 0.4, increasing the spontaneity of the reaction. Meanwhile, the biological sludge started with ΔG of 94.16 × 10^4 J mol^{-1} and reached 101.57 × 10^4 J mol^{-1} at α = 0.4. Negative ΔS suggests greater organization in the activated state. The primary sludge showed ΔS from −0.08 J mol^{-1} K^{-1} at α = 0.1 to −0.20 J mol^{-1} K^{-1} at α = 0.4, while the biological sludge varied from −0.06 J mol^{-1} K^{-1} to −0.13 J mol^{-1} K^{-1} (Naqvi et al. 2019).

The results highlight that the primary sludge was more efficient for combustion due to its significant reduction in E_a and ΔH and increased spontaneity of the reaction (ΔG). Although ideal for pellet production due to its high energy density and rapid combustion time (Jiang et al. 2016; Rodrigues et al. 2021), the high ash content may negatively affect calorific value and efficiency (Doddapaneni and Kikas 2023; Rodrigues et al. 2021).

4 SEM

Figure 4, related to SEM, provides morphological analysis, composition, surface topography, and phase associations based on the interaction response of a fine electron beam with the analyzed area and microvolume of the primary and biological sludge samples. Each of these samples was subjected to the backscattering electrons (BSE) detector at 20 kV to provide a direct comparative examination considering different degrees of detail.

Figure 4a, for the primary sludge, display long, homogeneous, and smooth fibers. These cellulosic fibers form a dense and interwoven matrix, typical of the Kraft pulping process. The 1,000 × magnification reveals individual fiber details, while the lower magnifications (500 × and 250 ×) show the overall organization of the fibers in the matrix. This homogeneous structure, without large agglomerates, suggests a predominantly cellulosic fiber composition with uniform distribution (Calisto et al. 2014; Casco et al. 2023; Méndez et al. 2009; Oda et al. 2021). The irregularities on the fiber surfaces indicate possible degradation. The visible mineral particles, such as calcium carbonate, kaolin, and alum, are the inorganic content (ash) that can be detrimental in pellet and biofuel production but useful in civil construction as a cement and concrete component (Vashistha et al. 2019), brick manufacturing (Singh et al. 2018), and ceramic preparation (Mymrin et al. 2015). The removal of calcium carbonate is interesting, considering its industrial value, for example, in the food market, where it is used to produce calcium formate, a preservative additive (Chemanalyst 2024; Hassan et al. 2023; Markets and Markets 2020).

Figure 4b illustrate the biological sludge with dense, irregular, and compact microparticles, typical of materials rich in organic matter and microorganisms. The 1,000 × magnification highlights individual particles and their interconnections, while the lower magnifications show the overall compactness. The heterogeneous structure of the biological sludge, with areas of varying densities, suggests a varied composition due to the presence of different types of organic matter and minerals. This heterogeneity could affect its properties, including water retention capacity and thermal stability (Calisto et al. 2014; Méndez et al. 2009; Oda et al. 2021).

The differences between the primary and the biological sludge have important implications for their physical and chemical properties, as well as their applications in treatment processes and resource recovery. The fibrous structure of the primary sludge might be employed in applications that require high mechanical strength and structural stability (Goel and Kalamdhad 2017; Haile et al. 2021; Torres et al. 2023), while the granular structure of the biological sludge may be interesting in biological treatment processes, such as composting or anaerobic digestion, due to its high reactivity and interaction with microorganisms (Kumar and Verma 2024; Xue et al. 2019).

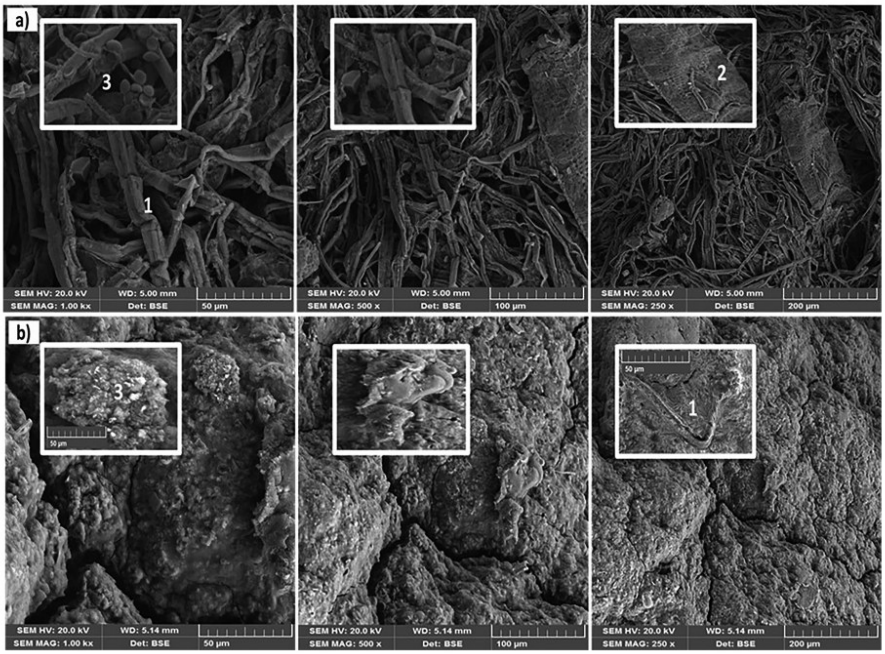


Figure 4: SEM micrographs at 250, 500, and 1,000× of (a) primary sludge and (b) biological sludge.

4.1 Energy dispersive X-ray analysis

Figure 5 presents the elemental analysis of the primary and biological sludges performed using a microprobe associated with the Energy Dispersive Spectrometer. The primary sludge (Figure 5a) presents high concentrations of carbon and oxygen, together with iron and small amounts of silicon, aluminum, calcium, and titanium. The high presence of carbon and oxygen indicates the predominance of cellulose and organic compounds in the primary sludge because cellulose, the main component of wood and cellulose pulp residues, is formed by carbon and oxygen chains. The iron may come from impurities or additives used in the manufacturing process, while the silicon suggests the inclusion of clays or silicate materials as fillers to improve paper properties. The calcium, present as calcium carbonate, is a common additive for adjusting pH and as a mineral filler, confirmed by peaks in the XRD analysis indicating calcite. The aluminum may be related to the use of aluminum salts as retention agents or other additives, and the small amount of titanium may come from impurities along the production chain (Faubert et al. 2019; Turner et al. 2022).

EDS analysis of the biological sludge (Figure 5b) reveals a high concentration of carbon and oxygen, along with iron, silicon, aluminum, and calcium, with no detection of titanium. The high concentration of carbon and oxygen suggests a matrix rich in organic matter, including microbial remains and decomposed organic matter. The higher concentration of oxygen compared to the primary sludge indicates the significant presence of oxygenated compounds, such as organic acids and other biological residues (Meyer and Edwards 2014; Turner et al. 2022). The presence of silicon may indicate silicate materials, while the iron may be derived from impurities or biological processes. The aluminum could be from mineral compounds or additives used in sludge treatment. The lower concentration of calcium compared to the primary sludge suggests greater removal of this compound in the primary effluent treatment (Ingale and Nemade 2023; Keerthana Devi et al. 2023; Yaras 2020). It is crucial to highlight that the lower concentrations of iron and calcium in biological sludge render it a more favorable option for activated carbon production compared to primary sludge. Elevated levels of inorganic materials are undesirable in the raw materials used for activated carbon production, as they diminish adsorption potential by

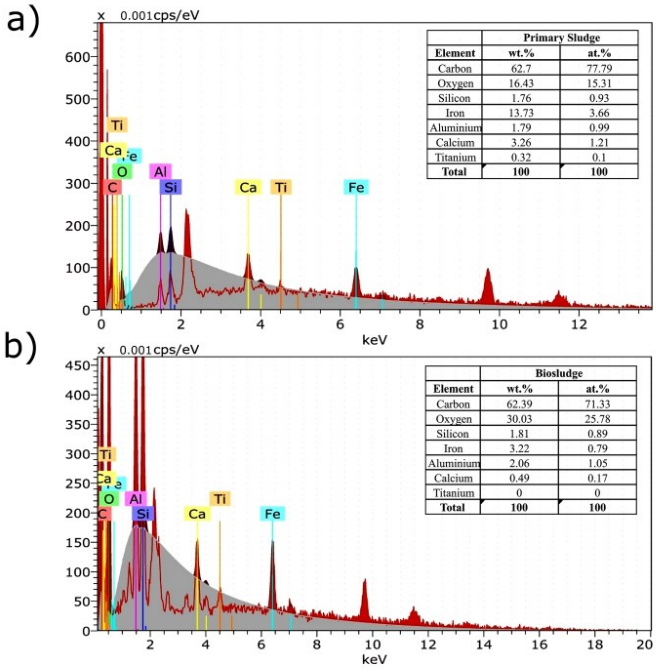


Figure 5: EDS spectrum showing peaks of elements contained in (a) primary sludge and (b) biological sludge.

disrupting the interaction between the carbon surface and adsorbate species and/or by obstructing access to the pores within the carbon matrix (Lopes et al. 2013; Yang 1992).

4.2 Potential of sludge from the pulp mills in the production of activated carbon

Despite technological, environmental, and economic challenges, sludges have the potential for a variety of high-value applications. The production of activated carbon from sludges is an attractive alternative due to the continuous availability of the raw material and the favorable chemical composition. In 2023, the global activated carbon market was valued at USD 4.4 billion, with growth forecast to reach USD 8.4 billion by 2030, driven by use in sectors such as wastewater treatment and the food, beverage, automotive, pharmaceutical, and medical industries (Markets and Markets 2024). Brazil was the second largest exporter of activated carbon in 2022, with USD 8.04 million, but domestic demand of USD 46 million indicates a potential market for the production of activated carbon from pulp sludges (Observatory of Economic Complexity 2022).

The studied primary and biological sludges have favorable characteristics for the production of activated carbon through pyrolysis (Coimbra et al. 2019; Oda et al. 2021; Simões dos Reis et al. 2022). The primary sludge, with a high carbon concentration and homogeneous fibrous structure, is ideal for applications that require high mechanical strength and structural stability (Jaria et al. 2019). The biological sludge, with a higher oxygen content and granular structure, can produce activated carbon with a lower ash content, ideal for high-purity applications (Simões dos Reis et al. 2022).

In addition to producing activated carbon, its use in the pulp industry could improve processes, pulp characteristics, and the quality of treated effluents. Thus, sectoral treatment with activated carbon in the pulp bleaching stage can eventually remove metals that consume bleaching reagents and impair pulp quality (Condezo et al. 2023). An insertion of activated carbon in biological treatment can increase the removal efficiency of recalcitrant compounds (Adesida et al. 2022; Hu et al. 2015). The application of activated carbon as a tertiary treatment can also contribute to the removal of recalcitrant and color compounds. Finally, the use of activated carbon in water filters can ensure the elimination of substances that affect taste, odor, and the presence of organic and inorganic compounds (Condezo et al. 2023).

Finally, the chemical composition of the primary sludge, highlighted in Table 1, shows its commercial potential in biochar production. High levels of calcium (34,613 mg kg^{-1}), magnesium (1,783 mg kg^{-1}), potassium (613 mg kg^{-1}), and phosphorus (479 mg kg^{-1}) demonstrate the viability of sludge in biochar production as a sustainable alternative in soil pH correction and as an agricultural fertilizer (Adekiya et al. 2022; Bilias et al. 2023; Kumar and Verma 2024).

4.3 Other recent industrial applications for pulp mill sludge

Pulp mill sludge presents both challenges and opportunities for innovation and reuse across diverse industrial applications (Jele et al. 2022). Altay et al. (2023) demonstrated that the incorporation of cellulose nanofibrils from primary sludge into paper coatings significantly enhanced properties such as porosity and air permeability, improving ink absorption control, particularly for high-quality packaging.

Expanding on this potential, Leão et al. (2012) reinforced polyurethane nanocomposites with cellulose fibers derived from sludge, increasing tensile strength from 17.5 MPa to 45.6 MPa with only 4 % nanofibrils. These fibers offer sustainable solutions, particularly for the automotive and packaging industries, by reducing dependence on virgin fibers.

Sludge has also been utilized in polymeric foam production, primarily as a microfiller. Hidayani et al. (2022) incorporated sludge into polystyrene foams, enhancing density and sound/vibration damping, rendering them ideal for acoustic insulation. Sludge has also been employed in the production of eco-friendly FaL-G bricks, with Govindan and Kumarasamy (2023) demonstrating that incinerated sludge meets construction standards, offering a sustainable alternative in regions facing material shortages.

The versatility of sludge extends beyond polymers and construction materials. Kongmuang et al. (2016) explored sludge–soil flower pots, which were effective for plant growth but unsuitable for food cultivation. Andok et al. (2023) investigated the use of recycled pulp containing sludge residues for nitrocellulose production. This study highlights the feasibility of recovering cellulose fibers from sludge and repurposing them for molded packaging products, such as egg cartons, providing a sustainable, cost-effective alternative for the packaging industry.

Recent advances demonstrate that pulp mill sludge can be transformed into a valuable resource for a wide range of industries. The innovations discussed above illustrate that sludge recycling not only addresses environmental challenges but also creates new market opportunities for industrial by-product utilization. Thus, sludge recovery represents a promising strategy to meet industrial needs and the growing demand for eco-efficient practices.

5 Conclusions

The detailed characterization of sludge samples from the pulp mills indicates the potential environmentally attractive uses for these residues. The primary sludge, composed mainly of water and cellulose, shows promise for combustion, with energy efficiency and spontaneity of reaction, and it is more suitable for combustion processes than the biological sludge.

FTIR analysis of the sludges indicated a rich composition of biodegradable organic compounds, suggesting its suitability for biodegradation and energy production. XRD analysis confirmed the presence of cellulose with a crystalline structure, and TGA/DTG analysis provided information on combustion behavior, with the primary sludge showing the best performance. SEM analysis revealed long and homogeneous fibers in the primary sludge and dense microparticles in the biological sludge. EDS analysis found high carbon and oxygen concentrations in the primary sludge and more oxygenated compounds in the biological sludge. Based on this characterization, the production of activated carbon through pyrolysis appears to be a more attractive option, especially the primary sludge, due to its homogeneous fibrous structure and high carbon concentration, resulting in high mechanical strength and structural stability. The biological sludge, with its granular structure and higher oxygen content, is equally promising, and may result in a more diversified porous structure, advantageous for certain adsorption applications. Its lower calcium and iron content suggests the production of activated carbon with lower ash content, suitable for applications requiring high purity.

As explained, this study indicates that sludge from pulp mills has significant potential for reuse in various sectors, especially as a raw material to produce activated carbon. This study highlights the importance of the sustainable recovery of industrial waste, in accordance with the precepts of the circular economy, aiming to minimize adverse environmental impacts.

Acknowledgments: The authors would like to express their gratitude to all the technicians at the Interdisciplinary Laboratory of Advanced Materials at the Federal University of Itajubá, Itabira Campus (LIMAV/UNIFEI), as well as to the students and professors at the Laboratory of Innovation and

Use of Waste and Energy Sustainability (LARSEN) at the Federal Institute of Tocantins (IFTO), Palmas Campus, for their invaluable support and collaboration. The Federal University of Minas Gerais (UFMG), through the Graduate Program in Sanitation, Environment, and Water Resources (SMARH); the Federal Institute of Maranhão (IFMA), Carolina Campus; and the Foundation for Research and Scientific and Technological Development Support of Maranhão – FAPEMA (BD-10515/22) provided essential support for this research. The authors would also like to extend their sincere thanks to Veracel Celulose for their trust and support throughout this project, which was essential for the successful completion of this work.

Research ethics: Not applicable.

Informed consent: Not applicable.

Author contributions: The authors have accepted responsibility for the entire content of this manuscript and approved its submission. Filipe dos Santos Alves conducted the experiments, analyzed the data, and wrote the manuscript. Tatiana Aurora Condezo Castro analyzed the data and contributed to the writing of the manuscript. Lindomar Matias Gonçalves conducted the experiments, contributed to the writing, and reviewed the manuscript. Marcelo Mendes Pedroza, Eduardo Coutinho de Paula, and Marcelo Cardoso contributed to the writing and reviewed the manuscript.

Use of Large Language Models, AI and Machine Learning Tools: None declared.

Conflict of interest: The authors state no conflict of interest.

Research funding: None declared.

Data availability: The raw data can be obtained on request from the corresponding author.

References

Abdullah, R., Ishak, C., Kadir, W., and Bakar, R. (2015). Characterization and feasibility assessment of recycled paper mill sludges for land application in relation to the environment. *Int. J. Environ. Res. Publ. Health* 12: 9314–9329, https://doi.org/10.3390/ijerph120809314.

Adekiya, A.O., Adebiyi, O.V., Ibaba, A.L., Aremu, C., and Ajibade, R.O. (2022). Effects of wood biochar and potassium fertilizer on soil properties, growth and yield of sweet potato *(Ipomoea batata)*. *Heliyon* 8: e11728, https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e11728.

Adesida, A.A., Carrier, A., Adams, M., Walker, T.R., Oakes, K., Nganou, C., Ehsan, M.F., and Zhang, X. (2022). Simultaneous degradation of persistent organic pollutants and heavy metal removal via an electrochemical filtration system: a case study on a pulp mill wastewater effluent. *Case Stud. Chem. Environ. Eng.* 6: 100258, https://doi.org/10.1016/j.cscee.2022.100258.

Adu, C., Berglund, L., Oksman, K., Eichhorn, S.J., Jolly, M., and Zhu, C. (2018). Properties of cellulose nanofibre networks prepared from never-dried and dried paper mill sludge. *J. Clean. Prod.* 197: 765–771, https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.263.

Ahmetović, E., Kravanja, Z., Ibrić, N., Grossmann, I.E., and Savulescu, L.E. (2021). State of the art methods for combined water and energy systems optimisation in Kraft pulp mills. *Optim. Eng.* 22: 1831–1852, https://doi.org/10.1007/s11081-021-09612-4.

Akhtar, A. and Sarmah, A.K. (2018). Novel biochar-concrete composites: manufacturing, characterization and evaluation of the mechanical properties. *Sci. Total Environ.* 616–617: 408–416, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.319.

Alkasrawi, M., Al-Othman, A., Tawalbeh, M., Doncan, S., Gurram, R., Singsaas, E., Almomani, F., and Al-Asheh, S. (2021). A novel technique of paper mill sludge conversion to bioethanol toward sustainable energy production: effect of fiber recovery on the saccharification hydrolysis and fermentation. *Energy* 223: 120018, https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120018.

Altay, B.N., Aksoy, B., Huq, A., Hailstone, R., Klass, C.P., Demir, M., and Williams, S. (2023). Addition of fibers derived from paper mill sludge in paper coatings: impact on microstructure, surface and optical properties. *Sci. Rep.* 13: 19350, https://doi.org/10.1038/s41598-023-46130-y.

Andok, A., Lee, S.H., Gilbert Jesuet, M.S., and Palle, I. (2023). Utilization of recycled egg carton pulp for nitrocellulose as an accelerant in Briquette production. *Polymers* 15: 2866, https://doi.org/10.3390/polym15132866.

Apha, A.P.H.A. (2005). Part 4000: inorganic nonmetallic constituents. In: Eaton, A.D. and Franson, M.A.H. (Eds.). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 21th ed American Public Health Association, Washington, D.C.

Baccile, N., Weber, J., Falco, C., and Titirici, M. (2013). Characterization of hydrothermal carbonization materials. In: *Sustainable carbon materials from hydrothermal processes*. Wiley, Chichester, pp. 151–211. https://doi.org/10.1002/9781118622179.ch6 (Accessed 21 April 2024).

Bajpai, P. (2015). *Management of pulp and paper mill waste, management of pulp and paper mill waste*. Springer International Publishing, Cham. https://link.springer.com/10.1007/978-3-319-11788-1 (Accessed 01 May 2023).

Begum, M.H.A., Rahman, A.S.M.A., Molla, M.R., and Rahman, M.A. (2023). Preparation and characterization of activated carbon from paper mill sludge by chemical activation: a waste management approach. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 20: 2757–2770, https://doi.org/10.1007/s13762-022-04169-w.

Bilias, F., Kalderis, D., Richardson, C., Barbayiannis, N., and Gasparatos, D. (2023). Biochar application as a soil potassium management strategy: a review. *Sci. Total Environ.* 858: 159782, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159782.

Bokhary, A., Leitch, M.A., and Liao, B. (2022). Thermophilic anaerobic membrane bioreactor for pulp and paper primary sludge treatment: effect of solids retention time on the biological performance. *Biomass Bioenergy* 161: 106388, https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106388.

Boshoff, S., Gottumukkala, L.D., van Rensburg, E., and Görgens, J. (2016). Paper sludge (PS) to bioethanol: evaluation of virgin and recycle mill sludge for low enzyme, high-solids fermentation. *Bioresour. Technol.* 203: 103–111, https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.12.028.

Burhenne, L., Messmer, J., Aicher, T., and Laborie, M.-P. (2013). The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 101: 177–184, https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.01.012.

Burnham, A.K. and Braun, R.L. (1999). Global kinetic analysis of complex materials. *Energy Fuels* 13: 1–22, https://doi.org/10.1021/ef9800765.

Calisto, V., Ferreira, C.I.A., Santos, S.M., Gil, M.V., Otero, M., and Esteves, V.I. (2014). Production of adsorbents by pyrolysis of paper mill sludge and application on the removal of citalopram from water. *Bioresour. Technol.* 166: 335–344, https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.05.047.

Casco, M.E., Moreno, V., Duarte, M., Sapag, K., and Cuña, A. (2023). Valorization of primary sludge and biosludge from the pulp mill industry in Uruguay through hydrothermal carbonization. *Waste Biomass Valorization* 1: 1–15, https://doi.org/10.1007/s12649-023-02105-8.

Ceylan, S. and Topçu, Y. (2014). Pyrolysis kinetics of hazelnut husk using thermogravimetric analysis. *Bioresour. Technol.* 156: 182–188, https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.040.

Chemanalyst (2024). Calcium carbonate price trend and forecast. *Chemanalyst*, Available at: https://www.chemanalyst.com/Pricing-data/calcium-carbonate-1158 (Accessed 28 May 2024).

Chen, W.-H., Fong Eng, C., Lin, Y.-Y., Bach, Q.-V., Ashokkumar, V., and Show, P.-L. (2021). Two-step thermodegradation kinetics of cellulose, hemicelluloses, and lignin under isothermal torrefaction analyzed by particle swarm optimization. *Energy Convers. Manage.* 238: 114116, https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114116.

Chen, D., Cen, K., Zhuang, X., Gan, Z., Zhou, J., Zhang, Y., and Zhang, H. (2022). Insight into biomass pyrolysis mechanism based on cellulose, hemicellulose, and lignin: evolution of volatiles and kinetics, elucidation of reaction pathways, and characterization of gas, biochar and bio-oil. *Combust. Flame* 242: 112142, https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2022.112142.

Chong, K.Y., Chia, C.H., Zakaria, S., and Sajab, M.S. (2014). Vaterite calcium carbonate for the adsorption of Congo red from aqueous solutions. *J. Environ. Chem. Eng.* 2: 2156–2161, https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.09.017.

CIBiogás, C.I.de E.R.B. (2023). *Panorama do Biogás no Brasil 2022*, Foz do Iguaçu - PR, Brazil: CIBiogás (Brazil) Technical Report no 001/2023, Available at: https://cibiogas.org/wp-content/uploads/2023/12/Panorama_do_Biogs_no_Brasil_2022.pdf?gclid=CjwKCAiAzc2tBhA6EiwArv-i6fd0mxZYo_JJVPO1rZFh_CC2xIfLcPskURYycI2wF7hTTtlkdGowKRoCVz4QAvD_BwE (Accessed 15 May 2024).

Coimbra, R.N., Paniagua, S., Escapa, C., Calvo, L.F., and Otero, M. (2015). Combustion of primary and secondary pulp mill sludge and their respective blends with coal: a thermogravimetric assessment. *Renewable Energy* 83: 1050–1058, https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.05.046.

Coimbra, R.N., Paniagua, S., Escapa, C., Calvo, L.F., and Otero, M. (2016). Thermal valorization of pulp mill sludge by co-processing with coal. *Waste Biomass Valorization* 7: 995–1006, https://doi.org/10.1007/s12649-016-9524-2.

Coimbra, R.N., Calisto, V., Ferreira, C.I.A., Esteves, V.I., and Otero, M. (2019). Removal of pharmaceuticals from municipal wastewater by adsorption onto pyrolyzed pulp mill sludge. *Arabian J. Chem.* 12: 3611–3620, https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.12.001.

Condezo, T.A.C., Cardoso, M., Passos Rezende, A.A., Oliveira Carneiro, A.D.C., Quartaroli, L., and Mudadu Silva, C. (2023). Possible alternatives for using kraft lignin as activated carbon in pulp mills – a review. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 38: 209–228, https://doi.org/10.1515/npprj-2022-0099.

Doddapaneni, T.R.K.C. and Kikas, T. (2023). Integrating torrefaction of pulp industry sludge with anaerobic digestion to produce bioenergy and biochemicals: techno-economic and environmental feasibility analysis. *Chem. Eng. J. Adv.* 14: 100463, https://doi.org/10.1016/j.ceja.2023.100463.

Du, H., Parit, M., Wu, M., Che, X., Wang, Y., Zhang, M., Wang, R., Zhang, X., Jiang, Z., and Li, B. (2020). Sustainable valorization of paper mill sludge into cellulose nanofibrils and cellulose nanopaper. *J. Hazard. Mater.* 400: 123106, https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123106.

Embrapa (1997). In: Claessen, M.E.C., Barreto, W.D.O., de Paula, J.L., and Duarte, M.N. (Eds.). *Manual de métodos de análise de solo*, 2nd edn. Centro Nacional de Pesquisa de Solos, Rio de Janeiro, Available at: https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/169149/1/Manual-de-metodos-de-analise-de-solo-2-ed-1997.pdf (Accessed 23 July 2024).

Ezekwe, I.C., Otiasah, C.L., Raimi, M.O., and Austin-Asomeji, I. (2022). Hydrocarbon-based contaminants in drinking water sources and shellfish in the soku oil and gas fields of south-south Nigeria. *Open J. Yangtze Oil Gas* 07: 213–230, https://doi.org/10.4236/ojogas.2022.74012.

Faubert, P., Lemay-Bélisle, C., Bertrand, N., Bouchard, S., Chantigny, M.H., Durocher, S., Paré, M.C., Rochette, P., Tremblay, P., Ziadi, N., et al. (2017). Greenhouse gas emissions following land application of pulp and paper mill sludge on a clay loam soil. *Agric., Ecosyst. Environ.* 250: 102–112, https://doi.org/10.1016/j.agee.2017.07.040.

Faubert, P., Bélisle, C.L., Bertrand, N., Bouchard, S., Chantigny, M.H., Paré, M.C., Rochette, P., Ziadi, N., and Villeneuve, C. (2019). Land application of pulp and paper mill sludge may reduce greenhouse gas emissions compared to landfilling. *Resour., Conserv. Recycl.* 150: 104415, https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104415.

Feng, Y., Qiu, K., Zhang, Z., Li, C., Rahman, M.M., and Cai, J. (2022). Distributed activation energy model for lignocellulosic biomass torrefaction kinetics with combined heating program. *Energy* 239: 122228, https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.122228.

Fioreze, M., Labotić, L., Torres, C.M.M.E., and Silva, C.M. (2022). Effects of pretreatments on the solubilization and theoretical methane production of waste activated sludge from a Brazilian eucalyptus kraft pulp mill. *BioResources* 17: 5300–5318, https://doi.org/10.15376/biores.17.3.5300-5318.

Food and Agricultural Organization of the United Nations (2022). *Online data FAOSTAT*, Available at: https://www.fao.org/faostat/en/#data/FO (Accessed 25 September 2023).

Gievers, F., Walz, M., Loewe, K., Bienert, C., and Loewen, A. (2022). Anaerobic co-digestion of paper sludge: feasibility of additional methane generation in mechanical–biological treatment plants. *Waste Manage.* 144: 502–512, https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.04.016.

Goel, G. and Kalamdhad, A.S. (2017). An investigation on use of paper mill sludge in brick manufacturing. *Constr. Build. Mater.* 148: 334–343, https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.087.

Govindan, B. and Kumarasamy, V. (2023). Sustainable utilization of incinerated paper mill sludge ash for the manufacture of building bricks. *Clean Technol. Environ. Policy* 25: 2655–2673, https://doi.org/10.1007/s10098-023-02515-1.

Goycoechea, N., Borges, I., Castello, E., and Borzacconi, L. (2023). Improvements in the anaerobic digestion of biological sludge from pulp and paper mills using thermal pretreatment. *Waste Manag. Res.* 41: 1331–1341, https://doi.org/10.1177/0734242X231154198.

Greenhalf, C.E., Nowakowski, D.J., Harms, A.B., Titiloye, J.O., and Bridgwater, A.V. (2012). Sequential pyrolysis of willow SRC at low and high heating rates – implications for selective pyrolysis. *Fuel* 93: 692–702, https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.050.

Haile, A., Gelebo, G.G., Tesfaye, T., Mengie, W., Mebrate, M.A., Abuhay, A., and Limeneh, D.Y. (2021). Pulp and paper mill wastes: utilizations and

prospects for high value-added biomaterials. *Bioresour. Bioprocess.* 8: 35, https://doi.org/10.1186/s40643-021-00385-3.
Hassan, M.L., Hassan, E.A., Elseoud, W.S.A., and Moustafa, A.M. (2023). Utilization of paper sludge in preparation of high-purity calcium formate. *Biomass Convers. Biorefin.*: 1–14, https://doi.org/10.1007/s13399-023-05216-3.
Hidayani, T.R., Wirjosentono, B., Nasution, D.Y., and Nasution, D.A. (2022). Processing of primary sludge of pulp industry as microfillers for polystyrene-based composite foams. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 1034: 012015, https://doi.org/10.1088/1755-1315/1034/1/012015.
Hovey, G., Allen, D.G., and Tran, H. (2017). Drying characteristics of biosludge from pulp and paper mills. *Tappi J.* 16: 465–473, https://doi.org/10.32964/TJ16.8.465.
Hu, Q.-Y., Li, M., Wang, C., and Ji, M. (2015). Influence of powdered activated carbon addition on water quality, sludge properties, and microbial characteristics in the biological treatment of commingled industrial wastewater. *J. Hazard. Mater.* 295: 1–8, https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.03.070.
Indústria Brasileira de Árvores (2023). *Relatório Anual IBÁ 2023*. Instituto Brasileiro de Economia da Fundação Getulio Vargas, São Paulo, Available at: https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-anual-iba2023-r.pdf (Accessed 17 January 2024).
Ingale, S.D. and Nemade, P.D. (2023). Effect of paper sludge ash on properties of cement concrete: a review. *Mater. Today: Proc.*, https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.492.
Ioelovich, M. (2021). Preparation, characterization and application of amorphized cellulose—a review. *Polymers* 13: 4313, https://doi.org/10.3390/polym13244313.
Jaria, G., Calisto, V., Silva, C.P., Gil, M.V., Otero, M., and Esteves, V.I. (2019). Obtaining granular activated carbon from paper mill sludge – a challenge for application in the removal of pharmaceuticals from wastewater. *Sci. Total Environ.* 653: 393–400, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.346.
Jele, T.B., Sithole, B., Lekha, P., and Andrew, J. (2022). Characterisation of pulp and paper mill sludge for beneficiation. *Cellulose* 29: 4629–4643, https://doi.org/10.1007/s10570-022-04578-7.
Jiang, L., Yuan, X., Xiao, Z., Liang, J., Li, H., Cao, L., Wang, H., Chen, X., and Zeng, G. (2016). A comparative study of biomass pellet and biomass-sludge mixed pellet: energy input and pellet properties. *Energy Convers. Manage.* 126: 509–515, https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.08.035.
Keerthana Devi, P., Sanchaya, M., Harikaran, M., Gopi Krishna, J., Kaviyarasan, V., and Venkatesh, N. (2023). Effective utilization of waste paper sludge ash as a supplementary material for cement. *Mater. Today: Proc.*, https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.05.599.
Kinnula, S., Kanerva, S., Soinne, H., Toivonen, M., Joona, J., Tuulos, A., Parviainen, T., Kinnunen, O., and Kivelä, J. (2024). Pulp mill sludges as a solution for reducing the risk of mineral nitrogen leaching from agriculture. *Agric. Food Sci.* 33: 74–89, https://doi.org/10.23986/afsci.142012.
Kongmuang, U., Sritanaudomchai, H., and Morioka, I. (2016). Potential use of sludge cake from paper mill wastewater treatment as degradable flower pot. *Environ. Health Prev. Med.* 21: 258–264, https://doi.org/10.1007/s12199-016-0523-5.
Kumar, V. and Verma, P. (2024). Pulp-paper industry sludge waste biorefinery for sustainable energy and value-added products development: a systematic valorization towards waste management. *J. Environ. Manage.* 352: 120052, https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.120052.
Larsson, M., Jansson, M., Grönkvist, S., and Alvfors, P. (2015). Techno-economic assessment of anaerobic digestion in a typical Kraft pulp mill to produce biomethane for the road transport sector. *J. Clean. Prod.* 104: 460–467, https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.05.054.
Leão, A.L., Cherian, B.M., de Souza, S.F., Sain, M., Narine, S., Caldeira, M.S., and Toledo, M.A.S. (2012). Use of primary sludge from pulp and paper mills for nanocomposites. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 556: 254–263, https://doi.org/10.1080/15421406.2012.635974.
Lin, Y., Ma, X., Ning, X., and Yu, Z. (2015). TGA–FTIR analysis of co-combustion characteristics of paper sludge and oil-palm solid wastes. *Energy Convers. Manage.* 89: 727–734, https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.10.042.
Liu, W., Sun, C., Li, W., Li, T., Chen, Z., Wang, J., Ren, Z., and Wen, X. (2024). Sludge composition and characteristics shaped microbial community and further determined process performance: a study on full-scale thermal hydrolysis-anaerobic digestion processes. *J. Environ. Sci.* 137: 96–107, https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.12.032.
Liu, X., Bi, H., Tian, J., Ni, Z., Shi, H., Yao, Y., Meng, K., Wang, J., and Lin, Q. (2024). Thermogravimetric analysis of co-combustion characteristics of sewage sludge and bamboo scraps combined with artificial neural networks. *Renewable Energy* 226: 120338, https://doi.org/10.1016/j.renene.2024.120338.
Lopes, C.W., Bertella, F., Finger, P.H., Dallago, R.M., Pergher, S.B.C., and Penha, F.G. (2013) Synthesis and characterization of activated carbons derived from corn cob. In: Restello, R.M. (Ed.). *Perspectiva. Erechim: EdiFAPES*, pp. 27–35, Available at: https://www.uricer.edu.br/site/pdfs/perspectiva/139_360.pdf (Accessed 15 September 2024).
Lopes, A. do C. P., Silva, C. M., Rosa, A. P., and Rodrigues, F. de A. (2018). Biogas production from thermophilic anaerobic digestion of kraft pulp mill sludge. *Renewable Energy* 124: 40–49, https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.08.044.
Markets and Markets (2020). *Calcium formate market*, MM7749, Available at: https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/calcium-formate-market-191530782.html (Accessed 28 May 2024).
Markets and Markets (2024). *Activated carbon market*. Markets and Markets, Available at: https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/activated-carbon-362.html?gad_source=1&gclid=CjwKCAjwgdayBhBQEiwAXhMxtuLMh94p7a02kPbGnsFxQNojI5aWvSkjh6IMQ_yGFb48XvTOu4igNBoC9x4QAvD_BwE (Accessed 31 May 2024).
Matschullat, J., Reimann, C., Birke, M., Carvalho, D., dos, S., Albanese, S., Anderson, M., Baritz, R., Batista, M.J., Bel-Ian, A., et al. (2018). GEMAS: CNS concentrations and C/N ratios in European agricultural soil. *Sci. Total Environ.* 627: 975–984, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.214.
Mendes, C.V.T., Rocha, J.M.S., and Carvalho, M.G.V.S. (2023). Batch simultaneous saccharification and fermentation of primary sludge at very high solid concentrations for bioethanol production. *Fermentation* 9: 888, https://doi.org/10.3390/fermentation9100888.
Méndez, A.M., Fidalgo, J.M., Guerrero, F., and Gascó, G. (2009). Characterization and pyrolysis behaviour of different paper mill waste materials. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 86: 66–73, https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.04.004.
Mendoza, C.L.M., Sermyagina, E., and Vakkilainen, E. (2021). Hydrothermal carbonization of chemical and biological pulp mill sludges. *Energies* 14: 5693, https://doi.org/10.3390/en14185693.
Meyer, T. and Edwards, E.A. (2014). Anaerobic digestion of pulp and paper mill wastewater and sludge. *Water Res.* 65: 321–349, https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.07.022.

Mymrin, V., Klitzke, W., Alekseev, K., Catai, R.E., Nagalli, A., Izzo, R.L.dos S., and Romano, C.A. (2015). Red clay application in the utilization of paper production sludge and scrap glass to fabricate ceramic materials. *Appl. Clay Sci.* 107: 28–35, https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.01.031.

Nam, S., French, A.D., Condon, B.D., and Concha, M. (2016). Segal crystallinity index revisited by the simulation of X-ray diffraction patterns of cotton cellulose Iβ and cellulose II. *Carbohydr. Polym.* 135: 1–9, https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.08.035.

Naqvi, S.R., Tariq, R., Hameed, Z., Ali, I., Naqvi, M., Chen, W.-H., Ceylan, S., Rashid, H., Ahmad, J., Taqvi, S.A., et al. (2019). Pyrolysis of high ash sewage sludge: kinetics and thermodynamic analysis using Coats-Redfern method. *Renewable Energy* 131: 854–860, https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.07.094.

Niinipuu, M., Latham, K.G., Boily, J.-F., Bergknut, M., and Jansson, S. (2020). The impact of hydrothermal carbonization on the surface functionalities of wet waste materials for water treatment applications. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27: 24369–24379, https://doi.org/10.1007/s11356-020-08591-w.

Observatory of Economic Complexity (2022). *Activated carbon*, Available at: https://oec.world/en/profile/hs/activated-carbon (Accessed 31 May 2024).

Oda, T.Y.R., Rezende, A.A.P., Sousa, R.de C.S., Silva, C.M., and Pereira, A.C. (2021). Pulp mill sludge-derived carbon activated with an alternative source of chemicals and its application in wastewater treatment – an approach for byproducts valorization. *J. Environ. Manage.* 298: 113477, https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113477.

Pedroza, M.M., Sousa, J.F.D., Vieira, G.E.G., and Bezerra, M.B.D. (2014). Characterization of the products from the pyrolysis of sewage sludge in 1 kg/h rotating cylinder reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 105: 108–115, https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.10.009.

Pöykiö, R., Watkins, G., and Dahl, O. (2018). Characterization of primary and secondary wastewater treatment sludge from a pulp and board mill complex to evaluate the feasibility of utilization as a soil amendment agent and a fertilizer product. *J. Bioresour. Bioprod.* 3: 88–95, https://doi.org/10.21967/jbb.v3i3.174.

Rajlakshmi, J., Jadhav, D.A., Dutta, S., Sherpa, K.C., Jayaswal, K., Saravanabhupathy, S., Mohanty, K.T., Banerjee, R., Kumar, J., and Rajak, R.C. (2023). Co-digestion processes of waste: status and perspective. In: *Bio-based materials and waste for energy generation and resource management.* Elsevier, Oxford, pp. 207–241. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91149-8.00010-7.

Rodrigues, B.V.C., de Cássia Oliveira Carneiro, A., Silva, C.M., Torres, C.M.M.E., and de Magalhães, M.A. (2021). Wet route pellets production using primary sludge from kraft pulp mill. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 36: 343–352, https://doi.org/10.1515/npprj-2020-0105.

Romaní, A., Del-Río, P.G., Rubira, A., Pérez, M.J., and Garrote, G. (2024). Co-valorization of discarded wood pinches and sludge from the pulp and paper industry for production of advanced biofuels. *Ind. Crops Prod.* 209: 117992, https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117992.

Salameh, T., Tawalbeh, M., Al-Shannag, M., Saidan, M., Melhem, K.B., and Alkasrawi, M. (2020). Energy saving in the process of bioethanol production from renewable paper mill sludge. *Energy* 196: 117085, https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117085.

Segal, L., Creely, J.J., Martin, Jr., A.E., and Conrad, C.M. (1959). An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Text. Res. J.* 29: 786–794, https://doi.org/10.1177/004051755902901003.

Shahbaz, M., Ammar, M., Korai, R.M., Ahmad, N., Ali, A., Khalid, M.S., Zou, D., and Li, X. (2020). Impact of C/N ratios and organic loading rates of paper, cardboard and tissue wastes in batch and CSTR anaerobic digestion with food waste on their biogas production and digester stability. *SN Appl. Sci.* 2: 1436, https://doi.org/10.1007/s42452-020-03232-w.

Silva, G.L., Lima, H.V.D., Campanha, M.M., Gilkes, R.J., and Oliveira, T.S. (2011). Soil physical quality of Luvisols under agroforestry, natural vegetation and conventional crop management systems in the Brazilian semi-arid region. *Geoderma* 167–168: 61–70, https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.09.009.

Simão, L., Hotza, D., Raupp-Pereira, F., Labrincha, J.A., and Montedo, O.R.K. (2018). Wastes from pulp and paper mills – a review of generation and recycling alternatives. *Cerâmica* 64: 443–453, https://doi.org/10.1590/0366-69132018643712414.

Simões dos Reis, G., Bergna, D., Tuomikoski, S., Grimm, A., Lima, E.C., Thyrel, M., Skoglund, N., Lassi, U., and Larsson, S.H. (2022). Preparation and characterization of pulp and paper mill sludge-activated biochars using alkaline activation: a box–behnken design approach. *ACS Omega* 7: 32620–32630, https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04290.

Singh, S.K., Kulkarni, S., Kumar, V., and Vashistha, P. (2018). Sustainable utilization of deinking paper mill sludge for the manufacture of building bricks. *J. Clean. Prod.* 204: 321–333, https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.028.

Von Sperling, M. (2015). Activated sludge and aerobic biofilm reactors. *Water Intell. Online* 6, https://doi.org/10.2166/9781780402123.

Tang, L., Xiao, J., Mao, Q., Zhang, Z., Yao, Z., Zhu, X., Ye, S., and Zhong, Q. (2022). Thermogravimetric analysis of the combustion characteristics and combustion kinetics of coals subjected to different chemical demineralization processes. *ACS Omega* 7: 13998–14008, https://doi.org/10.1021/acsomega.2c00522.

Torres, C.M.M.E., Silva, C.M., Pedroti, L.G., Fernandes, W.E.H., Ballotin, F.C., and Zanuncio, A.J.V. (2020). Dregs and grits from kraft pulp mills incorporated to Portland cement clinker. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 22: 851–861, https://doi.org/10.1007/s10163-020-00983-x.

Torres, C.M.M.E., Carneiro, A., de, C.O., Rodrigues, B.V.C., Bravo, M.F.S., and Silva, C.M. (2023). Torrefaction of kraft pulp mills sludges. *Sci. Rep.* 13: 22247, https://doi.org/10.1038/s41598-023-46158-0.

Turner, T., Wheeler, R., and Oliver, I.W. (2022). Evaluating land application of pulp and paper mill sludge: a review. *J. Environ. Manage.* 317: 115439, https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115439.

U.S. Environmental Protection Agency (1994). *Method 7471A: mercury in solid or semisolid waste (manual cold-vapor technique)*. United State Environmental Protection Agency, Available at: https://archive.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/web/pdf/method7471a%2Crevision1-1994.pdf (Accessed 23 July 2024).

U.S. Environmental Protection Agency (1996). *Method 3050B: acid digestion of sediments, sludges, and soils*. United State Environmental Protection Agency, Washington, DC, Available at: https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-06/documents/epa-3050b.pdf (Accessed 23 July 2024).

Uddin Monir, M., Muntasir Shovon, S., Ahamed Akash, F., Habib, M.A., Techato, K., Abd Aziz, A., Chowdhury, S., and Eka Prasetya, T.A. (2024). Comprehensive characterization and kinetic analysis of coconut shell thermal degradation: energy potential evaluated via the Coats-Redfern method. *Case Stud. Therm. Eng.* 55: 104186, https://doi.org/10.1016/j.csite.2024.104186.

Vashistha, P., Kumar, V., Singh, S.K., Dutt, D., Tomar, G., and Yadav, P. (2019). Valorization of paper mill lime sludge via application in building

construction materials: a review. *Constr. Build. Mater.* 211: 371–382, https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.085.

Vilas-Boas, A.C.M., Tarelho, L.A.C., Kamali, M., Hauschild, T., Pio, D.T., Jahanianfard, D., Gomes, A.P.D., and Matos, M.A.A. (2021). Biochar from slow pyrolysis of biological sludge from wastewater treatment: characteristics and effect as soil amendment. *Biofuels, Bioprod. Biorefin.* 15: 1054–1072, https://doi.org/10.1002/bbb.2220.

Wang, S., Wen, Y., Hammarström, H., Jönsson, P.G., and Yang, W. (2021). Pyrolysis behaviour, kinetics and thermodynamic data of hydrothermal carbonization–treated pulp and paper mill sludge. *Renewable Energy* 177: 1282–1292, https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.06.027.

Wang, Z., Li, X., Liu, H., Zhou, T., Li, J., Siddiqui, M.A., Lin, C.S.K., Huang, S., Cairney, J.M., and Wang, Q. (2024). Enhanced short-chain fatty acids production from anaerobic fermentation of secondary sludge by lignosulfonate addition: towards circular economy. *J. Clean. Prod.* 434: 140252, https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.140252.

Wilk, M., Śliz, M., and Lubieniecki, B. (2021). Hydrothermal co-carbonization of sewage sludge and fuel additives: combustion performance of hydrochar. *Renewable Energy* 178: 1046–1056, https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.06.101.

Xavier, J.A., Santos, S.G.S., Monteiro, J.P., Silva, T.F.C.V., da Costa, R.H.R., and Vilar, V.J.P. (2023). Towards a better understanding concerning carbon to nitrogen ratio and the carbon source in aerobic granular sludge. *J. Environ. Chem. Eng.* 11: 110457, https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110457.

Xue, G., Jiang, M., Chen, H., Sun, M., Liu, Y., Li, X., and Gao, P. (2019). Critical review of ARGs reduction behavior in various sludge and sewage treatment processes in wastewater treatment plants. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 49: 1623–1674, https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1579629.

Yang, R.T. (1992). Active carbon. By H. Jankowska, A. Swiatkowski, and J. Choma, Ellis Horwood, west Sussex, England, and Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1991, 280 pp. *AIChEJ.* 38: 1998, https://doi.org/10.1002/aic.690381220.

Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., and Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86: 1781–1788, https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013.

Yao, Z., Ma, X., Wu, Z., and Yao, T. (2017). TGA–FTIR analysis of co-pyrolysis characteristics of hydrochar and paper sludge. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 123: 40–48, https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.12.031.

Yaras, A. (2020). Combined effects of paper mill sludge and carbonation sludge on characteristics of fired clay bricks. *Constr. Build. Mater.* 249: 118722, https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118722.

Zambare, V.P. and Christopher, L.P. (2020). Integrated biorefinery approach to utilization of pulp and paper mill sludge for value-added products. *J. Clean. Prod.* 274: 122791, https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122791.

Zambare, V., Jacob, S., Din, M.F.M., and Ponraj, M. (2023). Box–behnken design-based optimization of the saccharification of primary paper-mill sludge as a renewable raw material for bioethanol production. *Sustainability* 15: 10740, https://doi.org/10.3390/su151310740.

Zhang, Y., Nakano, J., Liu, L., Wang, X., and Zhang, Z. (2015). Co-combustion and emission characteristics of coal gangue and low-quality coal. *J. Therm. Anal. Calorim.* 120: 1883–1892, https://doi.org/10.1007/s10973-015-4477-4.

Zhang, W., Kong, T., Xing, W., Li, R., Yang, T., Yao, N., and Lv, D. (2022). Links between carbon/nitrogen ratio, synergy and microbial characteristics of long-term semi-continuous anaerobic co-digestion of food waste, cattle manure and corn straw. *Bioresour. Technol.* 343: 126094, https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126094.

Zhao, B. and Zhang, J. (2022). Tetracycline degradation by peroxydisulfate activated by waste pulp/paper mill sludge biochars derived at different pyrolysis temperature. *Water* 14: 1583, https://doi.org/10.3390/w14101583.

Zinn, Y.L., Marrenjo, G.J., and Silva, C.A. (2018). Soil C:N ratios are unresponsive to land use change in Brazil: a comparative analysis. *Agric., Ecosyst. Environ.* 255: 62–72, https://doi.org/10.1016/j.agee.2017.12.019.

Zoghlami, A. and Paës, G. (2019). Lignocellulosic biomass: understanding recalcitrance and predicting hydrolysis. *Front. Chem.* 7: 478626, https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00874.

Supplementary Material: This article contains supplementary material (https://doi.org/10.1515/npprj-2024-0059).