



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ALISSON CASTRO DO NASCIMENTO

**AVALIAÇÃO DO USO DE RESÍDUOS DE GASEIFICADORES NO
TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL USANDO UMA COLUNA DE LEITO
FIXO, COM BENEFÍCIOS DA ECONOMIA CIRCULAR**

Recife

2021

ALISSON CASTRO DO NASCIMENTO

**AVALIAÇÃO DO USO DE RESÍDUOS DE GASEIFICADORES NO
TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL USANDO UMA COLUNA DE LEITO
FIXO, COM BENEFÍCIOS DA ECONOMIA CIRCULAR**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de doutor em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Orientador: Prof. Dr Mauricio Alves da Motta Sobrinho

Recife

2021

Catálogo na fonte:
Bibliotecário Josias Machado, CRB-4 / 1690

N244a Nascimento, Alisson Castro do.
Avaliação do uso de resíduos de gaseificadores no tratamento de efluente têxtil usando uma coluna de leio fixo, com benefícios da economia circular / Alisson Castro do Nascimento. – 2021.
123 f.: il., figs., tabs., abrev. e sigl.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Recife, 2021.
Inclui referências e apêndices.

1. Engenharia química. 2. Adsorção. 3. Carvão vegetal. 4. Economia circular. 5. efluente têxtil. 6. gaseificador. 7. Planta piloto. I. Sobrinho, Maurício Alves da Motta (Orientador). II. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.) BCTG/2022-76

ALISSON CASTRO DO NASCIMENTO

**AVALIAÇÃO DO USO DE RESÍDUOS DE GASEIFICADORES NO
TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL USANDO UMA COLUNA DE LEITO
FIXO, COM BENEFÍCIOS DA ECONOMIA CIRCULAR**

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico de Tecnologia e Geociências, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado em: 15/12/2021.

BANCA EXAMINADORA

Participação por Videoconferência

Prof^o. Dr. César Augusto Moraes de Abreu (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Participação por Videoconferência

Prof^o. Dr. Emerson Freitas Jaguaribe (Examinador Externo)
Universidade Federal da Paraíba

Participação por Videoconferência

Prof^o. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Participação por Videoconferência

Prof^o. Dr. José Nilton Silva (Examinador Externo)
Universidade Federal de Campina Grande

Participação por Videoconferência

Prof^o. Dr. Marcos Gomes Ghislandi (Examinador Interno)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Aos meus pais, irmãos, amigos e em
especial a minha esposa Tássila
Neves

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Amélia Castro e Severino Nascimento, por acreditarem na minha capacidade.

Aos meus irmãos Acácio Nascimento, Amanda Nascimento e Antônio Neto.

A minha esposa Tássila Neves que tem sido um grande ponto de equilíbrio nesta jornada e por me aguentar todo esse tempo.

Agradecimento especial a Antônio Lancelotti (in memoriam), Maria Vitoria, João P. e Maria Branca.

A toda minha família, tios, tias, primas, primos, agregados que viraram família, em especial a minha avó que tanto quero bem.

Ao orientador Prof. Dr. Mauricio Motta pela orientação e pelo apoio e suporte, e por todas as conversas que resultaram neste trabalho.

A todos os professores da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) e da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) por terem me passado seus conhecimentos durante a graduação e pós-graduação em Engenharia Química.

Aos amigos de pesquisa e sofrimentos do GPTA Bruna Nascimento, Luís Neto, Caroline Maria, Maryne Patrícia, Ronald Silva e a todos os outros que contribuíram ao longo dessa caminhada.

Aos meus amigos da UFPE, Alex Lucena, João Henrique, Ronald Keverson, Ramon Borges e Vitor Lopes e as minhas amigas, Pâmela Barcelar, Joanna Cysneiros, Ada Azevedo, Naiana Santana, Santulla Carvalho e Bruna Figueiredo.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo financiamento da pesquisa.

Ao CETENE e a Universidade Federal da Paraíba pelas análises realizadas e ao Laboratório de Inovação da UFPB pelas análises realizadas e o material utilizado na pesquisa.

RESUMO

No presente trabalho, o carvão vegetal obtido após a gaseificação de resíduos de madeira foi testado em uma unidade piloto de adsorção para avaliar a viabilidade de tratamento de efluentes têxteis reais em escala semi-industrial. Os objetivos foram avaliar o desempenho global da coluna de adsorção no sistema piloto usando uma solução de azul de metileno (AM) e, em seguida, uma amostra real de efluente têxtil. Três amostras de carvão vegetal, subproduto do processo de gaseificação, foram obtidas, caracterizadas e duas amostras foram testadas com uma solução de 100 ppm do corante AM. A capacidade de adsorção experimental do leito fixo foi próxima a 34 mg. g^{-1} em ambos os casos, e a eficiência de remoção geral da coluna foi $> 91\%$. Os dados experimentais foram ajustados de acordo com os modelos de Thomas e Adams-Bohart. A planta piloto mostrou-se eficaz na melhoria do tratamento de efluentes têxteis reais, no que se refere à remoção de cor e parte da matéria orgânica, verificada pela evolução da demanda química de oxigênio ao longo do tempo. Calculou-se o custo de operação da planta piloto e considerou-se a contribuição para a economia circular, onde foi observado um valor em torno de 660,00 USD. A unidade piloto se mostrou promissora para melhorar o processo de tratamento de efluentes, com taxa de remoção média superior a 70%, agregando valor e dando um novo propósito a um resíduo que normalmente seria descartado no meio ambiente. Este trabalho pode ser considerado relevante e de impacto ambiental significativo, pois utiliza os resíduos de gaseificadores, com grande disponibilidade, baixo custo e alta capacidade de adsorção, área superficial acima de 450 mg. g^{-1} , para tratamento de águas residuais industriais em escala semi-industrial, contribuindo significativamente para a implementação do conceito de economia circular.

Palavras-chave: adsorção; carvão vegetal; economia circular; efluente têxtil; gaseificador; planta piloto.

ABSTRACT

In the present work, the charcoal obtained after the gasification of wood residues was tested in a pilot adsorption unit to evaluate the feasibility of treating real textile wastewater on a semi-industrial scale. The aims were to evaluate the global performance of the adsorption column in the pilot system using a methylene blue (MB) solution, and then a real sample of textile wastewater. Tree charcoal samples, which were a by-product of the gasification process, were obtained, characterized, two was and tested with a MB dye solution. The experimental adsorption capacity of the fixed-bed was near 34 mg.g^{-1} in both cases, and the overall removal efficiency of the column was $>91\%$. Experimental data were fitted according to the Thomas and Adams-Bohart models. The pilot plant proved to be effective for improving the treatment of real textile wastewater, regarding the removal of colour and part of organic matter, verified by the evolution of chemical oxygen demand over time. The cost to operate the pilot plant was calculated, and the contribution to the circular economy was considered. The pilot unit was promising for improving the wastewater treatment process, adding value, and giving a new purpose to a waste that normally would be disposed in the environment. This work can be considered relevant and of significant environmental impact because it uses a by-product, with great availability, low cost, and high adsorption capacity for industrial wastewater treatment on a semi-industrial scale, significantly contributing to the implementation of the circular economy concept.

Keywords: adsorption; charcoal; circular economy; textile effluent; gasifier; pilot plant.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Capilaridade da Indústria Química nos diversos setores da sociedade.....	20
Figura 2-	Informações do corante usado – estrutura do Azul de metileno.....	26
Figura 3-	Transporte externo e interno de um adsorvato em uma partícula de carvão ativado.....	32
Figura 4-	Isotermas de fisissorção listadas do tipo 01 ao tipo 06.....	35
Figura 5-	Gaseificador co-corrente e suas zonas de reações.....	39
Figura 6-	Partes do gaseificador A.....	40
Figura 7-	Gaseificador A instalado no LI- UFPB, que fornece o carvão Verde e o resíduo para o carvão Azul.....	40
Figura 8-	Gaseificador B que fornece o carvão Vermelho e o carvão Azul.....	41
Figura 9-	Esquema do gaseificador e seus componentes.....	42
Figura 10-	Esquema de um gaseificador de leito fixo (gaseificador de co-corrente) e suas zonas de reação.....	57
Figura 11-	Exemplificação do processo e obtenção do carvão proveniente da gaseificação.....	58
Figura 12-	Efluente real coletado na Lavanderia Nossa Senhora do Carmo – Caruaru – PE.....	62
Figura 13-	Córrego Riacho do Salgado - local de descarte dos efluentes após o tratamento das indústrias têxteis.....	62
Figura 14-	Diagrama de fluxograma do sistema piloto (a); fotografia da planta-piloto (b).....	63
Figura 15-	Bomba de deslocamento positivo.....	64
Figura 16-	Apresentação da planta piloto de adosoção utilizada no trabalho.....	64
Figura 17-	Isotermas de adsorção e dessorção do carvão VERMELHO.....	73
Figura 18-	Isotermas de adsorção e dessorção do carvão VERDE.....	73
Figura 19-	Isotermas de adsorção e dessorção do carvão AZUL.....	74
Figura 20-	Difratogramas de Raios-X para as amostras de carvão Verde.....	76
Figura 21-	Difratogramas de Raios-X para as amostras de carvão Azul.....	76
Figura 22-	Difratogramas de Raios-X para as amostras de Carvão Vermelho.....	77
Figura 23-	Espectro FTIR para a amostra de carvão vermelho.....	78
Figura 24-	Espectro FTIR para a amostra de carvão Azul.....	79

Figura 25-	Espectro FTIR para a amostra de carvão verde.....	79
Figura 26-	Micrografias MEV carvão Verde com ampliações de 2.000x e 10.000 x	80
Figura 27-	Micrografias MEV carvão Vermelho com ampliações 2.000x e 10.000x	81
Figura 28-	Micrografias MEV carvão Azul com ampliações de 2.000x e 10.000 x.	81
Figura 29-	Curvas de TGA e DTG para a amostra do carvão Verde.....	82
Figura 30-	Curvas de TGA e DTG para a amostra do carvão Vermelho.....	83
Figura 31-	Curvas de TGA e DTG para a amostra do carvão Azul.....	83
Figura 32-	pHPCZ para carvão Verde.....	85
Figura 33-	pHPCZ para carvão Vermelho.....	86
Figura 34-	pHPCZ para carvão Azul.....	86
Figura 35-	Velocidade de rotação vs. tempo para bombear 1 litro de água.....	87
Figura 36-	Curva de ruptura para adsorção Azul de metileno usando as amostras de carvão produzidas no gaseificador (Condições experimentais: $C_0 = 100 \text{ mg. L}^{-1}$, altura do leito = 100 cm, taxa de fluxo constante de $6,25 \text{ L h}^{-1}$, e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)	90
Figura 37-	Curvas de ruptura para a evolução da remoção de DQO (a) e as áreas sob os espectros de absorção na região UV-visível (b) para as amostras ao longo do tempo.....	94
Figura 38-	espectros de absorção das amostras de águas residuais na região UV-Visível 3D.....	95
Figura 39-	espectros de absorção das amostras de águas residuais na região UV-Visível - 2D.....	95
Figura 40-	Fluxograma proposto para uma planta integrada com o gaseificador produzindo carvão e energia, e a planta piloto de adsorção tratando águas residuais industriais.....	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Resíduos usados para a produção de carvão ativado e características dos processos de carbonização e ativação utilizados.....	47
Tabela 2-	Produção de carvão em gaseificadores como adsorvente em tratamento de efluentes.....	53
Tabela 3-	Resultados da análise microporosimétrica dos Carvões estudados.....	71
Tabela 4-	Parâmetros de modelagem das curvas inovadoras para amostras de Carvão.....	90
Tabela 5-	Capacidades de adsorção de AM nas amostras de carvão em comparação com trabalhos anteriores usando diferentes adsorventes.....	92
Tabela 6-	Caracterização de águas residuais têxteis brutas.....	93
Tabela 7-	Parâmetros para controlar o tratamento de efluentes têxteis reais na unidade piloto.....	93
Tabela 8-	Dados para a estimativa de custo da planta-piloto.....	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

INMETRO	Instituto Nacional de metrologia, qualidade e tecnologia
DRX	Difrações de raios-X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
TGA	Análise termogravimétrica
DTG	Análise termogravimétrica diferencial
FT-IR	Espectroscopia na região infravermelho
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
PCZ	Ponto de Carga Zero
DQO	Demanda química de oxigênio
pH	Potencial Hidrogeniônico
AM	Azul de Metileno

LISTA DE SÍMBOLOS

S_{BET}	Área superficial obtida pelo método de BET
q	Capacidade de adsorção [mg. g^{-1}]
q_e	Capacidade de adsorção no equilíbrio [mg. g^{-1}]
k_1	Constante cinética de pseudo-primeira ordem [min^{-1}]
k_2	Constante cinética de pseudo-segunda ordem [$\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$]
k_{dif}	Constante de difusão intrapartícula [$\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$]
C_e	Concentração de soluto no equilíbrio [g.L^{-1}]
C_0	Concentração de soluto inicial [g.L^{-1}]
C_f	Concentração de soluto final [g.L^{-1}]
n	Ordem da reação
F_{cal}	F calculado
F_{tab}	F tabelado
m	Massa do adsorvente [g]
K_F	Constante de Freundlich [mg.g^{-1}]
K_L	Constante de Langmuir [L.g^{-1}]
K_{LF}	Constante de Langmuir-Freundlich [L.g^{-1}]
$q_{\text{máx}}$	Capacidade máxima de adsorção [mg.g^{-1}]
R^2	Coefficiente de determinação
T	Temperatura
R	Constante dos gases [$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$]
Å	Angstrom
t	Tempo [minutos]
W	Watts

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1	RESÍDUOS	22
2.1.1	Efluentes Têxteis	23
2.1.2	Corantes	25
2.1.3	Corantes têxtil utilizado – Corante Azul de Metileno	25
2.1.4	Processos de tratamento	27
2.2	ADSORÇÃO.....	28
2.2.1	Fatores e mecanismos que influenciam o processo de adsorção	29
2.2.2	Isotermas de adsorção	32
2.3	GASEIFICADORES.....	37
2.3.1	Gaseificadores utilizados nesta pesquisa	38
2.3.2	Reações de Gaseificação	43
2.4	CARVÃO E SEU POTENCIAL USO COMO ADSORVENTE.....	45
2.5	REATOR DE LEITO FIXO.....	49
2.5.1	Fatores que causam o Comportamento Não-Ideal de Reatores Químicos	50
2.5.2	Determinação do desempenho hidráulico de reatores	50
2.5.3	Análises de curvas de resposta de traçadores	51
2.6	ESTADO DA ARTE.....	52
3	MATERIAIS E MÉTODOS	56
3.1	PRODUÇÃO DO CARVÃO.....	56
3.2	CARACTERIZAÇÃO.....	60
2.3	CONTAMINANTE.....	61
3.3.1	Corantes têxtil	61
3.3.2	Lavanderia de Jeans	62
3.3	SISTEMA EM ESCALA PILOTO	63
3.4	ESTIMATIVA DE PARÂMETROS DE LEITO FIXO.....	65
3.5	EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO EM ESCALA PILOTO.....	66
3.6	ANÁLISE DE CUSTO.....	70

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	71
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE.....	71
4.1.1	Análise microporosimétrica dos adsorventes.....	71
4.1.2	Difrações de raios-X.....	75
4.2.3	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.....	78
4.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	80
4.2.5	Análise termogravimétrica.....	82
4.2.6	Determinação do pH do ponto de carga zero.....	85
4.2	ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS NA PLANTA PILOTO.....	87
4.2.1	Testes de picnometria.....	87
4.3	ADSORÇÃO EM ESCALA PILOTO DE AZUL DE METILENO.....	88
4.4	TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS INDUSTRIAIS NA PLANTA-PILOTO.....	92
4.5	ANÁLISE E ESTIMATIVA DE CUSTOS.....	97
5	CONCLUSÃO.....	100
6	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	101
	REFERÊNCIAS.....	102
	APÊNDICE A- DADOS DO TRATAMENTO DO EFLUENTE BRUTO.....	116
	APÊNDICE B - ANÁLISE GERAL DO PROCESSO.....	117
	APÊNDICE C- DADOS DO TRATAMENTO AO AZUL DE METILENO.....	120
	ANEXO A1 - DISTRIBUIÇÃO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA (DTR).....	122

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um país mundialmente conhecido por sua grande capacidade de produção de biomassa, muitas vezes refletida na exportação de commodities agrícolas. Porém, mesmo sendo estratégica a produção e exportação de tais commodities, a possibilidade de agregar valor à biomassa deve ser considerada como uma oportunidade de geração de conhecimentos técnico-científicos nacionais e de minimização dos impactos ambientais (VAZ JÚNIOR, 2016). Estes conhecimentos contribuem com a economia circular, peça chave da sustentabilidade ambiental. O desenvolvimento industrial traz consigo um fortalecimento da economia e do PIB (produto interno bruto), todavia ocasiona também em consequente aumento dos impactos ambientais. Por este motivo, a preocupação com o meio ambiente cresce a cada ano e os órgãos reguladores que o protegem, vem elaborando leis, normas e resoluções rigorosas que devem ser respeitadas por todo o setor industrial (DENBINSKI *et al.*, 2019).

Neste contexto, o Brasil com sua elevada área, solo fértil e clima apresenta assim inúmeras vantagens comparativas que o tornam capaz de atuar como líder no mercado mundial de produtos agrícolas, agroindustriais e silviculturas, em particular aqueles dedicados à geração de energia. Destacam-se nesse escopo as áreas disponíveis para a agricultura, com impactos ambientais circunscritos aos “socialmente aceitos”, a possibilidade de múltiplos cultivos ao longo de um único ano, a intensa radiação solar recebida, além da diversidade de clima, exuberância de biodiversidade e a existência de desenvolvimento científico e tecnológico agrícola específico da zona tropical, associado à uma agroindústria sólida e produtiva (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2007).

A questão da gestão de resíduos sólidos é o maior desafio para as autoridades das pequenas e grandes cidades nos países em desenvolvimento. Isso se deve principalmente à crescente geração desses resíduos e a carga imposta ao orçamento municipal. Em consequência do aumento vertiginoso na produção de resíduos e dos impactos que eles causam, começou a surgir a necessidade de um melhor gerenciamento da sua disposição final, seja por meio da redução, da reciclagem ou ainda por meio da busca de formas de tratamento (ABDEL-SHAFY, MANSOUR, 2018). No Brasil a Lei nº 12.305/10, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), contém instrumentos muito

importantes no tratamento dos principais problemas ambientais, sociais e econômicos decorrentes do manejo inadequado dos resíduos sólidos (BRASIL, 2010)

Por outro lado, o manuseio eficiente dos poluentes de águas residuais é imprescindível, uma vez que eles estão continuamente contaminando o recurso limitado de água potencialmente potável, afetando seriamente a flora e a fauna terrestre, aquática e aérea (DAS *et al.*, 2017). Um dos principais problemas que afetam a saúde e a higiene das pessoas em todo o mundo é a falta de água, estima-se que metade da população global em 2025 viverá em condições de escassez de água (FUNG *et al.*, 2021)

Os meios aquáticos são os principais destinos dos efluentes industriais e do esgoto doméstico, estando seriamente contaminados com metais pesados e matéria orgânica, dizimando, com isso, muitos tipos de vida aquática e gerando um ambiente propício a outras espécies aquáticas não desejáveis (VALENZUELA, 2008).

Diante disso, várias abordagens foram desenvolvidas e aplicadas com sucesso no tratamento de águas residuais, como coagulação/floculação (DOTTO *et al.*, 2019), filtração por membrana (NADEEM *et al.*, 2019), processos avançados de oxidação (KHATRI *et al.*, 2018), tratamentos biológicos (THANAVEL *et al.*, 2018) e adsorção (ZHANG *et al.*, 2019; PESSOA *et al.*, 2019). Este método é o um dos mais comum, como pós-tratamento, utilizado devido ao baixo custo, simples operação e elevada eficiência na remoção de contaminantes (SARMA; GUPTA; BHATTACHARYYA, 2019; YU; WANG; WU, 2018).

A utilização de resíduos agrícolas na produção de carvão para uso em processos de adsorção, é uma proposta que busca reduzir os custos do processo, ao mesmo tempo em que fornece uma solução para a gestão desses resíduos (SPAGNOLI; GIANNAKOUDAKIS; BASHKOVA, 2017). O processamento termoquímico através de um gaseificador da biomassa produz, além de energia e gás pobre, um resíduo sólido contendo carvão (principalmente carbono) e cinzas. Li, Kirk, Jia (2021) relatam que ao aquecer a madeira entre 300° C e 800° C, com pouco ou nenhum oxigênio obtém-se o carvão de madeira. Este é um produto carbonáceo, obtido assim através de um processo denominado pirólise. Esse carvão pode ser queimado para geração de calor e energia, gaseificado, aplicado ao solo como um agente de alteração do solo e sequestro de carbono ou ainda aplicado em processos de adsorção de escala industrial (BREWER *et al.*, 2009).

Normalmente, quando se pretende projetar uma planta industrial, uma das etapas anteriores é realizar a simulação do projeto em uma unidade em escala piloto. O objetivo principal de uma planta piloto é obter informações sobre um determinado processo físico ou químico, determinar se esse processo é técnica e economicamente viável, além de estabelecer parâmetros operacionais ideais para o projeto e construção da planta industrial (HIMMELBLAU E RIGGS, 2017; FELDER et al., 2018). Segundo Anchieta (2015), equipamentos em escala piloto oferecem vantagens e menores riscos, se comparados aos equipamentos de laboratório para estudos de expansão de escala, condições de operação e desempenho de processos, gerando dados para uma análise mais completa e detalhada.

Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo caracterizar e aplicar o carvão vegetal, obtido a partir de resíduos da gaseificação, no tratamento de efluentes têxteis industriais utilizando coluna de leito fixo em planta piloto. O carvão produzido no gaseificador foi utilizado sem nenhum pré-tratamento nas colunas de adsorção. As medições foram realizadas para caracterizar o adsorvente. Antes de realizar os testes com águas residuais reais, experimentos em leito fixo foram feitos usando uma solução de corante azul de metileno (MB), e uma curva de ruptura foi obtida. Durante os testes com efluente têxtil industrial, além de verificar a cor do efluente e a demanda química de oxigênio (DQO) para a construção das curvas de ruptura, o aumento da pressão e a diminuição da condutividade e do pH foram parâmetros monitorados durante o processo de tratamento. Além disso, uma estimativa preliminar de custos foi produzida para o processo proposto, além de aplicar o conceito de economia circular para o processo.

Para alcançar este fim, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Produzir e analisar o carvão em dois gaseificadores;
- Comparar as propriedades dos carvões obtidos em cada gaseificador e do carvão que passou pelos dois gaseificadores;
- Selecionar o adsorvente, por meio de estudos preliminares;
- Realizar as caracterizações do adsorvente pelas técnicas microporosimétricas, microscopia de varredura eletrônica (MEV), difração de raios-X (DRX), análises termogravimétricas (TGA/DTG), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e determinação do pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ});

- Avaliar a influência do pH inicial, da pressão do sistema e da condutividade da solução no processo adsorativo;
- Definir a relação massa x distribuição dentro da coluna para o estudo;
- Estabelecer padrão para operação e utilização segura da planta piloto;
- Modelar dados experimentais e verificar se encaixa nos modelos Thomas e Adams-Bohart;
- Determinar a capacidade experimental de adsorção;
- Obter a demanda química do oxigênio (DQO), a variação de pH, pressão, condutividade;
- Realizar o estudo do uso da planta piloto do Reator de Leito Fixo e da influência da relação entre massa de adsorvente e o volume da solução no processo adsorativo;
- Avaliar a saturação do leito (curva de ruptura) e sua modelagem;
- Estudo de caso: propor tratamento dos efluentes utilizando uma planta piloto de adsorção com reator de leito fixo recheado com carvão;
- Analisar o potencial econômico do uso dos resíduos sólidos como adsorventes no tratamento de efluentes sintéticos e reais.

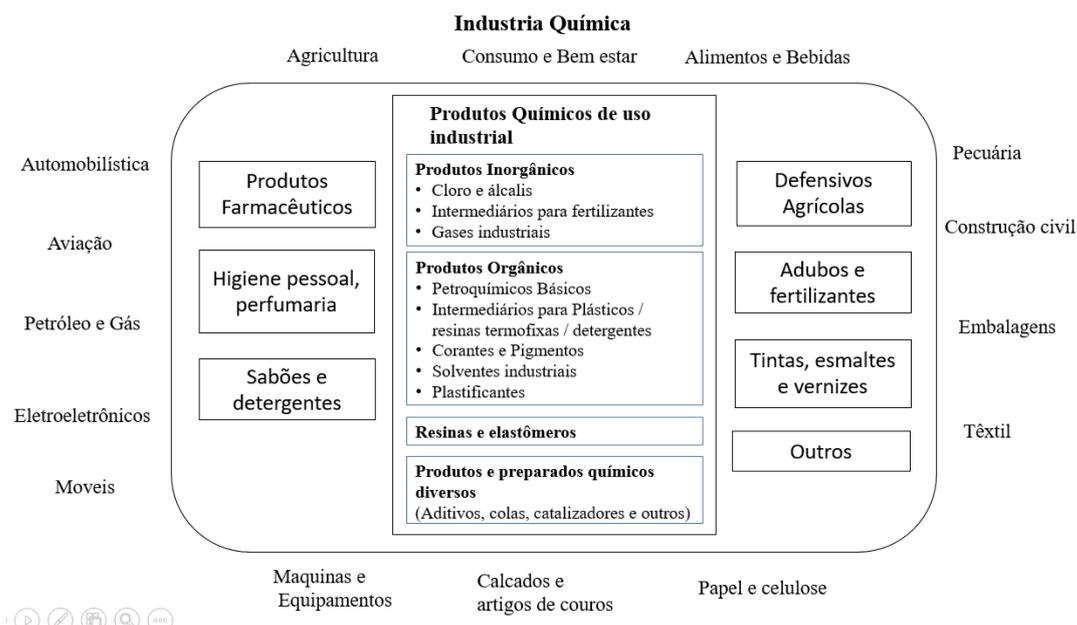
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A Revolução Industrial, na história moderna, define-se como o processo de mudança de uma economia agrária e artesanal para uma economia dominada pela indústria e fabricação de máquinas. Esse processo começou na Grã-Bretanha no século XVIII espalhando-se para outras partes do mundo (ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA, 2018). A partir dessa nova dinâmica começaram a despontar novas demandas, novas atividades, novos processos e novas indústrias, gerando subprodutos e resíduos que não existiam até então. Estes vêm causando impactos ambientais até então desconhecidos, como é o caso da ocorrência de chuvas ácidas, nuvens constituídas de fumaças e de gases tóxicos ou *Smog* (termo em inglês que define desse fenômeno), poluição aquática e microbiológica, dentre outras (KHALLAF, 2011).

O aprofundamento do conhecimento tecnológico do homem em química sintética começou com o fracionamento do óleo em meados do século 19. Essa descoberta rendeu centenas de produtos, como fibras têxteis sintéticas, tintas e revestimentos, polímeros adesivos, perfumes e medicamentos sintéticos. A química certamente mudou a qualidade de nossas vidas, dando-nos produtos que nunca tínhamos antes. Os blocos de construção do benzeno levaram a vários corantes, pigmentos e produtos químicos utilizados na síntese de fibras e acabamento de tecidos. Aproximadamente, mais de 8.000 produtos químicos diferentes são usados em têxteis. Avaliar o impacto desses produtos químicos na saúde humana e no meio ambiente é uma tarefa enorme e não é realmente apreciada pelos consumidores, que nem sempre estão dispostos a pagar preços adequados pela segurança dos produtos, como no caso das marcas (NIMKAR, 2018).

Para fabricar as substâncias e os produtos de interesse, é necessário realizar várias conversões químicas e/ou físicas. A indústria química realiza transformações de substâncias em escala industrial, transformando matérias-primas, que não podem ser usadas diretamente, em substâncias com características mais atrativas, como exemplificado na Figura 1 (GAUTO; ROSA, 2015).

Figura 1 – Capilaridade da Indústria Química nos diversos setores da sociedade



Fonte: Adaptado de GAUTO; ROSA, 2015.

Logo, a indústria química configura-se como um dos setores mais dinâmicos das economias industrializadas, gerando produtos de alta demanda - tanto diretamente, através de produtos alimentícios, farmacêuticos, tintas, plásticos, fertilizantes - como indiretamente, como insumos de outras indústrias, tais como, têxtil, eletrônica e automobilística, entre outras (BORELLI, 2011). Assim, são consideradas grande geradoras de resíduos. Entretanto vale ressaltar que o setor secundário da economia não é o único setor gerador. A agropecuária e demais atividades do setor primário bem como o setor terciário, responsável pelas prestações de serviços, e a sociedade como um todo são responsáveis por despejar diariamente toneladas de resíduos na natureza (LUKIĆ; BJELJAC, 2010).

Considerando os danos provocados ao meio ambiente e à própria sociedade, diante da existência desses subprodutos e resíduos danosos, surgiu a necessidade do desenvolvimento de métodos de eliminação ou minimização desses resíduos, o que de acordo com o CONAMA, em sua Resolução nº 313 de 29 de outubro de 2002 em seu Artigo 1º, afirma que “Os resíduos existentes ou gerados pelas atividades industriais serão objeto de controle específico, como parte integrante do processo de licenciamento ambiental”. Nesse contexto, deu-se início a busca por destinações e tratamentos cada vez mais eficazes, que possam não apenas proteger o meio ambiente como agregar valor aos resíduos.

O modelo de desenvolvimento adotado na maioria dos países ainda se caracteriza por tecnologias e processos obsoletos, poluentes e intensivos em energia elétrica (OMOJU, 2014). Esse modelo não considera o conceito da capacidade de suporte do meio ambiente, caracterizando-se por depender, basicamente, de quantidades sempre maiores de energia e matérias-primas que requerem a exploração intensiva dos recursos naturais.

Devido às mudanças decorrentes da globalização e revolução tecnológica, assim como a pressão da sociedade e de governos, grandes empresas vêm incorporando o desenvolvimento sustentável. Eventos como as Conferências das Nações Unidas sobre as Mudanças Climáticas (COP), tem trazido nos comportamentos e consciências institucionais, alertando para as mudanças climáticas e degradações ambientais e seus impactos na vida sobre o planeta. O maior desafio da atualidade para essas indústrias é conciliar a competitividade e a gestão ambiental, produzindo com responsabilidade ecológica e social. Diante desse cenário, o gerenciamento de resíduos perigosos ou não, tem-se transformado nas últimas décadas em um dos temas ambientais mais complexos. Nesse contexto que o presente trabalho se situa, propondo uma metodologia mais eficaz para o tratamento de resíduos, a fim de aproximar a indústria dos estudos realizados na universidade.

Dessa forma a seguir foram distribuídos ao longo do tópico fundamentação teórica, alguns assuntos que são base para este trabalho.

2.1 RESÍDUOS

A norma que tem a função de servir como ferramenta no gerenciamento de resíduos sólidos é a norma da ABNT NBR 10004:2004, a fim de classificá-los como perigosos e não perigosos. Com isso pode-se definir resíduos das seguintes maneiras:

Segundo a norma da ABNT, NBR 10.004:2004, resíduos são aqueles que:

“Resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição resíduos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cuja particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções, técnica e economicamente, inviáveis em face à melhor tecnologia disponível”

(NBR, ABNT. 10.004/2004).

Entende-se que os resíduos são as partes que sobram de processos derivados das atividades humanas e animal e de processos produtivos como a matéria orgânica, o resíduo sólido doméstico, os efluentes industriais e os gases liberados em processos industriais ou por motores. Os tratamentos de resíduos estão aumentando consideravelmente em todo o mundo, a fim de alcançar benefícios ambientais e de reutilização dos mesmos (SEBRAE, 2014; VERMA; HUNG, 2012)

Uma quantidade tão grande de resíduos sem tratamento adequado, torna-se um importante poluente ambiental. Portanto, desenvolver um processo eficiente para converter esses resíduos em bioprodutos de alto valor agregado é não apenas atrativo, mas necessário para a promoção da sustentabilidade e redução dos impactos ambientais nas regiões produtoras (YANG et al., 2018).

2.1.1 Efluentes Têxteis

As primeiras indústrias têxteis surgem na Inglaterra no século XIX, chegando ao Brasil por volta de 1930. Desde então essa atividade industrial passou a apresentar uma grande evolução tecnológica, devido à inserção e inovação em sua matéria-prima, processo produtivo e desenvolvimento de novos produtos (STEARNS, 2018; SILVA, 2012).

Desde a revolução industrial, a indústria têxtil sempre desempenhou um papel significativo e migra continuamente para países de menor custo de produção. Começando com a Grã-Bretanha no final do século 18, a indústria de fabricação de fios e tecidos mudou-se para o Japão nas décadas de 50 e 60. A produção foi para Hong Kong, Taiwan e Coreia nos anos 70 e 80, seguida da mudança para China, Índia, Paquistão, Sri Lanka, Bangladesh, Indonésia, Malásia, Filipinas e Tailândia nas décadas de 80 e 90. Hoje, assistimos à quarta mudança para países como Mianmar, Nicarágua, Quênia, Madagascar e Etiópia. Com a ampliação exponencial da população mundial e as inovações em química durante o século passado, a produção química cresceu extraordinariamente. Legislação e controle inadequados nesses países levaram à poluição dos corpos d'água naturais dessas regiões (NIMKAR, 2018)

Com a crescente necessidade humana por vestuários e demais produtos variados, a indústria têxtil é um dos segmentos industriais de grande importância econômica em vários países. Buscando atender as demandas de mercado, foram desenvolvidos parques industriais têxteis, constituindo-se de uma rede de segmentos produtivos correlacionados, tais como, obtenção das fibras, fiação, tecelagem, beneficiamento/acabamento e confecção/lavanderia (FUJITA; JORENTE, 2015, HAROUN; IDRIS 2009).

Ninkar (2018) afirma que o aumento exponencial da população mundial, de 1 bilhão em 1800 para mais de 7,7 bilhões em 2018, associado ao incremento do consumo per capita de têxteis e vestuário de 7 kg por pessoa por ano, aumentou substancialmente o consumo de matéria-prima e geração de resíduos. Desta forma estima-se um consumo (2018) de mais de 49 bilhões de kg de produtos têxteis por ano. A produção crescerá exponencialmente com o aumento da população e o crescimento do padrão de vida e de consumo nos países em desenvolvimento.

Estima-se que, para o atual nível de produção, usamos 5 bilhões de kg de corantes, pigmentos e produtos químicos para acabamento. Uma parcela significativa disso entra nos corpos d'água naturais, pois muitos produtos químicos não são completamente

removidos pelo tratamento de efluentes, muitas vezes decorrentes de controles inadequados na implementação das leis de descarga de águas residuais em muitos países produtores. A indústria têxtil contribui significativamente para a poluição da água e talvez perdendo apenas para a indústria de curtumes e celulose e papel (KOBAYA; GENGEÇ; DEMIRBAS, 2016, CHEQUER, et al. 2012, DANESHVAR; OLADEGARAGOZE; DJAFARZADEH, 2006).

Normalmente nessas indústrias são empregados cerca de 10.000 tipos de corantes e pigmentos. Entretanto, devido à baixa eficiência de fixação dos corantes nas fibras têxteis (60-90%) uma enorme quantidade desses corantes pode existir nos efluentes dos processos de tingimento. Assim, quantidades substanciais de corantes são liberadas nas águas residuais, o que representa um grave problema para a indústria e uma grande ameaça ao meio ambiente (DANESHVAR; OLADEGARAGOZE; DJAFARZADEH, 2006, SLOKAR, LE MARECHAL 1998).

Existem muitos processos para remover corantes de efluentes coloridos, como adsorção, precipitação, degradação química, fotodegradação, biodegradação, coagulação química e eletrocoagulação (SLOKAR, LE MARECHAL, 1998). Slokar e Le Marechal (1998) afirmam que é difícil definir um método universal que possa ser usado para a eliminação de todas as substâncias orgânicas das águas residuais. No entanto, é obrigação de todas as indústrias poluidoras escolher um método que seja, em relação ao seu programa de produção, o tratamento de águas residuais mais adequado.

Nawaz e Ahsan (2013) ratificam que a remoção de corantes das águas residuais têxteis é uma questão fundamental para a sustentabilidade. Ressalta-se que é difícil escolher uma única ou uma combinação de técnicas de tratamento entre várias opções disponíveis; cada uma com certas vantagens e desvantagens econômicas e ambientais. Desta forma torna-se muito importante o tratamento desses efluentes, uma vez que o grande volume gerado e sua elevada recalcitrância dificultam a escolha dos processos de tratamento desses efluentes.

2.1.2 Corantes

A organização *The Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigment Manufacturers* (ETAD) define corantes da seguinte forma:

“Corantes são substâncias orgânicas intensamente coloridas ou fluorescentes que conferem cor ao substrato por absorção seletiva da luz. Esses compostos geralmente são solúveis e/ou passam por um processo de aplicação que, ao menos temporariamente, destrói qualquer estrutura cristalina por absorção, solvatação e retenção mecânica ou por ligações iônicas ou covalentes. Podem ser de origem orgânica ou inorgânica, podendo ser obtidos a partir de fontes naturais ou sintéticas.
”

(COLOUR INDEX, 2019).

Os corantes podem ser identificados por seu nome comercial, por seu número no *Chemical Abstract Service* (CAS) ou ainda por seu nome e número no *Colour Index* (CI). Entretanto, é mais fácil classificá-los com base em sua composição química ou no procedimento de aplicação à fibra (CARNEIRO; ZANONI, 2016).

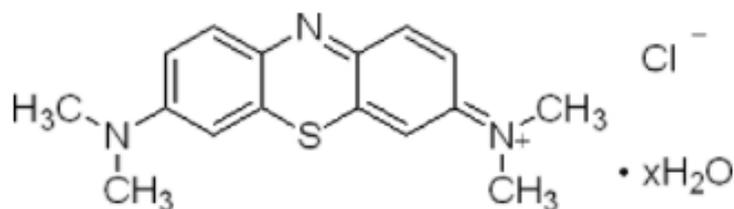
Atualmente o *Colour Index* – publicação conjunta da *Society of Dyers and Colourists* (SDC) e da *American Association of Textile Chemists and Colourist* (AATCC) - lista, em sua última edição de 2018, mais de 27000 corantes e pigmentos produzidos em larga escala e empregados para diversos propósitos, além de mais de 13 mil produtos catalogados pelo nome comercial (COLOUR INDEX, 2019).

No entanto, nas atuais investigações de síntese pela busca de novos compostos corantes, o foco não é o aumento da gama de cores, mais a otimização dos processos de fabricação, a economia nos métodos de aplicação, os aspectos ecológicos envolvidos e a aplicação para outros tipos de substratos, como diversas fibras sintéticas (CARNEIRO; ZANONI, 2016).

2.1.3 Corantes têxtil utilizado – Corante Azul de Metileno

No primeiro momento todos os testes de adsorção dos carvões serão conduzidos com o Azul de metileno (MB - Methylene blue C.I. 52015) que apresenta **Fórmula Molecular:** $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot xH_2O$ e **Massa molar:** 319,85, mostrado na Figura 2, utilizados na planta-piloto de adsorção.

Figura 2– Informações do corante usado – estrutura do Azul de metileno



Fonte - <https://www.neoncomercial.com.br>

A *National Library of Medicine* do *National Center for Biotechnology Information* apresenta o azul de metileno (AM) como equivalente a um sal de cloreto orgânico tendo 3,7-bis (dimetilamino) fenotiazin-5-io como contra-íon. O AM é um composto que consiste em cristais verde-escuros ou pó cristalino, com brilho análogo ao bronze. As soluções em água ou álcool têm uma cor azul intensa. O azul de metileno é usado também, como corante bacteriológico e como indicador (*National Library of Medicine*, 2021).

Este corante é comumente utilizado nas indústrias têxteis, mas também pode ser empregado para fins terapêuticos, tendo como principais características a sua ação antioxidantes, e os efeitos antimaláricos, antidepressivos e cardioprotetores. Suas principais funções são: como um inibidor EC 1.4.3.4 (monoamina oxidase), um indicador ácido-básico, um fluorocromo, um antidepressivo, um agente cardioprotetor, um inibidor EC 3.1.1.8 (colinesterase), um corante histológico, um EC 4.6. 1.2 (guanilato ciclase) inibidor, um antioxidante, um agente antimicrobiano, um agente neuroprotetor, um traçador físico e um antimalárico. Ele contém um 3,7-bis (dimetilamino) fenotiazin-5-io. (*National Library of Medicine*, 2021).

Alguns trabalhos a exemplo de Xavier (2017) e Petrellis (2014) apresentam a importância para saúde do AM, este age como agente de redução da oxidação. O azul de metileno (AM), pode ser considerada a primeira droga sintética, tem um histórico de 120 anos de diversas aplicações, tanto em tratamentos médicos quanto como reagente de coloração. Nos últimos anos, houve um aumento do interesse no AM como um agente antimalárico e como um potencial tratamento de doenças neurodegenerativas, como a doença de Alzheimer (DA), possivelmente por meio de sua inibição da agregação da proteína tau. A forma intravenosa do azul de metileno é aprovada pelo FDA (*Food and*

Drug Administration) para o tratamento de pacientes pediátricos e adultos com metemoglobinemia adquirida (ČULO et al., 1991; SCHIRMER, et al., 2011).

2.1.4 Processos de tratamento

A poluição e a contaminação irresponsável dos mananciais podem conduzir à completa falência nos abastecimentos de água. Esta situação precisa de forma urgente que os governantes, juntamente com a sociedade, tenham consciência da necessidade da proteção das fontes de água, além da urgência em buscar alternativas como: reaproveitamento das águas já utilizadas ou uso das águas do mar e/ou subterrâneas salobras (através do processo de dessalinização), com a finalidade de torná-las potáveis, e disponíveis para a população (FERNANDEZ, 2018; WERLANG et al., 2013).

Em sua pesquisa no processo de tratamento de águas residuais, Nawaz e Ahsan (2013) usaram seis técnicas diferentes que foram aplicadas nas mesmas águas residuais têxteis, de forma a avaliar as teriam o melhor resultado em termos de eficiência de tratamento.

Pode-se citar três parâmetros mais importantes da qualidade das águas residuais têxteis, tais como demanda química de oxigênio (DQO), sólidos totais em suspensão (TSS) e cor. Esses parâmetros, quando associados, formam a base da comparação de diferentes técnicas de tratamento. Outros parâmetros críticos como tempo de tratamento, facilidade de operação e custo químico empregado também são muito importantes quando comparados determinando a viabilidade do projeto de tratamento (DENBINSKI et al., 2019; NAWAZ; AHSAN, 2013).

Desta forma Nawaz e Ahsan (2013) apresentaram como resultado principal do seu trabalho que não encontraram nenhuma técnica de tratamento biológico ou físico-químico capaz de remover até 80% do DQO, TSS e cor atuantes simultaneamente das águas residuais têxteis. Esse resultado se faz importante pois demonstra a dificuldade do tratamento das águas residuais têxteis. O tratamento convencional por lodo ativado seguido de polimento de efluentes com as colunas de filtração de areia e adsorção de carvão ativado mostrou-se o mais promissor com eficiências de remoção de DQO, TSS e cor de 81,6%, 88,5% e 94,5%, respectivamente. Além disso, essa combinação de técnicas possui menor custo e tempo médio de operação e menos dificuldades no controle do processo. Portanto, a integração de processos é recomendada para o tratamento de efluentes têxteis.

2.2 ADSORÇÃO

Ruthven (1984) define adsorção como um fenômeno de superfície em que um soluto é removido de uma fase fluida e acumulado em uma superfície de uma fase sólida, onde o material que foi adsorvido é chamado de adsorvato e o material em o que o soluto foi depositado é denominado adsorvente. Já Camargo (2003) expõe a adsorção como o termo usado para descrever o fenômeno no qual moléculas de um fluido concentram-se espontaneamente em uma superfície sólida, onde o fenômeno de adsorção ocorre como consequência de forças não balanceadas que agem entre a superfície sólida e o fluido.

Já para Thomas e Crittenden (1997) a adsorção é o acúmulo de concentração em uma superfície e é a consequência de forças interativas de atração física entre a superfície de sólidos porosos e moléculas componentes sendo removidas da fase a granel. Assim a adsorção é uma operação unitária de separação, quando aplicada industrialmente, é proporcionada por equipamentos denominados colunas de adsorção (DENBINSKI et al., 2019).

O fenômeno de adsorção é conhecido desde o século XVII, quando foi observado que um determinado carvão possuía capacidade de reter, em seus poros, grandes quantidades de líquido, que podia ser liberada quando o carvão era submetido a aquecimento. Com o avanço das pesquisas, a adsorção passou a ser utilizada como uma importante operação unitária, sendo utilizada nos processos de purificação (CAMARGO, 2003; CAMARGO; EBINUMA, 2004).

A contaminação química da água, a partir de uma ampla gama de poluentes orgânicos e inorgânicos, tais como metais tóxicos, BTEX, HPA's, ânions, entre outros, desencadeou a necessidade de desenvolver tecnologias no intuito de remover esses poluentes encontrados em resíduos líquidos e gasosos. A adsorção tornou-se, então, um dos métodos mais eficientes e econômicos para este fim, ganhando importância como um processo de separação e purificação, nas últimas décadas (DO NASCIMENTO, 2014).

Existem basicamente dois tipos de adsorção: a adsorção física ou fisissorção e a adsorção química ou quimissorção:

A adsorção física é não-específica, rápida e reversível. O adsorvato encontra-se ligado à superfície por forças de Van der Waals, além de outras forças como as eletrostáticas e as ligações de hidrogênio. No caso da adsorção química o processo é específico, onde ocorrem ligações químicas entre o adsorvato e o adsorvente, envolvendo o rearranjo dos elétrons do fluido que interage com o sólido. O adsorvato sofre uma

mudança química e é geralmente dissociado em fragmentos independentes, formando radicais e átomos ligados ao adsorvente (SCHNEIDER, 2008).

Relacionada a adsorção, existem diferentes técnicas de remediação que foram desenvolvidas para resolver a poluição elementar, mas a biossorção surgiu como uma limpeza promissora e biotecnologia de baixo custo. A biossorção é governada por uma variedade de mecanismos, incluindo ligação química, troca iônica, fisissorção, precipitação e redução de óxidos (ESCUDERO et al., 2018).

2.2.1 Fatores e mecanismos que influenciam o processo de adsorção

Os fenômenos interfaciais têm atraído cada vez mais atenção nas últimas décadas. Isso se deve principalmente à tendência constante da ciência e da tecnologia de diminuir o tamanho dos sistemas para as faixas de micrômetros e nanômetros, essa diminuição afeta diretamente na eficiência dos processos de adsorção (MARMUR, 2015). Os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Desta forma, são vários os fatores que influenciam o processo de adsorção (DO NASCIMENTO, 2014):

- Área superficial;

A principal propriedade que determina a capacidade de adsorção de um adsorvente é sua textura (porosidade e área superficial). Já que a adsorção ocorre na superfície do sólido, adsorventes desenvolvidos para esta aplicação devem apresentar grande área superficial (CLAUDINO, 2003).

Para a determinação da área superficial geralmente emprega-se nitrogênio e os dados de equilíbrio da pressão de vapor são ajustados pelo modelo de BET, que foi criado em 1938 por Brunauer, Emmett e Teller (COUTINHO et al, 2001). Em processos dependentes da superfície do material, como transferência de massa e calor, é de extrema importância a medida de sua área superficial, além de parâmetros dos poros, como seu volume e diâmetro médio. A área superficial é geralmente obtida como área superficial específica, correspondente à área de superfície intersticial dos espaços vazios (poros), por unidade de massa ou de volume (SVAROVSKY, 1987).

- Propriedades do adsorvente e do adsorvato;

O uso do carvão, por exemplo, como adsorvente é decorrente de seus atributos texturais e caráter químico de sua superfície, responsáveis por sua ampla habilidade de adsorção.

As definições de adsorvato e adsorvente são dadas por Condon (2006) onde no adsorvato as moléculas são adsorvidas na superfície do material sólido já o adsorvente é o material sólido sobre o qual o adsorvato é adsorvido.

- Temperatura do sistema;

Sur et al. (2018) demonstraram a influência da temperatura do leito de entrada no desempenho da transferência de calor e massa de um sistema de adsorção. Dessa forma, a fluxo de calor pode ser elevada aumentando a condutividade térmica equivalente e a área de superfície de transferência de calor do leito, a condutividade térmica do fluido do trocador de calor e do refrigerante. Assim pode-se propor que a temperatura modifica a adsorção do sistema, e que a temperatura ótima de operação do sistema deve ser ajustada de forma que busque o melhor funcionamento do sistema e seu menor custo de operação possível. Podem ser usadas aletas ou algum pó metálico pode ser misturado com um leito adsorvente para aumentar o fluxo de calor.

Já Paggiaro, Bénard e Polifke (2010) apresentaram o efeito da pressão e da temperatura no processo adsorvativo de armazenagem de hidrogênio, com a análise que para armazenar 4,1 kg H em 100 L, é necessária uma pressão de 750 bar a 298 K, mais quando estiver a uma temperatura de 77 K são necessários 150 bar, se o recipiente estiver cheio de materiais microporosos à base de carbono, a pressão é reduzida ainda mais para 60 bar.

No entanto, os vasos de adsorção são submetidos a efeitos térmicos intrínsecos que influenciam consideravelmente seu comportamento dinâmico e devido ao qual o gerenciamento térmico é necessário para uma operação suave.

- Natureza do solvente;

A purificação de gases inclui a secagem do ar e outros gases industriais, o adoçamento ou a remoção de gases ácidos do gás natural, a purificação do ar e a remoção de solventes das correntes de ar. As propriedades adsorventes que permitem a separação dos gases são a natureza do adsorvato, o equilíbrio adsorvente, e as taxas nas quais os componentes gasosos se difundem na estrutura porosa do adsorvente (THOMAS; CRITTENDEN, 1997). Desta forma a natureza do solvente interfere diretamente no

processo de adsorção, uma vez que as propriedades são diretamente ligadas ao sucesso do processo.

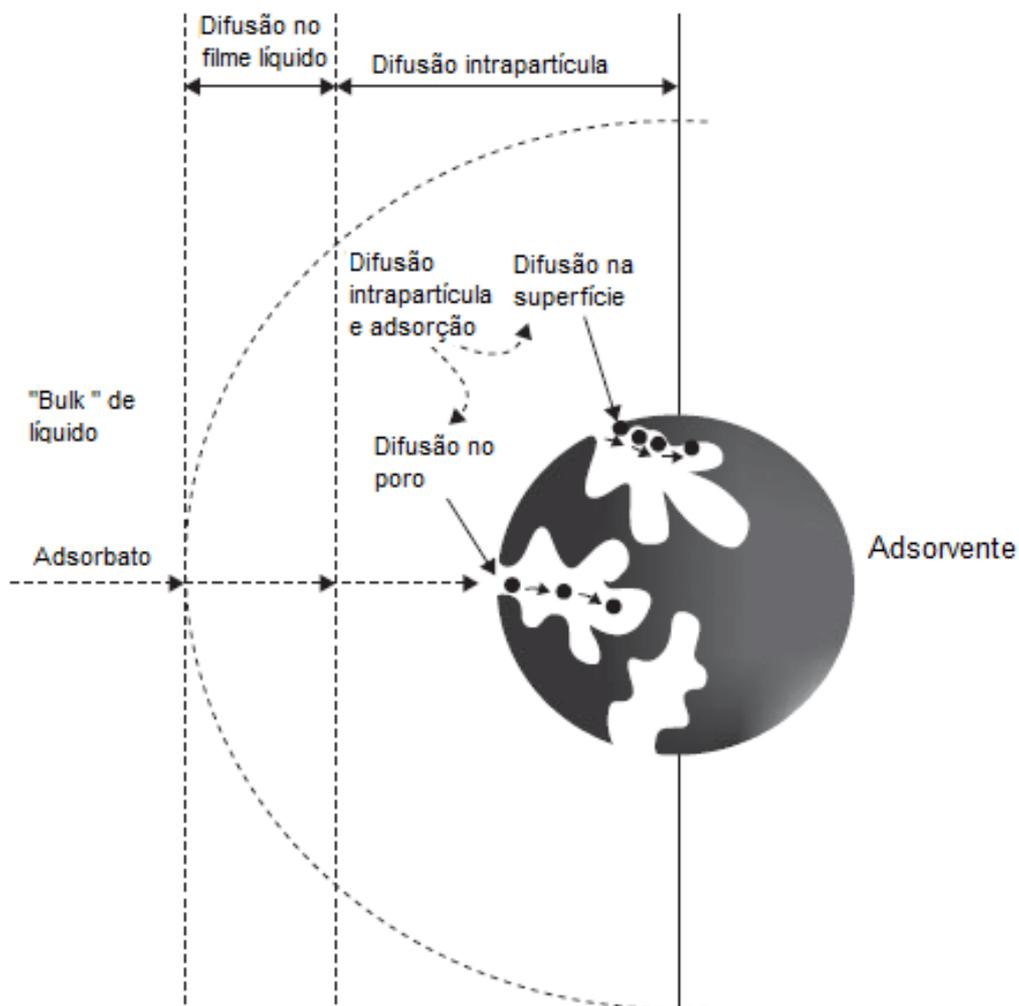
- pH do meio.

O pH afeta a adsorção na medida em que determina o grau de distribuição das espécies químicas. A intensidade desse efeito pode ser maior ou menor conforme o adsorvente, uma vez que as cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da superfície (DO NASCIMENTO, 2014). Desta forma o pH é importante pois determina a carga da superfície do adsorvente governando assim as interações no interior do adsorvente e do adsorvato.

O mecanismo de adsorção é descrito em três etapas consecutivas, que é exemplificado na Figura 3 (MCKAY, 1996, CRINI, 2005, ÇEÇEN; AKTAS 2011).

- Transferência de massa através de uma camada ou “filme” líquido estagnado ao redor da partícula adsorvente;
- Transferência de massa dentro da estrutura interna do sólido poroso até os sítios de adsorção;
- Ocorrência da adsorção nos sítios. A transferência de massa ocorre nos instantes iniciais e a difusão pode ocorrer muitas horas depois, dependendo da estrutura interna do adsorvente.

Figura 3- Transporte externo e interno de um adsorvato em uma partícula de carvão ativado.



Fonte - Adaptado de Çeçen; Aktas (2011).

2.2.2 Isotermas de adsorção

Isotermas de adsorção são definidas como equações matemáticas empregadas para descrever, em termos quantitativos, a adsorção de solutos por sólidos, com temperaturas constantes. Uma isoterma de adsorção apresenta a quantidade de um determinado soluto adsorvida por uma superfície adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do soluto (ALLEONI; CAMARGO; CASAGRANDE, 1998).

O processo de obtenção da isoterma é a relação da massa do adsorvente em um determinado volume de várias soluções com concentrações iniciais diferentes e conhecidas. Quando é atingido o equilíbrio, tem-se a concentração final do soluto (na solução em equilíbrio) e a capacidade de adsorção do adsorvente (por unidade de massa).

Muitas equações de isothermas foram propostas com dois ou mais parâmetros para ajustar os dados experimentais sobre os valores de q_e versus C_e . Entre os modelos de adsorção mais válidos podem-se citar as equações de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin, Dubinin–Radushkevich, BET e Harkins-Jura (DO NASCIMENTO et al., 2014, CHASSAPIS et al, 2010).

Duas equações de adsorção são frequentemente usadas para apresentar a adsorção: equações de Langmuir e Freundlich (DO NASCIMENTO et al., 2014, ALLEONI; CAMARGO; CASAGRANDE, 1998).

A equação de Langmuir, baseia-se em três suposições:

(a) a superfície de adsorção é homogênea, isto é, a adsorção é constante e independente da extensão da cobertura da superfície;

(b) a adsorção ocorre em sítios específicos, sem interação com as moléculas do soluto;

(c) a adsorção torna-se máxima quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície do adsorvente.

O modelo de Langmuir assume adsorção em monocamada em superfície homogênea com um número finito de locais idênticos e ocorre adsorção máxima quando a superfície é coberta pelo adsorvato (BIBI, et al 2015, MÜLLER; RAYA-RODRIGUEZ; CYBIS 2009).

A forma mais comum da equação de Langmuir é dada pela Equação 01:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_{ads}} \left(\frac{1}{C} \right) + \frac{1}{q_m} \quad (01)$$

onde:

- q_e , q_m a capacidade máxima de adsorvente para o adsorvato (massa de adsorvato / massa de adsorvente);
- C a concentração inicial de adsorvato em solução (massa por unidade de volume);
- K_{ads} a afinidade do adsorvido pelo adsorvente.

Já a isoterma de Freundlich trata da adsorção físico-química em superfícies heterogêneas. A isoterma de adsorção de Freundlich é o modelo matemático mais utilizado em sistemas aquosos. Freundlich sugeriu a seguinte expressão (Equação 02) para a adsorção de soluções, com base em esboços de adsorção (BIBI, et al 2015):

$$q_e = K \quad (02)$$

Onde K é a medida da capacidade do adsorvente, (n) a medida da mudança na afinidade do adsorvido com uma mudança na densidade de adsorção na equação acima.

Com base nessa suposição, existe diferentes locais ativos na superfície do adsorvente que tinham afinidades diferentes para diferentes adsorventes; isoterma de Freundlich poderia ser derivada do modelo de Langmuir. A forma linearizada (Equação 04) da equação 03 pode ser usada para traçar a isoterma de Freundlich:

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log(C) \quad (03)$$

Quando os dois modelos são mesclados obtém-se a isoterma de Langmuir-Freundlich, o modelo de potência de Freundlich foi adicionado ao modelo de Langmuir. O efeito dessa união é visto na Equação 04 a qual representa este modelo.

$$q_e = \frac{q_{\max} K_{LF} C_e^n}{1 + K_{LF} C_e^n} \quad (04)$$

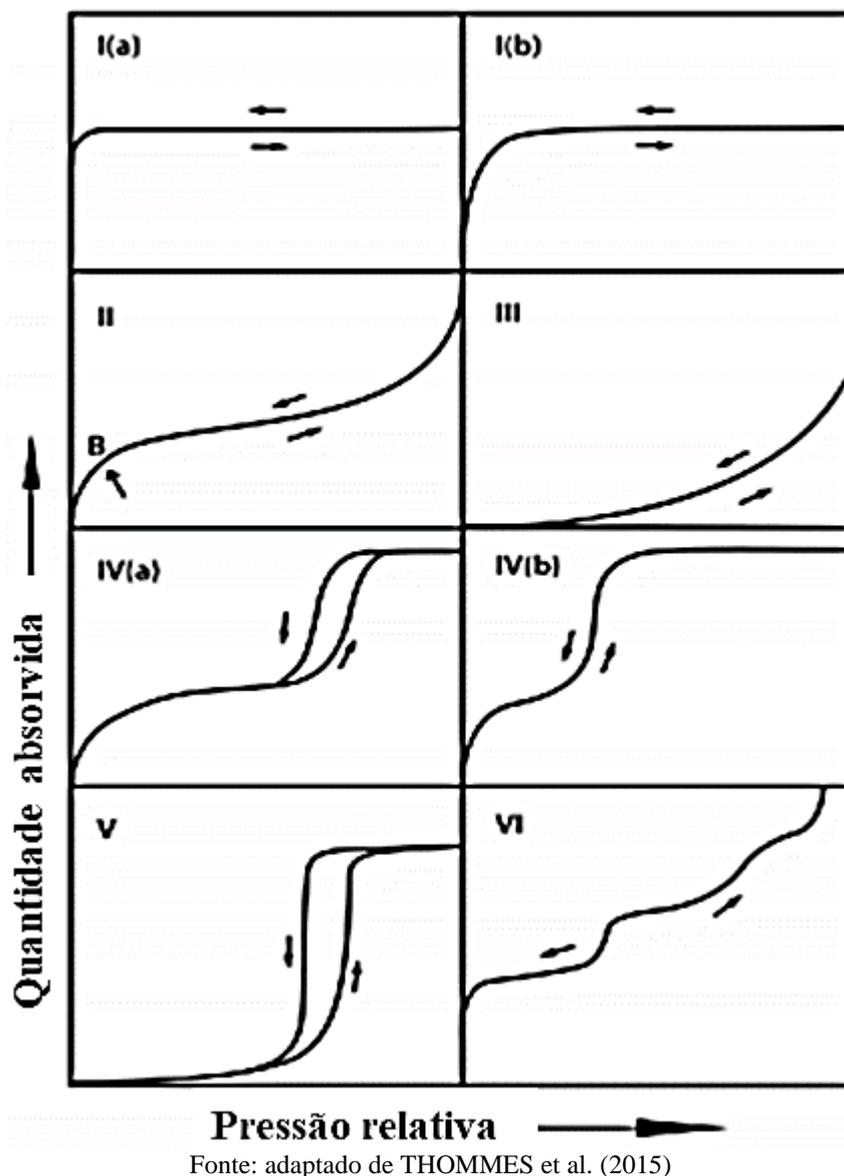
Onde: q_e = Concentração de equilíbrio do adsorvato na fase sólida (mg.g^{-1}); q_{\max} = Concentração máxima do adsorvato na fase sólida (mg.g^{-1}); C_e = Concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (mg.L^{-1}); K_{LF} = Constante de equilíbrio de adsorção; n = Fator de heterogeneidade do adsorvente

A classificação das isotermas para adsorção física são baseadas no equilíbrio gás-sólido. As isotermas de adsorção podem ser a base para caracterização das propriedades superficiais dos materiais. Parâmetros como volume de poros, área superficial específica, e distribuição de tamanho de poros são normalmente determinados a partir das isotermas de equilíbrio de adsorção física de vapor (CONDON, 2006). Segundo a classificação da IUPAC, a maioria dos materiais porosos corresponde a um dos seis tipos básicos de isotermas de adsorção (IUPAC, 1982), apresentados no Quadro 1.

Uma maneira de avaliar características referentes à porosidade do material é por meio da técnica de microporosimétrica por fisissorção de nitrogênio (DABROSKWI, 2001). Nesta técnica, são obtidas isotermas de adsorção e dessorção dispostas em gráficos

que relacionam o volume de gás adsorvido sobre o sólido em função da pressão parcial do vapor à temperatura constante (THOMMES et al., 2015). Uma nova classificação foi proposta para refinar os originais isothermas classificadas pela IUPAC (União Internacional de Química Pura Aplicada). A classificação atualizada das isothermas de fisissorção está apresentada na Figura 4.

Figura 4– Isothermas de fisissorção listadas do tipo 01 ao tipo 06



A maioria dessas isothermas resulta da adsorção física e a sua classificação está geralmente associada às propriedades do adsorvente. As isothermas têm suas interpretações apresentadas na Quadro 1.

Quadro 1 - Classificações de isotermas de adsorção física

Tipo	Interpretação
I, I (a) e I (B)	Esse tipo de isoterma é característico de uma quimisorção (nesse caso, a subida final a altas pressões pode não estar presente) ou de fisissorção em um material que possui poros extremamente finos (microporos); As isotermas do Tipo I (a) são características de materiais com microporos estreitos; Tipo I (b) incluem microporos mais largos e possivelmente mesoporos estreitos.
II	Isso é característico de um material que não é poroso ou possivelmente macroporoso e possui alta energia de adsorção;
III	Esse tipo de isoterma é característico de um material que não é poroso ou possivelmente macroporoso e que possui baixa energia de adsorção;
IV(a) e IV(B)	Esse tipo de isoterma é característico de um material que contém mesoporosidade e possui alta energia de adsorção. Estes geralmente contêm histerese atribuída à mesoporosidade; as isotermas do Tipo IV (a), características de adsorventes mesoporos de maior largura, juntamente com a do Tipo V, apresentam histerese. Enquanto que as isotermas do IV (b) são observadas em adsorventes mesoporosos de menor largura.
V	Esse tipo de isoterma é característico de um material que contém mesoporosidade e possui baixa energia de adsorção. Estes geralmente contêm histerese atribuída à mesoporosidade;
VI	Esse tipo de isoterma é atribuído a várias possibilidades, sendo a mais provável, se a temperatura estiver abaixo do ponto triplo adsorvido, que o adsorvido seja mais como um sólido formando uma camada estruturada, isto é, crescimento epitaxial; outras explicações possíveis incluem vários tamanhos de poros. Se as etapas estiverem na parte de baixa pressão da isotérmica, as etapas podem ser devidas a duas ou mais energias distintas de adsorção. Se os degraus estiverem na parte de alta pressão da isotérmica, os degraus podem ser causados por degraus acentuados na superfície do adsorvido.

Fonte - adaptado de CONDOM (2006) e THOMMES et al. (2015).

No presente caso, o carvão foi obtido em gaseificadores, como subproduto da geração de energia. Outras opções seriam fornos ou reatores de pirólise específicos, ou ainda de forma artesanal a “carvoeira”, com a produção de um carvão “artesanal” sustentável, mas de baixa qualidade para processos adsorptivos.

2.3 GASEIFICADORES

A gaseificação de biomassa é uma tecnologia de energia renovável importante e de rápido desenvolvimento. Um grande obstáculo é o substancial rendimento de alcatrão do processo. O alcatrão produzido provoca o entupimento de tubulações de uma instalação e impede o uso direto de um gás de produção em motores a gás ou turbinas (LI; SUZUKI, 2009; KORUS et al., 2017). Fardhyanti e Damayanti (2015) fazem análises mostrando que o alcatrão de carvão contém mais de 78 componentes e em sua maioria são carbonetos.

Segundo Sánchez (2010), gaseificação é um processo químico que converte materiais carbonáceos em combustíveis gasosos ou também matéria-prima química. A grande atração da gaseificação é que este pode converter resíduos ou combustíveis de baixo preço em produtos químicos. Desse modo, um dos desafios da gaseificação de biomassa é a necessidade do condicionamento do gás produzido, ou gás pobre para sua utilização em máquinas térmicas, objetivando a geração de energia elétrica.

Para RUMÃO (2013), a gaseificação é um processo de transformação de combustíveis sólidos em uma mistura gasosa combustível que é denominada de gás de baixo poder calorífico, gás pobre ou manufaturado.

Os processos de obtenção do carvão através dos gaseificadores envolvem a pirólise, que é um processo no qual a decomposição térmica de biomassa e resíduos orgânicos ocorre na ausência de oxigênio para produzir vapores condensáveis (bio-óleo), biocarvão e gases não condensáveis. Quanto aos tipos de pirólise, ela pode ser lenta, rápida ou intermediada, dependendo do tempo de permanência do vapor, razão de aquecimento e temperatura usados durante o processo (SINGH, 2019).

A pirólise é um processo de conversão termoquímica no qual a degradação de macromoléculas em substratos orgânicos ocorre em temperaturas mais altas (normalmente entre 400 e 900°C) na ausência de oxigênio. Dependendo da razão de aquecimento e do tempo de permanência do vapor, a pirólise pode ser amplamente classificada em pirólise lenta e pirólise rápida. A pirólise lenta é tipicamente realizada com uma baixa razão de aquecimento de 0,1-1°C/s e por um tempo de permanência de vapor mais longo de 10-100 min (MASCHIO et al., 1992). Por outro lado, a pirólise rápida requer uma elevada razão de aquecimento de 10-200°C/s, e tempos de permanência de vapor mais curtos de 30-1500 milissegundos (BRIDGWATER, 1999; BRIDGWATER, 2012; ZHANG et al., 2013). A pirólise lenta é como a carbonização,

porque resulta em maiores rendimentos de biocarvão, em contraste com a pirólise rápida, que leva a maiores rendimentos de bio óleo.

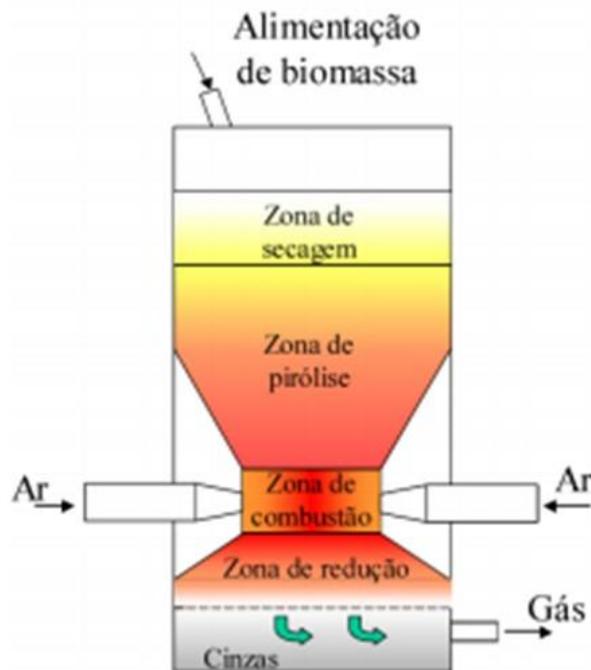
A pirólise tem sido uma rota promissora para converter as matérias-primas de biomassa em energia e recursos químicos na forma de bio óleo, gás e biocarvão. A pirólise sob aquecimento lento e rápido tem sido utilizada na produção de carvão vegetal e bio óleos sob condições favoráveis de temperatura, razão de aquecimento e tempo de residência do vapor (LY et al., 2015; YANG et al., 2016). Resíduos de biomassa orgânica na forma de matérias-primas lignocelulósicas (por exemplo, biomassa agrícola, resíduos florestais, culturas energéticas e plantas invasoras), desperdício de alimentos, esterco animal e os resíduos sólidos urbanos são recursos abundantes que podem ser utilizados na produção de biocombustíveis (Nanda et al., 2015).

2.3.1. Gaseificadores utilizados nesta pesquisa

O presente trabalho utilizou dois gaseificadores, do tipo co-corrente, que segundo Rumão (2013) são os mais difundidos para geração de potência mecânica quando são utilizando motores de combustão interna. Nesse caso, a alimentação da biomassa é feita pelo topo, e a admissão de ar se dá em fluxo descendente. O fluxo de ar tem o mesmo sentido do movimento do gás produzido, passando pelas zonas de combustão e de redução.

O funcionamento do gaseificador do tipo co-corrente é especificado na Figura 05, onde pode-se observar que existe uma entrada de ar na zona de combustão. Também é notado uma característica fundamental dos gaseificadores co-correntes que é governar o alcatrão e os voláteis provenientes da zona de pirólise para à zona de combustão, e redução, controlando assim o craqueamento térmico do alcatrão, com isso o gaseificador alcança altas temperaturas, atingindo a temperatura de ativação térmica.

Figura 5- Gaseificador co-corrente e suas zonas de reações



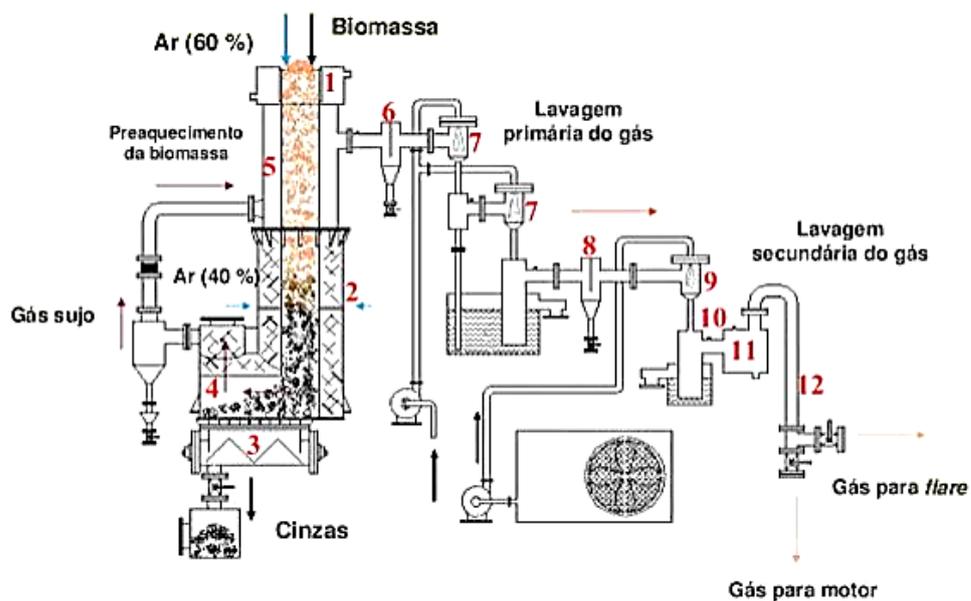
Fonte – Adaptado de Rumão (2013)

Dos dois tipos de gaseificadores utilizados nesta pesquisa são apresentados logo a seguir, sendo o Gaseificador A o Gaseificado de maior produção de energia e o Gaseificador B o de menor produção de energia.

2.3.1.1 Gaseificador A

As Figuras 6 e 7 apresentam o Gaseificador A que fornece o primeiro carvão, o. O gaseificador A é do tipo leito fixo, co-corrente, “topo aberto”, importado da Índia, do *Indian Institute of Science/Combustion Gas Propulsion Laboratory, IISc/CGPL*. Com capacidade de geração de 32kW/h.

Figura 6– Partes do gaseificador A



Fonte – Adaptado de DESSAPA *et al*, 2003

Figura 7- Gaseificador A instalado no LI- UFPB, que fornece o carvão Verde e o resíduo para o carvão Azul



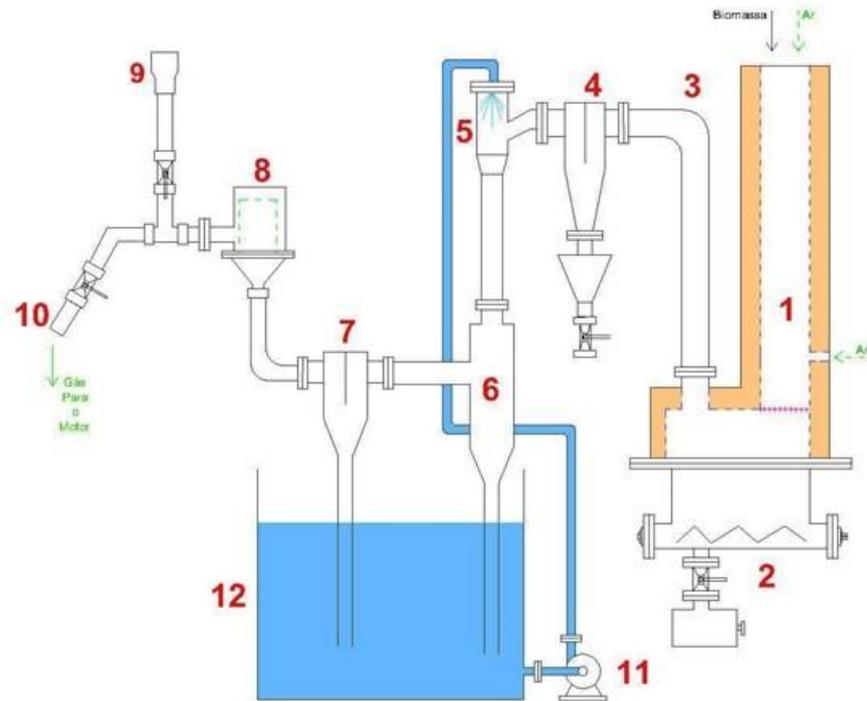
2.3.1.2 Gaseificador B

Já as Figuras 8 e 9 mostram o gaseificador B que fornece dois carvões; o primeiro proveniente da queima de madeira e o segundo proveniente do reuso do carvão que foi produzido no gaseificador A. O gaseificador B é do tipo leito fixo, co-corrente, “topo aberto”, importado da Índia, do Indian *Institute of Science/Combustion Gas Propulsion Laboratory*, IISc/CGPL. Que possui capacidade térmica de 8 kW/h e capacidade elétrica de 2,25 kW/h (SILVA, 2017). De uma forma geral Figueiredo (2017) descreveu a estrutura do gaseificador B da forma que está exemplificado na Figura 08.

Figura 8– Gaseificador B que fornece o carvão Vermelho e o carvão Azul



Figura 9- Esquema do gaseificador e seus componentes



Fonte -Figueiredo (2017).

De acordo com a Figura 8, as partes do gaseificador B são:

- | | |
|----------------------------------|--|
| 1 - Reator | 7 - Placa de condensação de umidade do gás |
| 2 - Cinzeiro | 8 - Filtro de “manga” |
| 3- Tubo de saída do gás | 9 - Chama piloto |
| 4 - Purgador de alcatrão | 10 - Tubo de saída do gás para o motor |
| 5 - Lavador com efeito “Venturi” | 11 - Bomba centrífuga |
| 6 - Difusor | 12 - Reservatório de água |

2.3.2 Reações de Gaseificação

O processo de gaseificação da biomassa resulta de complexas reações. De acordo com Coelho (2019) estas reações podem ser divididas em cinco etapas:

1. Pirólise ou decomposição térmica, que se desenvolve a temperaturas próximas de 600°C.

2. Oxidação de parte do carbono fixo do combustível, método que constitui a fonte de energia térmica para o processo de volatilização e gaseificação.

3. Gaseificação propriamente dita, que inclui reações heterogêneas entre os gases e o coque residual, assim como reações homogêneas entre os produtos já formados.

4. Craqueamento do alcatrão – processo de destruição térmica das moléculas dos compostos que formam o alcatrão com a obtenção de CO, CO₂, CH₄ e outros gases como produtos.

5. Oxidação parcial dos produtos da pirólise. Dependendo da organização do processo de gaseificação (movimento relativo da biomassa e do gás de gaseificação), estas etapas transcorrem em diferentes regiões do gaseificador, ou em todo seu volume de maneira simultânea.

As reações químicas que compõem o processo de gasificação são divididas em dez etapas:

I. Pirólise

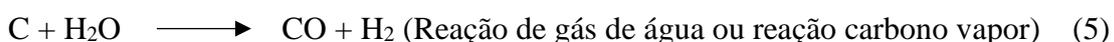


II. Oxidação do Carbono



III. Gaseificação

- Reações Heterogêneas



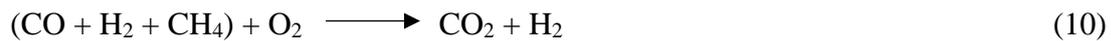
- Reações Homogêneas



IV. Craqueamento do Alcatrão



V. Oxidação Parcial dos Produtos da Pirólise



Dessa forma pode-se detalhar os gaseificadores utilizados para fornecer o resíduo, carvão, utilizado no tratamento dos efluentes.

2.4. CARVÃO E SEU POTENCIAL USO COMO ADSORVENTE

O carvão pode ser definido como um coproduto sólido da pirólise composto de carbono e minerais, que tem aplicação na produção de energia, agronomia e captura de carbono. O carvão ou o biocarvão pode ser ativado sob uma atmosfera inerte (por exemplo, CO₂, N₂ ou Ar) a temperaturas mais altas (600-900°C). O alto teor de carbono, a área de superfície e a microporosidade do carvão ativado criam muitas aplicações em potencial na fabricação de adsorventes, suportes de catalisadores, células de combustível, supercapacitores, biocompósitos e materiais de carbono multifuncionais (por exemplo, nanotubos de carbono, nanochifres de carbono e carbono poroso modelado) (SINGH, 2019, NANDA et al., 2016a).

O carvão é um termo comum usado para descrever materiais à base de carbono, que possui algumas características como alta estabilidade físico-química, alta capacidade de adsorção, alta resistência mecânica, além de uma estrutura porosa bem desenvolvida e de grande área superficial (KISHIBAEV et al., 2016; LARGITTE; PASQUIER, 2016).

O carvão pode ser usado em um grande número de aplicações, desde a produção de calor e energia até a correção do solo. As propriedades da biomassa carbonizada dependem da matéria-prima e das condições do processo. A seleção de condições adequadas para produzir um carvão com as propriedades desejadas requer, portanto, o conhecimento das dependências e dos fatores de influência, tanto quantitativa quanto qualitativamente. Suas características são influenciadas, sobretudo, pelo material precursor e pelo método utilizado na sua preparação (DURAL *et al*, 2011; BHATNAGAR, SILLANPAA, 2010; WEBER, QUICKER, 2018).

A conversão de resíduos de madeira (aplicado neste trabalho) em produtos com maior valor agregado, como o carvão ativado, é uma boa alternativa para o gerenciamento deste resíduo e relativamente de baixo custo para processos de tratamento de resíduos (MONLAU et al., 2015). Segundo Zhe et al. (2019) o carvão ativado fisicamente é um método promissor para a utilização de biomassa de resíduos e remediação sustentável, além de possuir um baixo custo quando comparado com os carvões ativados quimicamente. Assim pode-se definir que, ao ser produzido através do processo de gaseificação o carvão é ativado fisicamente, uma vez que as temperaturas de operação dos gaseificadores superam 900°C (WEBER; QUICKER, 2018).

Os principais produtos usados na obtenção do carvão ativado, produzido em escala comercial, são as madeiras do pinus e do eucalipto. Os resíduos que são subprodutos em

outras atividades, são utilizados na produção de adsorventes, mostram-se eficientes para a remoção de inúmeros poluentes da água e tratamento de efluentes. Desta forma, a inserção deste subproduto na produção de carvão se torna econômica e ambientalmente vantajosa, uma vez que o resíduo é apresentado como uma alternativa de baixo custo para a indústria de carvão ativado com escassez e grande demanda pelo produto (WERLANG et al., 2013).

Entretanto, o alto custo de produção e a difícil regeneração e reativação do carvão ativado continuam sendo uma limitação para a implementação em larga escala (MONLAU et al., 2015; MUNIANDY et al., 2014). Nos últimos anos, o crescente interesse da pesquisa na produção de carvão ativado eficiente e de baixo custo tem se concentrado nos resíduos vegetais, conforme pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1- Resíduos usados para a produção de carvão ativado e características dos processos de carbonização e ativação utilizados

Matéria-prima	Agente ativador	Razão	Temperatura de ativação (°C)	Temperatura de carbonização (°C)	Tempo de ativação (h)	Tempo de Carbonização (h)	Tipo de forno	Rampa de aquecimento (°C.min ⁻¹)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Referência
Caule de milho seco	KOH	1:1,8	550	550	2	1,5	Forno quartzo horizontal	12	677	Zubrik et al.; 2017
Bagaço de cana-de-açúcar	KOH	1:1	600	300	2	5	Mufla	10	400	Jain; Tripathi, 2015
Casca de castanha	HNO ₃	1:10	80-450	400-800	4-2	3-1	Mufla	17	1651,3	De Souza et al., 2018
Caroço de Açaí	HNO ₃	1:10	80-450	400-800	4-2	3-1	Mufla	17	990,8	De Souza et al., 2018
Caules de madeira	NaOH	1:3	600	200	1	5	Autoclave de aço inoxidável	10	1135	Islam et al., 2017
Casca de semente de palmeira	ZnCl ₂	1:1	500	500	1	1	Mufla	*	857	García et al., 2018
Espigas de milho	H ₃ PO ₄	1:2	500	500	2	2	Mufla	*	633	El-Sayed; Yehia; Asaad, 2014
Casca de castanha de caju	ZnCl ₂	1:1	400	400	2	2	Forno tubular horizontal	*	875	Spagnoli; Ginnakoudakis; Bashkova, 2017
Resíduos de abacaxi	ZnCl ₂	1:1	500	500	1	1	Mufla	*	914,67	Mohammed; Zaini; Zakaria, 2018

*não informado, Razão (matéria-prima/ativador)

Nesta Tabela 1 pode-se verificar ainda diferentes tipos de carvão ativados e suas diferentes fontes de obtenção e ativações, com isso a qualidade do carvão está diretamente ligado ao tipo de resíduo utilizado na obtenção do carvão. Pode-se também observar que existem diferentes variáveis que acabam influenciando no resultado obtido com o cada carvão. O melhor resultado de área superficial BET foi para o carvão obtido a partir da casca de castanha utilizando como agente ativador o HNO_3 e o forno tipo mufla. Existem muitos outros resultados que são aceitáveis para adsorção, uma vez que, deve também ser analisado os custos para produção e ativação destes carvões.

Para o caso dos carvões, cujo impacto resultante da fluidização ou expansão pode comprometer a sua estrutura, optou-se por se trabalhar em leito fixo. Assim sendo, será apresentada a seguir a fundamentação para este tipo de reator.

2.5 REATOR DE LEITO FIXO

A separação de uma mistura, seja ela gasosa ou líquida, é geralmente realizada através de leito adsorativo fixo. Industrialmente um sistema adsorativo trabalha com duas colunas, de modo que a primeira trabalha em um ciclo de adsorção e a segunda em um ciclo de dessorção (GURGEL, 2012).

Um dos parâmetros importantes de análise de uma adsorção em coluna, as curvas de ruptura são descritas por Melo et al. (2017) como o movimento progressivo da zona de transferência de massa no leito e o tempo de ruptura é o tempo para que a concentração de efluente final seja de 10% da inicial. Para soluções de maior concentração, o tempo de ruptura é menor, pois o leito satura mais rapidamente do que em menores concentrações de soluto, sendo assim, a saturação do adsorvente é mais lenta em concentrações iniciais menores do soluto na solução.

O leito fixo é uma operação industrial que envolve a passagem de fluidos (líquidos ou gasosos), através de uma fase sólida particulada, conhecida como fase estacionária. Um dos principais objetivos do leito fixo é promover contato próximo entre as fases fluida e estacionária descritas no projeto. Suas principais aplicações são: catálise, adsorção, absorção, filtração, entre outros (QUARANTA 2016; ROCHA-EMILY, PEREIRA 2019).

A dedução da equação de projeto para um reator de leito fixo é dada por Fogler (2014), desta forma a quantidade de massa do leito é importante para determinar a velocidade de formação dos produtos, assim o volume do reator que contém o leito tem importância secundária, ou seja, quem determina a velocidade de remoção do contaminante no reator é a quantidade de substrato que será colocado no reator. De uma forma geral tem-se a Quadro 2 que exemplifica a equação de projeto de um reator de recheio.

Quadro 2 – Balanços molares em reatores PBR

Reator	Comentário	Balanço molar diferencial	Forma integral
PBR	Regime Estacionário	$\frac{dF_A}{dW} = r'_A$	$W_1 = \int_{F_{A1}}^{F_{A0}} \frac{dF_A}{-r'_A}$

Fonte – FOGLER, 2014.

2.5.1 Fatores que causam o Comportamento Não-Ideal de Reatores Químicos

O fluxo não ideal em um reator ocorre quando uma parte da vazão que entra no reator durante um certo intervalo de tempo chega à saída antes ou depois do tempo teórico de retenção. O tempo de retenção teórico τ é definido pela vazão V/Q , onde V é o volume do reator e Q é a vazão. O fluxo não ideal é normalmente identificado como zonas mortas. Desta forma surgem fatores que originam o comportamento não ideal em reatores químicos que estão dispostos no Quadro 3 (METCALF; EDDY, 2015):

Quadro 3 – Fatores que influenciam no comportamento ideal de um reator químico

01	Diferenças de temperatura. Os fluidos podem sair do reator sem ter se misturado completamente causando zonas mortas.
02	Circulação pelo ar. Correntes de ar podem circular e transportar fluidos modificando seu tempo de detenção.
03	Mistura inadequada. Se não existir energia suficiente partes do reator pode não se misturar com o afluente. Podendo atrasar ou acelerar a velocidade do reator.
04	Projeto inadequado. Dependendo do projeto de entrada e saída do reator em relação as suas proporções de largura podem surgir zonas mortas
05	Dispersão axial em reatores de fluxo pistonado. O movimento de um traçador se deve a advecção e dispersão.

O Quadro 3 mostra que o uso ineficiente do volume de um reator é decorrente dos cinco motivos apresentados, podendo resultar na redução do desempenho do processo de tratamento.

2.5.2 Determinação do desempenho hidráulico de reatores

Muitos tipos de traçadores foram utilizados para avaliar o desempenho hidráulico de reatores. Traçadores apresentam características importantes que são apresentadas no Quadro 4:

Quadro 4 - Características de um traçador

01	O traçador não deve alterar o fluxo, ou seja, mesma densidade da água quando diluído.
02	O traçador deve ser conservativo, para que possa determinar o balanço de massa do sistema.
03	Deve ser possível injetar o traçador em um curto espaço de tempo
04	A análise do traçador deve ser fácil, ou seja, ele deve ter se possível identificação visual.
05	A difusividade molecular do traçador deve ser baixa, evitando modificações nos reagentes.
06	O traçador não deve ser absorvido ou reagir com as superfícies expostas do reator.
07	O traçador não deve ser absorvido ou reagir com particular do efluente.

Fonte: Adaptado de Metcalf; Eddy (2015):

O uso do cloreto de sódio é amplamente utilizado desde que completamente misturado, no estudo de traçadores. Chong, Wong e Fane Em seu estudo descreve o uso de uma técnica de resposta do traçador de cloreto de sódio, para determinar o efeito da incrustação no nível de polarização da concentração em um sistema. Eles identificaram que é fundamental selecionar um traçador com as seguintes propriedades:

- (i) Resposta à membrana, pela qual o sistema emite um sinal imediato quando submetido ao traçador;
- (ii) Não reagem com outras espécies ou com a presença da camada incrustante no sistema que pode ter alterado a forma / estado do traçador e, portanto, afeta a detecção do traçador;
- (iii) São facilmente medidos e não requer um sistema de detecção complicado;
- (iv) São facilmente disponíveis e baratos.

2.5.3 Análises de curvas de resposta de traçadores

Curvas de resposta de traçadores são usadas para analisar o comportamento hidráulico de reatores devido à complexidade das respostas hidráulicas desses reatores em grande escala. Existem dois tipos de curvas de resposta com a utilização de traçadores devido sua injeção. Injeção tipo pulso ou instantânea e a injeção contínua ou em degrau.

2.6 ESTADO DA ARTE

Nesta seção será tratado o “estado da arte”, ou seja, o que está sendo feito recentemente com o uso de carvão proveniente de gasificadores como adsorvente no tratamento de águas residuais.

A alta capacidade de adsorção é crucial para a aplicação comercial de biocarvão na remoção de contaminantes (CHOI; WON; CAPAREDA, 2019). Lewis *et al* (2019) produziram e caracterizaram biocarvões a partir de pirólise de casca de girassol, determinado a temperatura ótima para pirólise em 500 °C. Esta temperatura está bem abaixo da temperatura que o gaseificador de leito fixo pode chegar. Esse aumento da temperatura pode ser o ponto que faz o carvão ser ativado fisicamente por temperatura.

Tazzi *et al.* (2018) apresentam o rendimento da produção de carvão através do processo de gaseificação, com temperaturas inferiores a 750° C, na faixa de 10%, no processo de gaseificação pode-se afirmar que o carvão é um subproduto e que os gases formados são o produto principal. Dessa maneira o carvão acaba sendo subutilizado, pois apresenta um grande potencial para adsorção com custos muito baixos. Observa-se também que o processo de gaseificação não tem como principal produto o carvão.

O biocarvão obtido através de gaseificadores apresentam grandes áreas superficiais, volume de poros e grupos funcionais da superfície contendo oxigênio pode ser usado diretamente como adsorvente para remover metais pesados e/ou poluentes orgânicos no ambiente. A grande capacidade de adsorção deve estar principalmente relacionada às propriedades físicas do biocarvão, desta forma, é evidente melhorias na estrutura dos poros, como tamanhos de poros aumentados e uma densidade mais alta de grupos funcionais, tendem a aumentar a capacidade de adsorção do biochar para tratamento de efluentes e metais pesados (YOU, *et al.*, 2017).

Dessa forma na Tabela 2 mostra pesquisas realizadas com carvão produzidos em gaseificadores. Observa-se que poucas pesquisas usaram o gaseificador como fonte do carvão e também um número muito reduzido de pesquisas, mostrados na Tabela 2, que usaram esse carvão no tratamento de águas residuais. Para a maioria das pesquisas a intenção principal é a produção de energia com o uso dos gaseificadores, sendo o carvão um resíduo que gera custo para a produção de energia, com o seu descarte.

Tabela 2- Produção de carvão em gaseificadores como adsorvente em tratamento de efluentes

Produto	Problema Ambiental	Utilização reportada	Avaliação experimental	Conclusão	Referência
Casca de Arroz	Encontrar maneiras sustentáveis de usar a cinza de casca de arroz	Contaminantes ambientais; Redução de carbono.	Não realizada	O uso pode ser viável, mas sem testes	PRASARA-A, GHEEWALA (2017)
Madeira	Comparar o Biochar produzido por gaseificadores com Carvão ativado	Os benefícios do biochar são devido ao sequestro de carbono e produção de energia durante a pirólise.	Produção de fertilizantes artificiais; para uma aplicação de adsorção, temperaturas mais altas de pirólise e ambientais (qualitativo);	Altas temperatura aumentam o poder adsorativo do Biochar	THOMPSON et al., (2016)
Açaí	Caroço de açaí beneficiados pelo processo de gaseificação e seu emprego no tratamento de águas residuais	Os resíduos do processamento do açaí foram empregados como biomassa de um gaseificador para gerar energia. O carvão resultante foi ativado e empregado com sucesso como adsorvente lucrativo de azul de metileno e de águas residuais têxteis em bruto	Modificações significativas foram observadas na morfologia da superfície do biocarvão após sua ativação com NaOH. A ativação aniônica aumentou sua área superficial específica de 1,94 para 491,9 m ² g ⁻¹ e levou a um aumento expressivo em sua capacidade máxima de adsorção para o azul de metileno de 33,73 para 93,23 mg g ⁻¹	O biochar de açaí ativado também foi investigado na adsorção de efluentes têxteis brutos, que apresentaram uma redução de 84,62% na demanda bioquímica de oxigênio dos efluentes. A demanda química de oxigênio diminuiu de 684 para 350 mg (O ₂) ·L ⁻¹ após o tratamento combinado de coagulação + adsorção	PESSÔA <i>et al</i> , (2019)
Serragem	Serragem era a mistura de tipos de madeiras que eram usadas para móveis, e o biochar subproduto da gaseificação de serragem.	Biochar é um subproduto da produção de gás através de uma pirólise rápida de serragem a 800°C em forno de ciclone	A investigação da cinética de adsorção foi realizada em 1 L 50 mg L ⁻¹ de azul de metileno com 50 mg de biocarvão. O tempo de adsorção foi de 250 min. Houve uma diminuição na área da superfície do biochar ativado	O Biochar foi bastante ativo para adsorção de poluentes ao mesmo tempo. A modificação do caráter físico poderia favorecer a adsorção do azul de metileno e aumentar a quantidade de adsorção em mais de duas vezes.	WANG; LI; LIANG (2013)

Palha	Aplicação de resíduos palha na produção de bioenergia por gaseificação térmica	Aplicação do carvão de gaseificação de palha (GB) na melhoria da qualidade do solo e na produção agrícola	A aplicação de GB não aumentou significativamente o teor de carbono orgânico do solo e não afetou o rendimento das culturas. A aplicação de GB teve um efeito positivo nas populações de bactérias e protistas, mas nenhum efeito nas minhocas. A alta taxa de GB aumentou o teor de potássio trocável no solo e o pH do solo, indicando sua biodisponibilidade de potássio e propriedades de calagem.	Os resultados sugerem que a reciclagem de GB em solos agrícolas tem o potencial de ser desenvolvida em um sistema que combina geração de bioenergia a partir de resíduos agrícolas e produção agrícola, mantendo a qualidade do solo	HANSEN. <i>et al</i> (2017)
Casca de Arroz	Obter os efeitos catalíticos das espécies de K e Ca na estrutura do biocarvão durante a reforma <i>in situ</i> do H ₂ O do alcatrão	A estrutura do biocarvão pode determinar diretamente a facilidade com que os átomos de carbono (e outros) são gaseificados / removidos durante a gaseificação	Verificou-se que o biocarvão, com a abundância espécies alcalinas e metálicas alcalinas- terrosas (AAEM) e estruturas ativas de biochar, é um catalisador muito promissor para resolver os problemas de alcatrão em sistemas de gaseificação e é necessário realizar mais estudos experimentais e de modelagem nessa direção.	O sucesso futuro das tecnologias potencialmente eficientes e ambientalmente amigáveis para utilização da biomassa dependerá, em grande parte, de nosso entendimento sobre a reforma <i>in situ</i> do H ₂ O do alcatrão sobre o biochar nascente	FENG., et al (2017)
Resíduos de madeira	Remover o corante azo da água por adsorção em biochar produzido pela gaseificação de resíduos de madeira	O objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho adsorvente do biochar obtido a partir da gaseificação de resíduos de madeira em uma solução do corante Indosol Black NF1200. 1.	O biochar apresentou remoção de 99% do corante (concentração inicial de 50 mg L ⁻¹) a pH 2 na granulometria de 100 e 40 mesh. Em relação aos estudos de adsorção realizados em pH 2 e 12, os melhores sistemas se ajustaram ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Concluiu-se que quando pH = 12, o equilíbrio de adsorção foi alcançado dentro de 3h do experimento	O biochar produzido através da gaseificação de resíduos de madeira parece ser um adsorvente promissor para a remoção de corantes azo das águas residuais têxteis, especialmente quando se trabalha com valores mais baixos de pH. Além disso, para um consumo de 10 kg / h de resíduos de madeira, são gerados aproximadamente 10 kW de energia e é produzido 1 kg de biochar, o que representa outra vantagem do ponto de vista ambientalmente correto	KELM, et al., (2019)

Baseado no estado da arte apresentado, pode-se verificar que o carvão oriundo dos rejeitos de gaseificadores, ainda não foi estudado para fins de tratamento de efluentes têxteis e também não foram utilizados em como adsorventes em reatores de leito fixo em escala piloto.

Desse modo é possível observar que grandes são os esforços de pesquisadores a fim de desenvolver carvões para uso em tratamentos de efluentes, que apresentem baixo custo de produção e grande potencial adsorativo. Buscando tornar o uso de carvão um processo mais viável e menos dispendioso.

Desta forma o uso do rejeito sólido dos gaseificadores não apresentam custo de produção, isso deve-se, pois, a produção dos gaseificadores é voltada para a energia elétrica. Destaca-se ainda que, não será necessário a ativação química desses carvões, uma vez que apresentaram boa área superficial e capacidade adsorativa.

Esse estudo apresenta-se relevante na área de Engenharia de Processos, pois tem grande potencial de propor uma metodologia eficaz e com aplicabilidade na remoção de compostos poluentes, atuando diretamente na melhoria das condições dos seres vivos e do meio ambiente que estão vinculados a estes contaminantes. Com a utilização de um resíduo de outros processos, tornando-se viável, pois, envolve várias etapas da geração e descarte desse subproduto produzido pela queima nos gaseificadores.

Para melhoria do processo de descontaminação dos efluentes líquidos foi utilizado um reator de leito fixo em escala piloto, o qual foi recheado com o carvão produzido pelo gaseificador. Lembrando que este carvão é um resíduo sólido do processo de geração de gás pobre. Desta forma, o reator foi utilizado para avaliação da sua eficiência na descontaminação de soluções de corantes e efluentes têxteis reais; com o carvão sem a ativação.

Desse modo, é possível notar que essa pesquisa, além de original, justifica-se frente aos riscos existentes causados pelos contaminantes, uma vez que os efluentes contaminados com esses compostos representam risco evidente para a vida humana e animal, pois uma vez que entram no sistema orgânico, dificilmente são eliminados, resultando em um acúmulo e provocando danos, doenças e até mutações.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item estão apresentadas as metodologias utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho. Desta forma são apresentados a planta piloto de adsorção, o gaseificador, e a biomassa-que perde umidade, aquece, sofre pirólise, oxida e se reduz por toda a extensão do gaseificador até formar o carvão utilizado na pesquisa. Também são apresentados o efluente empregado neste estudo e as metodologias de análise empregadas.

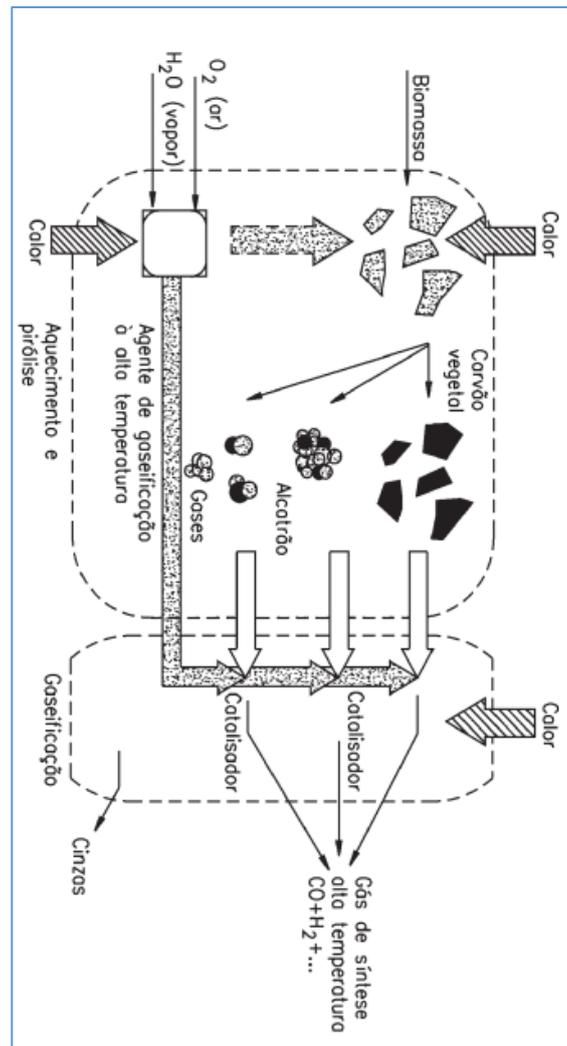
3.1 PRODUÇÃO DO CARVÃO

Os dois gaseificadores utilizados estão instalados no Laboratório de Inovação da Universidade Federal da Paraíba. Esses equipamentos serão intitulados gaseificador A referente ao equipamento de capacidade de 32 kWh, e gaseificador B para o equipamento de menor porte, 8 kWh, para identificação neste trabalho. Esses equipamentos serão as fontes dos carvões usados nos processos de adsorção deste trabalho.

Os gaseificadores responsáveis pela produção de energia e geração de resíduos eram do tipo leito fixo com ignitor a gás de topo aberto e entrada de ar em fluxo descendente. Este gaseificador é classificado como um tipo de co-corrente. Na Figura 10, onde um diagrama do gaseificador é representado, pode-se ver que a biomassa é alimentada na parte superior, o ar é alimentado lateralmente na zona de combustão e o gás combustível é removido abaixo da grade.

Lora e colaboradores (2012) apontaram que a principal vantagem do uso de um gaseificador é a possibilidade de produzir um gás livre de alcatrão e volátil da zona de pirólise para a zona de combustão e redução, controlando assim o craqueamento térmico do alcatrão, permitindo que equipamento para atingir altas temperaturas. Segundo Weber e Quincker (2018), essas altas temperaturas ativam termicamente o carvão. Esta ativação física - processo de pirólise (T inicial = 40,5 °C e T final alcançado = 1079 °C) melhora as características de adsorção do material.

Figura 10- Esquema de um gaseificador de leito fixo (gaseificador de co-corrente) e suas zonas de reação



Fonte: Adaptado (CASTRO DO NASCIMENTO, et al., 2021; LORA, Electo Eduardo Silva et al 2012)

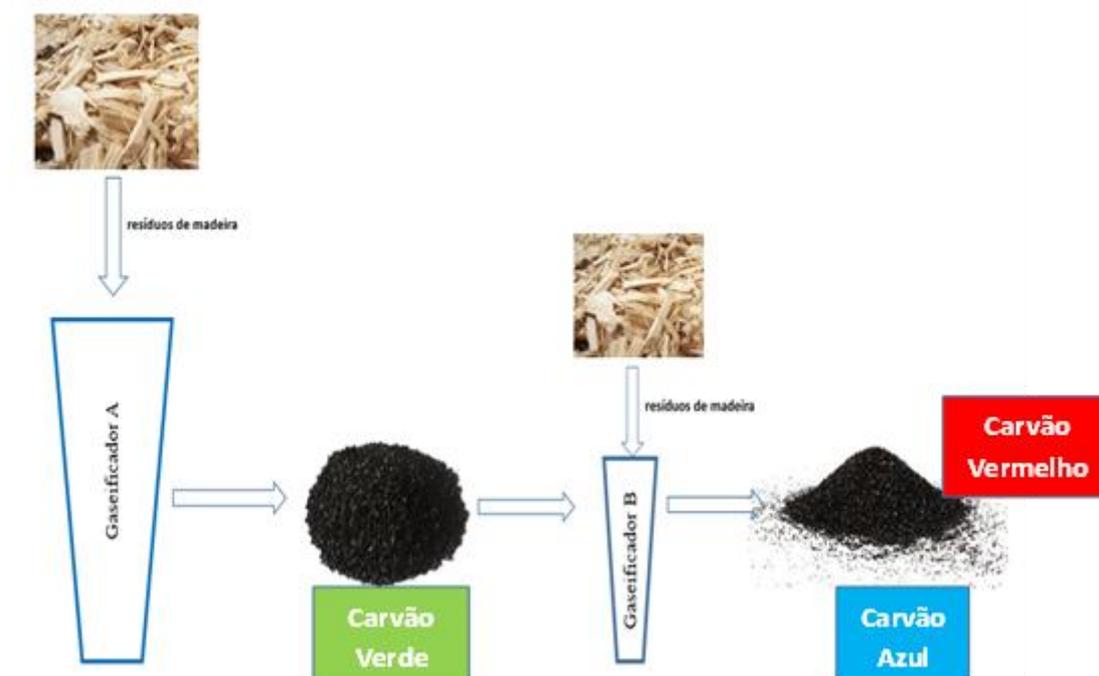
Após a pirólise, o material rejeitado composto de cinzas e carvão vegetal foi lavado com água destilada, seco a 60 °C por 12 h e, em seguida, peneirado (Mesh 0,25) para evitar a formação de caminhos preferenciais no interior da coluna de adsorção, com o material uniformizado sem partículas pequenas. Esses processos unitários removem as cinzas e algumas impurezas da superfície do adsorvente.

As amostras de carvão foram produzidas em dois gaseificadores diferentes. O primeiro com maior capacidade, onde foi produzido o “Carvão VERDE”, consome cerca de 45 kg.h⁻¹ de biomassa, gerando ~ 32 kWh de energia e 4,5 kg de carvão. O gaseificador de menor porte, responsável pela produção do “Carvão AZUL e Carvão VERMELHO”, consome em média 10 kg.h⁻¹ de biomassa, gerando ~ 8 kWh de energia e 0,8 kg de carvão. As amostras utilizadas nos ensaios de adsorção em leito fixo foram obtidas por meio da

queima da madeira retirada das cadeiras descartadas (na forma de cavacos) e dos resíduos de lenha da poda de árvores do Campus I da Universidade Federal da Paraíba (João Pessoa, Brasil).

Ao utilizar dois gaseificadores foram gerados dois carvões provenientes diretamente da queima da madeira retirada das cadeiras descartadas (na forma de cavacos) e dos resíduos de lenha da poda de árvores. Também foi gerado um terceiro carvão chamado de Carvão Vermelho, esse carvão foi produzido do aproveitamento do resíduo gerado pelo Gaseificador A. A Figura 11, mostra o esquema simplificado da produção dos carvões: Para resultados com efluentes reais e sintético (Azul de metileno) o carvão Vermelho não obteve nenhum resultado, devido a não estabilização da coluna com os mesmos valores usados com os outros dois carvões.

Figura 11– Exemplificação do processo e obtenção do carvão proveniente da gaseificação



Dessa forma, os três carvões foram nomeados de acordo com sua origem, o sistema de cores foi utilizado para melhor identificação desde a sua origem até o uso e caracterização dos carvões:

- Carvão **VERDE** – carvão proveniente de resíduos de madeira utilizando o Gaseificador A (Grande) para produção;
- Carvão **VERMELHO** - carvão proveniente de resíduos de madeira utilizando o Gaseificador B (Pequeno) para produção;

- Carvão **AZUL** - carvão proveniente de resíduos de carvão do Gaseificador A utilizando o Gaseificador B (Pequeno) para produção.

Os carvões foram testados quanto ao seu poder adsortivo sem ativação, afim de quantificar seu poder de adsorção.

Neste trabalho todo carvão foi passado em peneiras (Mesh 0.25) para que tivesse tamanho uniforme, e a fim de evitar problemas com finos ou partículas de tamanho muito grande. O pH na entrada e na saída do sistema foram controlados todo tem, isso acabou sendo um grande ferramental para verificar se a planta piloto estava funcionando perfeitamente

Outra variável também foi controlada, a temperatura do laboratório onde está instalada planta piloto e a temperatura do carvão foram mantidas uniforme durante todos os experimentos, isso permitiu que a temperatura ambiente não fosse considerada como uma variável de operação da planta piloto

3.2 CARACTERIZAÇÃO

As amostras dos três carvões foram obtidas dos resíduos da queima durante o processo de gaseificação, sendo caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica e termogravimétrica derivada (TGA/DTG), análise microporosimétrica e determinação de o pH no ponto de carga zero (pH_{PZC}). As isotermas de adsorção e dessorção foram determinadas a 77 K usando um microporosímetro ASAP 2020 (MICROMERITICS), a área de superfície foi determinada usando o método multiponto Brunauer, Emmett and Teller (BET), e o volume e diâmetro do poro foram determinados pelo Barret, Joyner e método Hallendy (BJH). Os espectros de FT-IR foram registrados em Espectrofotômetro IRPRESTIGE-21 (SHIMADZU), pelo método KBr à temperatura ambiente, em uma faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em temperatura ambiente com 2θ variando de 5° a 85° em etapas de $0,02^\circ \text{ min}^{-1}$, utilizando um difratômetro (BRUKER, modelo D2 PHASER), com fonte de radiação Cu $K\alpha$ com voltagem de 30kV. As curvas TGA / DTG foram registradas em Thermobalance (TGA Q50), utilizando uma rampa de aquecimento de $10^\circ \text{ C.min}^{-1}$ sob atmosfera dinâmica de ar, partindo da temperatura ambiente até 900° C com vazão de N_2 igual a 25 mL.min^{-1} . As micrografias do MEV foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura (Tescan, modelo Tescan VEGA 3), com tensão de 25 kV e sinal de elétron secundário e corrente de 25 mA com ampliações de 2.000x e 10.000x.

Para determinar o pH em que a superfície do material possui carga neutra, foram realizados testes de identificação do pH no ponto de carga zero, seguindo metodologia adaptada de Mahmood et al. (2011). O procedimento consiste em adicionar 0,1g de adsorvente a um frasco com 50 mL da solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sob diferentes valores de pH iniciais (2,4,5,6,7,8,9,10 e 12). O pH inicial foi ajustado com HCl $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ e NaOH $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$. As amostras permaneceram sob agitação constante a 200 rpm e 30° C por 24 h em agitador. Ao final desse período, as amostras foram filtradas e o pH final de cada solução filtrada foi medido. A partir dos valores, foi possível obter o gráfico de ΔpH vs. pH inicial, onde para o valor de $\Delta\text{pH} = 0$ é determinado o pH_{PZC} .

2.3 CONTAMINANTE

Os testes iniciais utilizam o azul de metileno, pois a quantidade de adsorventes e efluentes utilizados são muito elevadas. O contaminante é um efluente real que consiste em uma solução aquosa contendo uma mistura dos corantes têxteis mais utilizados no tingimento de roupas provenientes da lavanderia Nossa Senhora do Carmo, Caruaru-Pernambuco.

3.3.1 Corantes têxtil

No primeiro momento todos os testes de adsorção dos carvões serão conduzidos com o Azul de metileno, preparando-se uma solução de concertação 100 ppm, sob agitação no tanque de alimentação para ser bombeado para a coluna de leito fixo.

Durante os experimentos em leito fixo com azul de metileno, optou-se por não realizar a correção da solução de pH (pH ~ 7), pois neste caso, o objetivo foi verificar e comparar a capacidade de adsorção do leito fixo coluna para ambos os adsorventes, dentro das condições operacionais estabelecidas, utilizando um corante bem conhecido e estudado em diversos trabalhos anteriores (conforme citado no manuscrito principal).

O azul de metileno pode até ser utilizado em alguns casos como indicador para prever características relativas às propriedades físicas dos carvões ativados, através da determinação do Número de Azul de Metileno (Nunes e Guerreiro, 2011; Raposo et al., 2009). Assim sendo, os testes com azul de metileno foram mais a título de comparação preliminar da adsorção do corante pelo carvão em fase líquida, em termos da capacidade adsortiva do leito. A ideia não era a aplicação da solução aquosa azul de metileno como efluente têxtil simulado. Na verdade, esse corante catiônico não é o que normalmente é usado nas indústrias têxteis para tingir jeans e fibras de algodão. Neste caso, os corantes utilizados são normalmente reativos diretos. Corantes catiônicos como azul de metileno são repetidamente usados para tingir fibras poli acrílicas, o que não é o caso das águas residuais têxteis testadas no presente trabalho.

Após o sistema estar totalmente operante, e testado com azul de metileno, foi utilizado efluente real proveniente de tinturarias de jeans da cidade de Caruaru.

3.3.2 Lavanderia de Jeans

A lavanderia em estudo, da Lavanderia Nossa Senhora do Carmo, utiliza cerca de 60 m³ de água/dia em períodos de baixa temporada e 150 m³/dia nas altas temporadas de produção.

Após o processo da lavagem do jeans, o efluente industrial segue para ETE da empresa passando inicialmente por um gradeamento, até chegar no tanque de equalização onde é adicionado 25kg de sulfato de alumínio (Al₂(SO₄)₃) e 5kg de cal para 45m³ de água ocorrendo o início da coagulação, que em seguida vai para o decantador. Após o repouso do efluente no decantador, a parte líquida é retirada passando pelo filtro onde $\pm 50\%$, volta para o início do processo e o restante é descartado no corpo hídrico, chamado Riacho do Salgado, que desemboca no rio Ipojuca. A Figura 12 e Figura 13 mostram o efluente e o local de despejo no Rio Ipojuca do efluente da lavanderia.

Figura 12– Efluente real coletado na Lavanderia Nossa Senhora do Carmo – Caruaru - PE



Figura 13– Córrego Riacho do Salgado - local de descarte dos efluentes após o tratamento das indústrias têxteis.

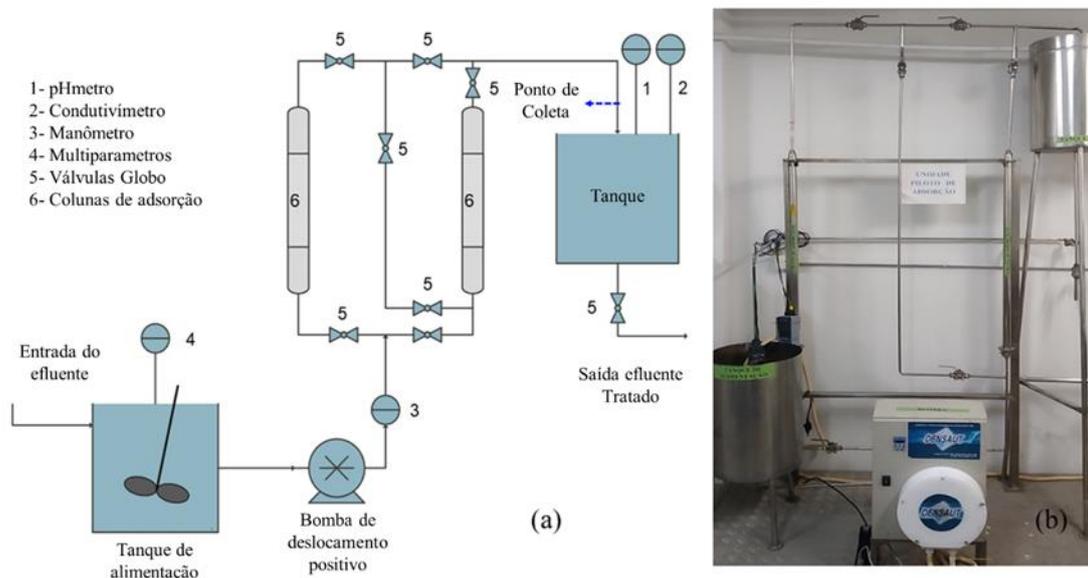


O efluente foi coletado em recipientes plástico, previamente higienizado antes da coleta para evitar contaminação. A coleta foi realizada por uma saída de efluente na canaleta de descarga da lavanderia. Em seguida as amostras foram transportadas para o laboratório. Vale salientar que a quantidade de efluente para operação da planta piloto é bem maior que para estudos em batelada.

3.3 SISTEMA EM ESCALA PILOTO

Os seguintes dados de projeto foram considerados em relação à planta piloto. O motor da série W 63 fabricado pela Bonfiglioli com torque de 190 Nm foi escolhido devido ao seu baixo consumo de energia elétrica e facilidade de uso com o Inversor de Frequência WEG CFW-08. A montagem experimental está representada na Figura 14, sendo composta por dois tanques com capacidade de 80 L; duas colunas de adsorção com diâmetro interno de 3 cm e altura de 100 cm cada; uma bomba de deslocamento positivo; um medidor de pressão (AYO - 0 a 2,5 bar), um medidor de pH (PHTEK modelo PHS 3B), um medidor de condutividade (Mettler Toledo MC226) e um multiparâmetros (OAKTON modelo PDC 650) para medir oxigênio dissolvido, pH, temperatura e condutividade no tanque de alimentação. Todo o sistema era feito de aço inoxidável e a conexão entre o tanque de alimentação e a bomba era feita com mangueiras de silicone, para facilitar o acoplamento e desengate e evitar contaminação.

Figura 14- Diagrama de fluxograma do sistema piloto (a); fotografia da planta piloto (b).



Na bomba de deslocamento positivo utilizada, a vazão média foi mantida praticamente constante, e a movimentação do líquido foi ocasionada pelo deslocamento de uma parte mecânica da bomba (Falco e Mattos, 1998). A escolha deste tipo de bomba se justifica porque o aumento da pressão na saída é extremamente alto; com outro tipo de bomba, provavelmente ocorreria cavitação, pois a resistência à passagem do líquido na

coluna aumenta com a passagem do fluido por ela. A bomba e a planta piloto são apresentadas na Figura 15 e Figura 16.

Figura 15- Bomba de deslocamento positivo



Figura 16– Apresentação da planta piloto de adosoção utilizada no trabalho



3.4 ESTIMATIVA DE PARÂMETROS DE LEITO FIXO

Para estimar a densidade das partículas adsorventes (ρ_p) e o leito compactado/densidade aparente (ρ_b), testes de picnometria foram realizados em réplicas. Assim, uma dada massa do adsorvente foi cuidadosamente pesada em uma balança analítica. Portanto, o carvão foi adicionado a uma proveta graduada de 100 mL, contendo 40 mL de água destilada. O carvão foi adicionado cuidadosamente para evitar impacto entre a amostra e o fundo do cilindro. O volume final de água foi registrado, bem como o volume do leito após o carvão ter se depositado no fundo do cilindro graduado. A porosidade aparente (ε_b) é dada pela seguinte equação:

$$\varepsilon_b = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_p} \quad (06)$$

A velocidade linear (v) dentro da coluna também foi estimada, conforme mostrado na Equação 06:

$$v = \frac{Q}{A_{CS} \cdot \varepsilon_b} \quad (07)$$

Em que Q é a vazão do líquido ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) e A_{CS} é a área da seção transversal da coluna de adsorção (cm^2).

O tempo para o fluido passar pelo sistema foi estimado em aproximadamente 20 min. Esta estimativa é importante e não deve ser ignorada, especialmente para experimentos que levam menos tempo, como será visto mais tarde em testes com efluentes industriais reais.

3.5 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO EM ESCALA PILOTO

A bomba de deslocamento positivo de fluxo constante transportou o fluido da parte inferior para o topo da coluna (ascendente) em uma taxa de fluxo predefinida. Amostras de efluentes foram coletadas manualmente em intervalos de tempo predeterminados. Todos os experimentos dinâmicos foram conduzidos isotermicamente a 25 °C (temperatura ambiente).

A quantidade de adsorvente usado para recheiar a coluna foi de 350 g, replicados em os outros experimentos, a quantidade de 350g foi utilizada com quantidade ótima depois de vários experimentos com medição de pressão na entrada e na saída da bomba e vazão de líquido na saída da coluna de adsorção.

O empacotamento foi feito de forma aleatória para cada amostra de carvão, e o leito foi compactado naturalmente por gravidade. Antes de iniciar os testes de adsorção, a água foi bombeada pelo sistema piloto por 40 min, para remover bolhas de ar e impurezas (resíduos de cinza) presentes na superfície do adsorvente no leito compactado.

Segundo Walker e Weatherley (2020), se a desaeração de carvão ativado não for efetivada de maneira adequada, bolhas de ar podem levar ao desenvolvimento de bolsas de ar no interior da coluna, formando caminhos preferenciais, e dessa forma aumentando a queda de pressão e reduzindo o tempo de utilização da coluna. Essas bolsas de ar também reduzem a superfície disponível para transferência de massa.

A água utilizada para lavar a coluna apresentava pH ~ 7,37 e 381 mS.cm⁻¹ de condutividade. Ao final do processo de lavagem da coluna, o pH da água estava em torno de 9. Essa alteração no pH pode ser causada pelo arrastamento das cinzas que ainda podem estar na superfície do carvão. O processo de limpeza do adsorvente foi concluído quando o pH da água era constante, isso pode ser observado pois as cinzas e impurezas promovem o aumento do pH, quando esse pH não mostrava mais variação pode-se concluir que os sistemas estavam em equilíbrio.

Em primeiro lugar, o sistema de adsorção em leito fixo foi testado para remover o corante azul de metileno P.A. (NEON, C₁₆H₁₈N₃SCI) da água, utilizando as amostras de carvão vegetal. A solução azul de metileno foi preparada diluindo-se diretamente o corante em água destilada, obtendo-se uma solução de 100 mg.L⁻¹. Esses experimentos foram conduzidos para verificar e comparar a capacidade de adsorção da coluna de leito fixo para ambos os adsorventes, dentro das condições operacionais estabelecidas,

utilizando um corante bem conhecido e estudado em diversos trabalhos anteriores (Aichour et al., 2019; Benzekri et al. 2018; Dawood et al., 2018).

Nenhum ajuste de pH foi realizado para este teste (pH ~ 7). A concentração de azul de metileno foi verificada em espectrofotômetro UV-Visível (Thermo Scientific, modelo Genesys 10) no comprimento de onda máximo de 664 nm, no início e no final do processo. A quantificação da concentração de azul de metileno foi determinada por meio de uma curva analítica criada dentro de uma faixa de detecção de 0 a 35 mg. L⁻¹ no instrumento UV-Visível. Concentrações de azul de metileno além de 35 mg. L⁻¹ foram determinadas fazendo diluições a partir das soluções concentradas. O coeficiente de correlação da curva foi de 0,997.

O tempo de ruptura (t_{BR}), o tempo de exaustão (t_{EX}), o tempo estequiométrico (τ), a eficiência da coluna de leito fixo (% R) e a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_{eq}) foram estimados experimentalmente. Os pontos de ruptura e exaustão foram definidos como $C_t / C_0 = 0,05$ e $C_t / C_0 = 0,90$, respectivamente. O tempo estequiométrico é dado pela Equação 08; a capacidade de adsorção no equilíbrio foi calculada pela Equação 09; e a eficiência da coluna foi estimada pela Equação 10.

$$\tau = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt \quad (08)$$

$$q_{eq} = \frac{C_0 \cdot Q \cdot \left[\int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt \right] - \varepsilon_b \cdot V \cdot C_{\infty}}{m} \quad (09)$$

$$\%R = \frac{\int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt}{t} \cdot 100\% \quad (10)$$

Em que C_{∞} é a concentração de equilíbrio, igual à concentração inicial de MB ($C_{\infty} = C_0$), mg.L⁻¹; C_t é a concentração de azul de metileno de saída ao longo do tempo (mg.L⁻¹); Q é a taxa de fluxo da solução MB (L.h⁻¹); ε_b é a porosidade do leito fixo (volume), V é o volume da coluna (L) e m é a massa adsorvente (g) (Rios et al., 2020). Nesse caso, t na Equação 08 foi o tempo de exaustão (Dotto et al., 2015).

A modelagem não linear das curvas de ruptura para o corante MB foi conduzida usando os modelos empíricos matemáticos de Adams-Bohart e Thomas. De acordo com Shanmugam et al. (2016), esses modelos podem ser usados para analisar a aplicabilidade e eficácia de colunas de adsorção de leito fixo para operações de grande escala. O modelo

de Thomas é dado pela Equação 11 e o modelo de Adams-Bohart é apresentado na Equação 12.

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\left(\frac{k_{TH} \cdot q_{TH} \cdot m}{Q}\right) - k_{TH} \cdot C_0 \cdot t\right]} \quad (11)$$

$$\frac{C_t}{C_0} = \exp\left(k_{AB} \cdot C_0 \cdot t - k_{AB} \cdot N_0 \cdot \frac{Z}{v}\right) \quad (12)$$

Sendo k_{TH} e k_{AB} o modelo de Thomas e as constantes do modelo de Adams-Bohart ($L \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1}$), respectivamente; q_{TH} a capacidade de adsorção prevista pelo modelo de Thomas ($mg \cdot g^{-1}$); e N_0 a capacidade de sorção do leito pelo modelo Adams-Bohart ($mg \cdot L^{-1}$). Nos modelos empíricos, t é a variável independente (h) e C_t / C_0 a variável dependente.

Após testes com azul de metileno, foram realizados experimentos com amostras reais de efluentes de uma lavanderia têxtil industrial, localizada na cidade de Caruaru (Pernambuco, Brasil).

A lavanderia consome 60 a 150 m^3 de água por dia nos períodos de baixa e alta temporada de produção, respectivamente. Após os processos de tingimento e lavagem, o efluente industrial segue para a estação de tratamento de efluentes (ETE) da empresa. Na ETE, a água passa inicialmente por um sistema de peneiramento, até chegar ao tanque de equalização, onde 25 kg de $Al_2(SO_4)_3$ e 5 kg de CaO são adicionados a 45 m^3 de água, iniciando a coagulação. Em seguida, o efluente vai para o tanque de sedimentação, onde a parte líquida é retirada por filtração, e cerca de 50% retorna ao início do processo, sendo a outra parte descarregada.

O efluente têxtil foi coletado em recipientes de 20 litros. A coleta foi realizada na saída de efluente do canal de descarga da lavanderia, sem nenhum tratamento prévio. Em seguida, as amostras foram transportadas para o laboratório, onde foram armazenadas em freezer a 2 °C. Antes do uso na planta piloto, as amostras foram descongeladas à temperatura ambiente (25 ° C e 45% de umidade). Devido à grande quantidade de efluente, o pH foi equalizado no início da operação, em torno de 8,40, o pH necessitou de equalização devido aas oscilações de produção na lavandeira, que é modificado de acordo com o tipo quantidade de produto processado.

Para verificar a eficácia do sistema em escala piloto para o tratamento de efluentes industriais, as amostras coletadas ao longo do tempo ao final do tratamento foram

organizadas, e a mudança de cor verificada por varredura das amostras em um espectrofotômetro GENESYS 10 UV-Visible (Thermo Científico) de 200 a 800 nm.

Os resultados dos espectros de absorção UV-Visível ditam a tendência de melhoria do efluente tratado. Essa quantificação foi realizada pelo cálculo numérico das áreas sob as curvas de cada respectiva amostra (Lu et al., 2010). Outro parâmetro importante avaliado foi a demanda química de oxigênio. As análises de DQO foram conduzidas para as amostras antes e após o tratamento na coluna de leito fixo. O procedimento seguiu os Métodos Padrão para o Exame de Água e Esgoto (Federação, W. E. e Associação APH, 2005).

A análise de DQO foi realizada de acordo com o método colorimétrico. Primeiramente, foi preparada uma solução de digestão de $K_2Cr_2O_7$ e $HgSO_4$, na qual $K_2Cr_2O_7$ foi o agente oxidante, e $HgSO_4$ foi usado para precipitar os cloretos. Em seguida, uma solução de catalisador foi preparada com H_2SO_4 e Ag_2SO_4 . Os experimentos foram realizados com a adição de 2,5 mL da amostra de efluente, 1,5 mL da solução de digestão e 2,5 mL da solução do catalisador (nesta ordem) a tubos de ensaio DQO convencionais. Um vórtice foi usado para misturar as soluções em cada tubo de ensaio. Um teste em branco usando 2,5 mL de água destilada em vez do efluente foi preparado. Os tubos foram levados a um digestor COD (CR2200 Thermoreactor WTW) por 2 h a 148 °C. Em seguida, os tubos foram removidos para resfriamento a ~ 24 °C, e o DQO foi medido no espectrofotômetro UV-Visível.

3.6 ANÁLISE DE CUSTO

A análise de custos apresentada teve como objetivo fornecer uma estimativa de valores para montagem e operação de uma planta piloto de adsorção para tratamento de efluentes têxteis industriais. Os valores utilizados nos cálculos para a avaliação preliminar de custos baseiam-se no mês de fevereiro de 2021, e os custos médios de montagem da planta piloto foram apresentados em dólares norte-americanos (USD).

Os valores dos materiais de aço inoxidável foram agrupados como “Peças de Aço Inox”, uma vez que todos possuem um valor aproximado por quilograma de aço inoxidável. O sistema de bombeamento foi dividido em três partes: inversor de frequência (WEG), motor 0,25 HP (Bonfiglioli) e bomba de deslocamento positivo (DENSAUT), e os valores apresentados para este sistema são baseados nos custos dos fornecedores e catálogo de cada empresa.

Os valores dos serviços de montagem são estimados por homem-hora com base na necessidade de trabalho de engenheiro, soldador e montador. Os demais acessórios, como mangueiras, caixa de montagem e manômetros presentes na planta piloto, tiveram seus preços de cotação coletados em lojas de Recife (Pernambuco, Brasil), e em sites online das respectivas empresas. O “Carvão de gaseificador” teve seu valor baseado no custo de transporte do carvão da Universidade Federal da Paraíba (João Pessoa, Brasil) até a Universidade Federal de Pernambuco (Recife, Brasil), pois, como este material é um resíduo de processo de gaseificação, não há valor de aquisição a ele atribuído.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados que são apresentados nesta seção consistem no conjunto de informações obtidas e organizadas de forma alcançar uma melhor sistematização. Sendo os resultados descritos e interpretados com base na análise dos assuntos abordados neste trabalho.

Dessa forma, são apresentados os resultados de todas as análises realizadas:

- Caracterizações dos adsorventes;
- Parâmetros de estimação da planta piloto;
- Resultados da adsorção do azul de metileno;
- Tratamento de efluentes têxteis industriais na planta-piloto;
- Estimativa da análise de custo.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

4.1.1 Análise microporosimétrica dos adsorventes

A análise microporosimétrica foi utilizada para determinação da área superficial BET, do volume e do diâmetro de poros para os três carvões. Os resultados destes parâmetros estão mostrados na Tabela 3:

Tabela 3- Resultados da análise microporosimétrica dos Carvões estudados

Amostra	Área Superficial (m ² .g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro dos poros (Å)
Carvão VERMELHO	506,7143	0,1351	25,5950
Carvão VERDE	403,7670	0,1338	26,8230
Carvão AZUL	538,9019	0,1651	22,0650

Os resultados da análise microporosimétrica realizada indicaram uma área de superfície BET, volume e diâmetro de poro de 403,76 m².g⁻¹, 0,1338 cm³.g⁻¹ e 26,82 Å, respectivamente para o carvão Verde. Já o carvão Vermelho exibiu 506,72 m².g⁻¹ Área de superfície BET, volume de poro de 0,1351 cm³.g⁻¹ e diâmetro de poro de 25,59 Å. Enquanto o carvão Azul exibiu 538,90 m².g⁻¹ Área de superfície BET, volume de poro de 0,1651 cm³.g⁻¹ e diâmetro de poro de 22,06 Å. Nota-se que a área superficial e o volume dos poros das amostras do carvão vermelho e azul apresentaram valores superiores aos da amostra do carvão verde.

Este aumento pode estar associado à formação de novos poros durante a gaseificação; espera-se que no gaseificador menor a carbonização ocorra de forma mais eficiente do que no gaseificador maior. Esses valores indicam que os adsorventes possuem uma estrutura predominantemente mesoporosa (THOMMES et al., 2015; KELM, et al., 2019). O mesmo comportamento foi observado por Maneerung et al. (2016), ao utilizar subprodutos da gaseificação da biomassa lenhosa como matéria-prima para a produção de adsorventes. Os autores também constataram que seus materiais apresentavam estrutura porosa com predominância de mesoporos.

A análise de volume de poros indica possíveis obstruções nos carvões verde e vermelho quando comparados com o carvão azul, isso pode ser associado ao processo de obtenção do carvão azul, que é obtido da reutilização do carvão verde, podendo indicar desobstrução de alguns poros por ativação física deste carvão no processo queima. Uma vez que a ativação física age abrindo os poros que se encontravam inacessíveis durante o primeiro processo de carbonização (ISLAM et al., 2017).

Resultados muito semelhantes de área de superfície BET (491,9 m².g⁻¹) e diâmetros de poros (26 Å) foram encontrados por Do Nascimento e colaboradores (2021) ao estudar carvão derivado de sementes de açaí, também obtido pelo processo de gaseificação, e ativado com NaOH. O baixo valor obtido para os volumes dos poros indica que a formação de alcatrão pode ter ocorrido durante a gaseificação, o que pode ter levado ao bloqueio de alguns poros, afetando negativamente o desenvolvimento dos poros (Benedetti et al., 2018). Em seus estudos com o biochar proveniente da gaseificação das sementes de açaí, Pessoa et al. (2019) obtiveram um volume de poro de 0,003 cm³.g⁻¹, inferior ao obtido no presente trabalho.

A análise microporosimétrica também foi útil para obter a isoterma de adsorção e dessorção do N₂, variando a pressão relativa (P / P_0) de 0,1 a 0,99. Com relação às isotermas das Figura 17, Figura 18 e Figura 19, nota-se que os materiais apresentam formas curvas semelhantes às isotermas do tipo IV. Neste caso, os carvões são essencialmente um material mesoporoso. Ocorreu a formação de histerese do tipo H₂, característica de materiais frequentemente desordenados com distribuição e tamanho de poro mal definidos, como também é indicativo de contrações cervicais (Thommes et al., 2015). Essas mesmas características foram observadas por Kelm et al. (2019).

Figura 17- Isotermas de adsorção e dessorção do carvão VERMELHO

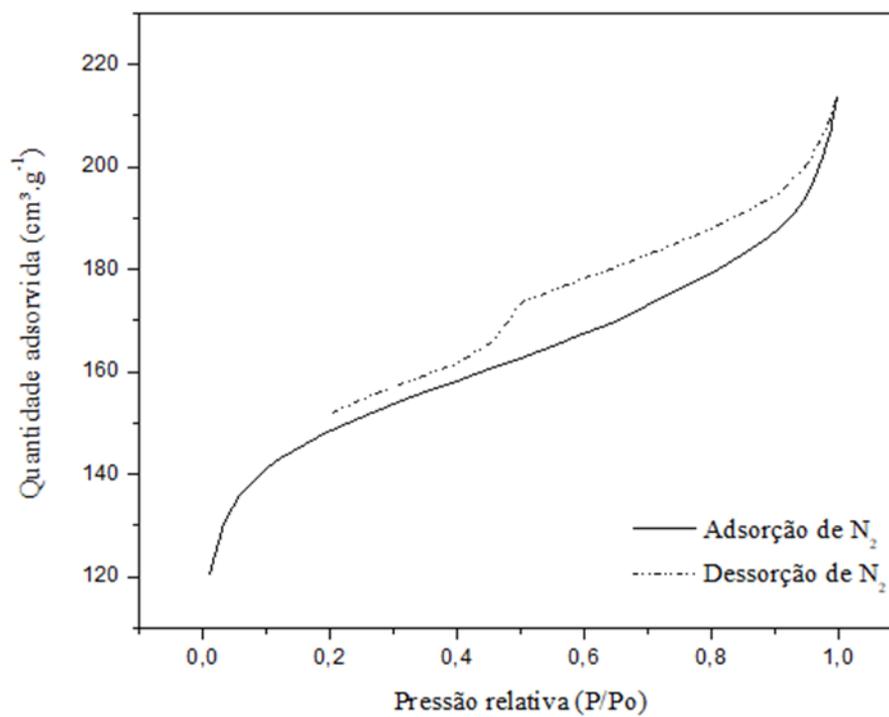


Figura 18- Isotermas de adsorção e dessorção do carvão VERDE

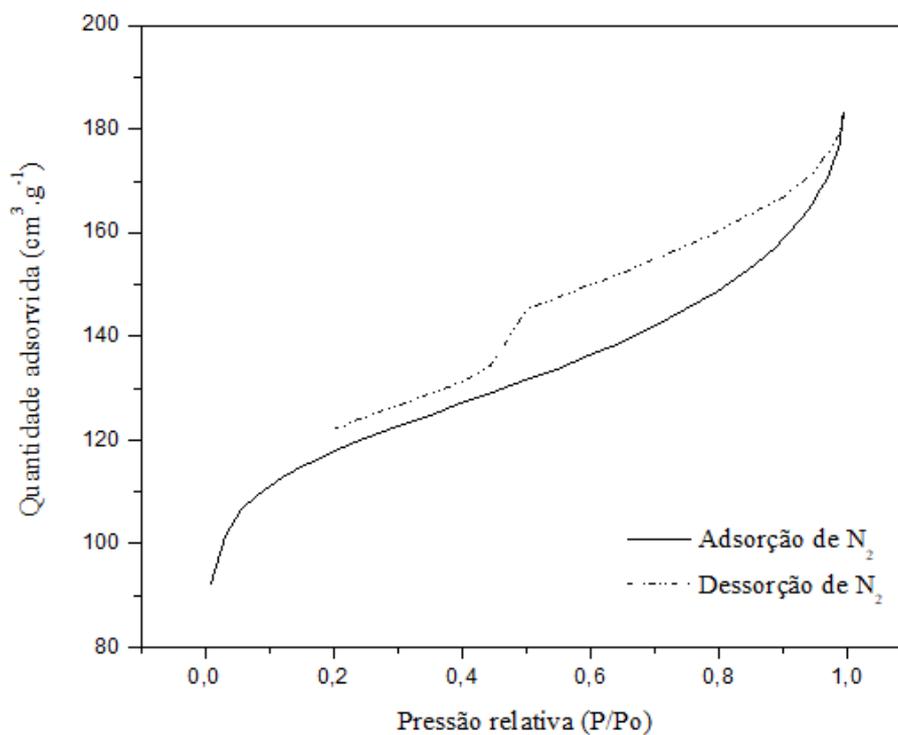
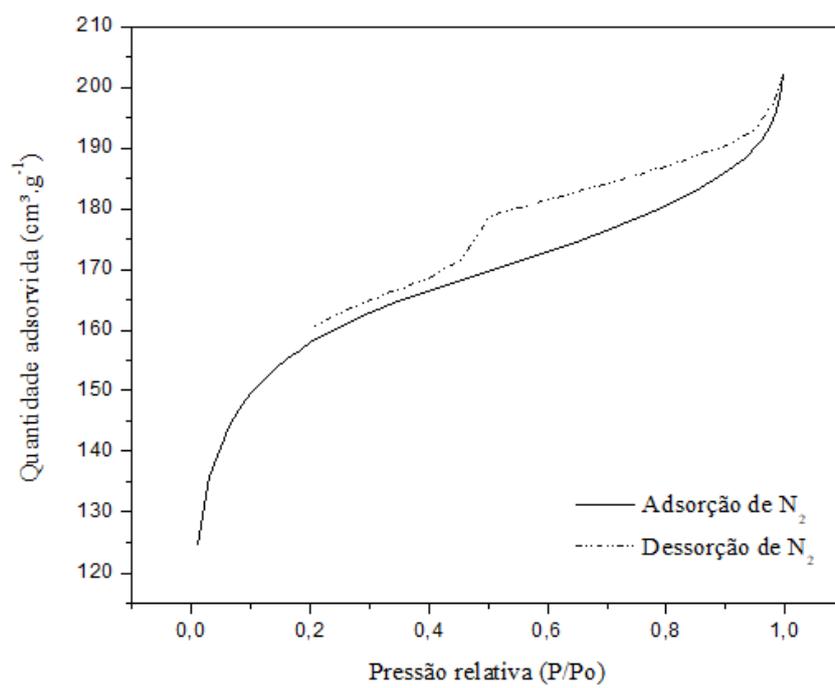


Figura 19- Isotermas de adsorção e dessorção do carvão AZUL



4.1.2 Difrações de raios-X

Com base nos difratogramas representados nas três Figuras (Figura 20, Figura 21 e Figura 22), os adsorventes têm um padrão predominantemente cristalino, característico de estruturas do tipo grafítico (Pessoa et al., 2019), com um pico característico estreito a $2\theta = 26^\circ$. Há indicações de que o pico largo centrado em aproximadamente $2\theta = 24^\circ$ poderia ser atribuído a um plano de difração C (002), encontrado no carbono amorfo com estruturas aromáticas desordenadas. Outro pico centrado entre $2\theta = 40 - 50^\circ$ pode ser atribuído a um plano de difração C (100) que é geralmente encontrado em cristalitos de carbono turboestráticos ordenados (Dehkhoda et al., 2014; Silva et al., 2020). Essa mesma tendência foi observada por Benedetti et al. (2018) em seus estudos usando o carvão da gaseificação de biomassa e plantas industriais comerciais.

Avaliando os padrões de DRX de três tipos diferentes de carvão ativado, Zhang et al. (2019), observaram em todas as amostras a presença de uma banda larga entre $20 - 30^\circ$ e um pico estreito em $2\theta = 26^\circ$, características encontradas no carbono amorfo e estruturas semelhantes ao grafite. De acordo com Eshun et al. (2019), este pico em $2\theta = 26^\circ$, que corresponde ao plano de difração (100), pode ser atribuído à cristalinidade no espaçamento da rede da celulose, que devido ao processo termoquímico, foi ordenado. Concluindo-se então que o pico pode ser referente ao a estruturas semelhantes ao grafite, devido altas temperaturas para formação do carvão no gaseificador.

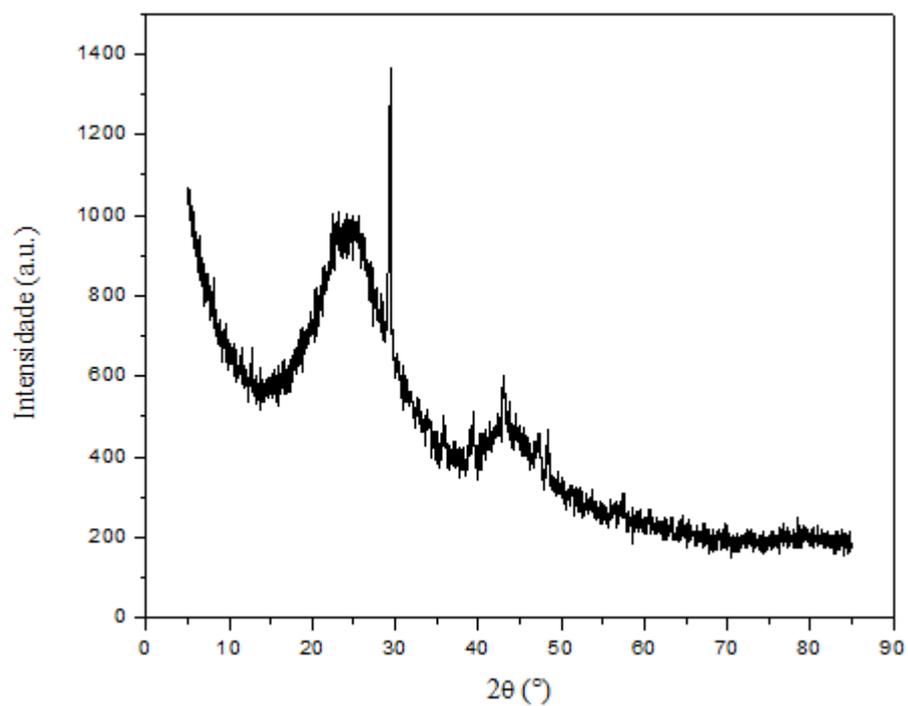
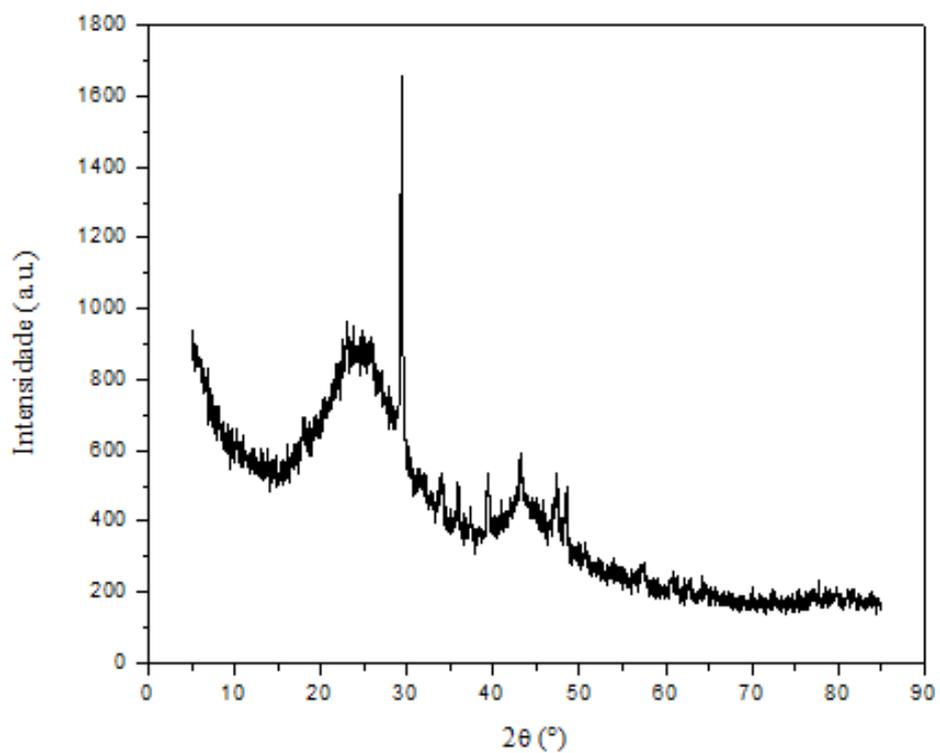
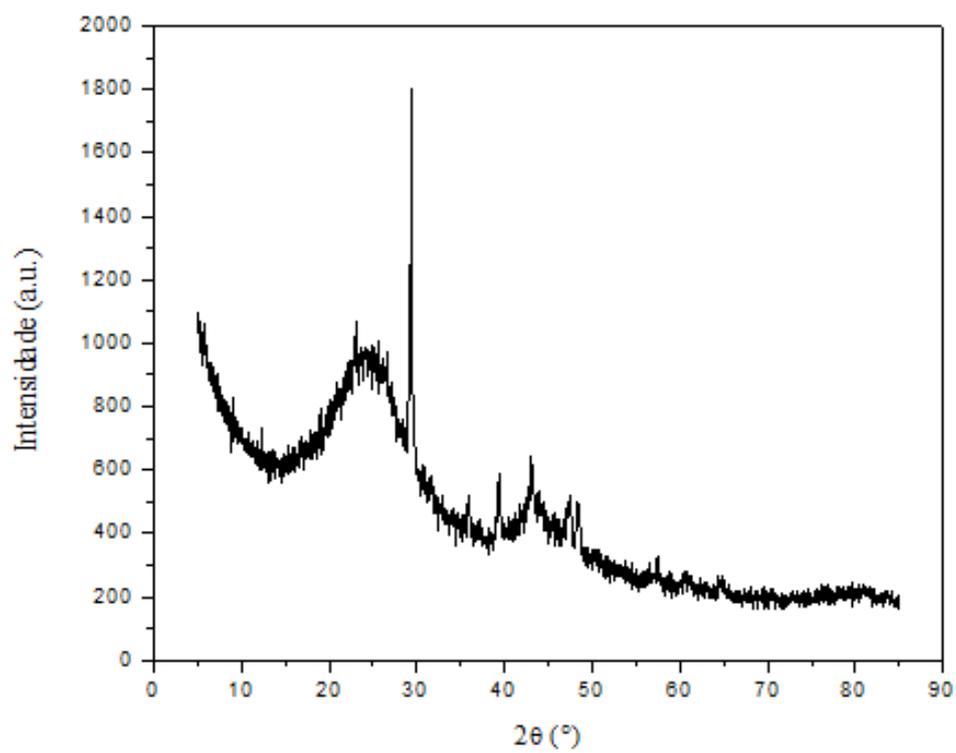
Figura 20– Difratoformas de Raios-X para as amostras de *carvão Verde*Figura 21– Difratoformas de Raios-X para as amostras de *carvão Azul*

Figura 22– Difratoformas de Raios-X para as amostras de **Carvão Vermelho**

4.2.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros de FT-IR são apresentados nas Figuras (Figura 23, Figura 24 e Figura 25), onde se observa que as amostras de carvão vegetal apresentam pico em torno de 3500 cm^{-1} , característica da vibração de estiramento de hidroxila associada ao O-H nas estruturas fenólicas e alifáticas de celulose, hemicelulose e lignina. Isso também pode estar associado a moléculas de água que não foram completamente removidas durante o processo de carbonização (AHMADA et al., 2020).

Picos de menor intensidade localizados em 2900 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} também são observados, sendo atribuídos às vibrações C-H, correspondentes a grupos alifáticos (AICHOOR et al., 2019). Bandas localizadas perto de 1600 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de alongamento de carbonila CO, ou alongamento do anel aromático (CC), e o íon carboxilato $\text{C}=\text{O}$, respectivamente (PESSOA et al., 2019; BENZERKI et al., 2018). O pico em torno de 1000 cm^{-1} é indicativo do grupo C-O nos grupos carboxílico, éter e alcoólico (AICHOOR et al., 2019). No geral, esses resultados sugerem que os grupos funcionais presentes na superfície adsorvente são evidências da estrutura lignocelulósica da madeira (DO NASCIMENTO et al., 2021).

Figura 23- Espectro FTIR para a amostra de carvão vermelho.

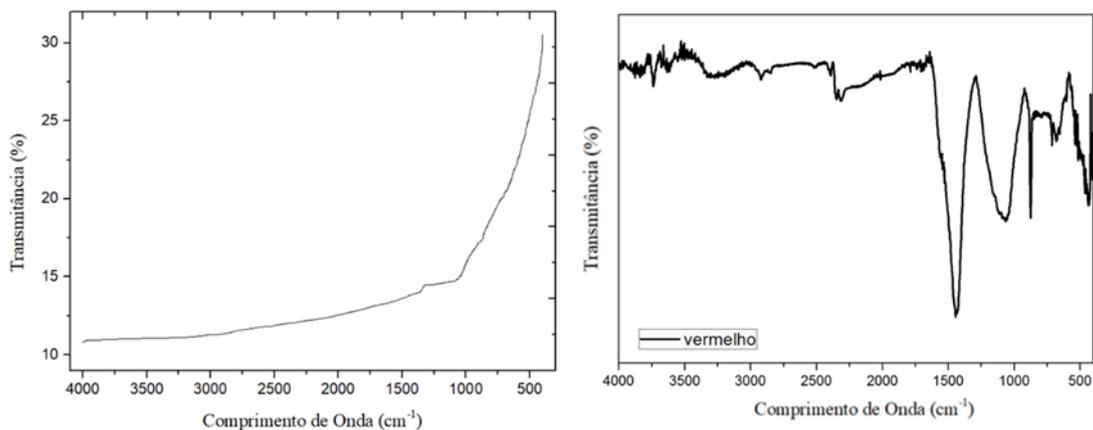


Figura 24- Espectro FTIR para a amostra de carvão Azul.

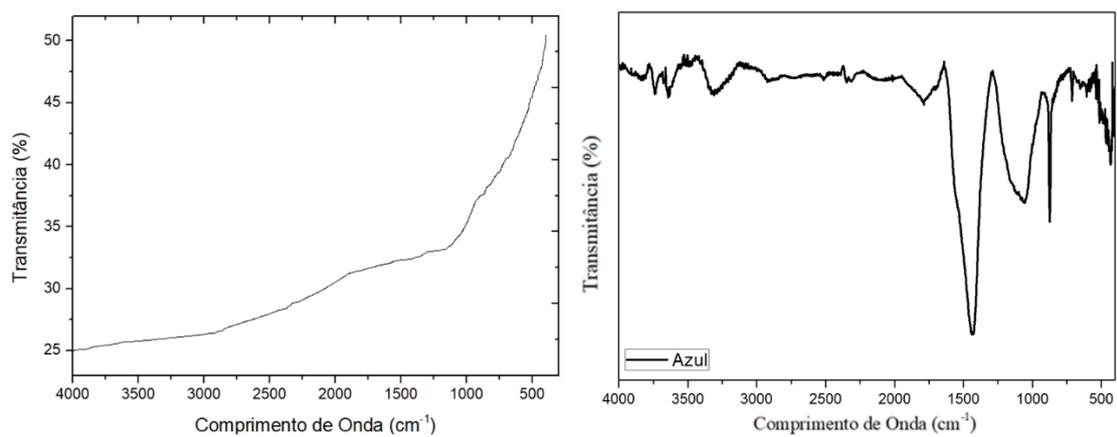
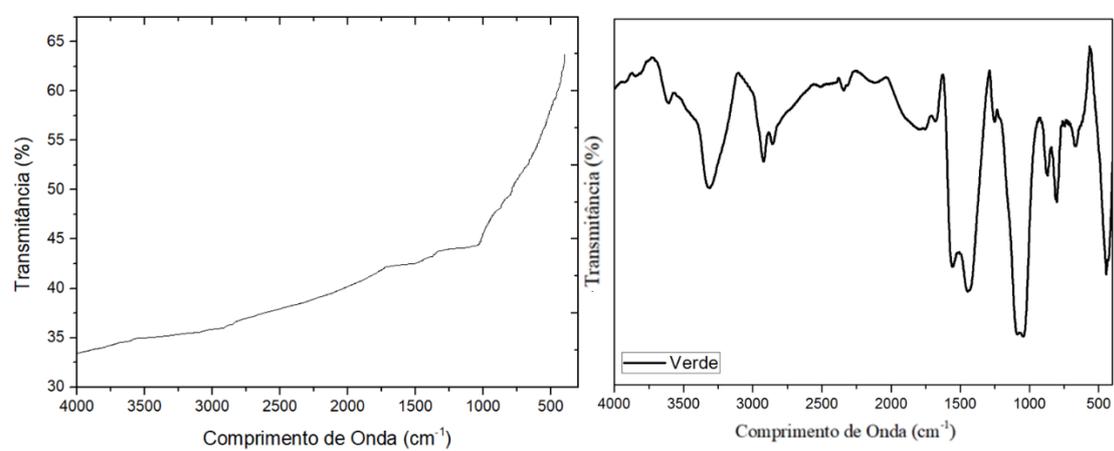


Figura 25- Espectro FTIR para a amostra de carvão verde.



4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias MEV dos carvões estão representadas nas Figuras 26, 27 e 28. A partir das imagens, foi possível confirmar a formação de estrutura porosa no material com a presença de poros visíveis na superfície do adsorvente. A presença de cavidades com tamanhos homogêneos pode ser observada em ambas as amostras.

Kelm et al. (2019) afirmam que os poros, que provavelmente se desenvolveram durante o processo de gaseificação dos resíduos de madeira, aumentaram a área superficial e o volume dos poros, aumentando assim a capacidade de adsorção do adsorvente, conforme verificado no presente trabalho. Porém, comparando as Figura 26, Figura 27 e a Figura 28, em relação aos carvões verde, vermelho e azul respectivamente, é possível observar um maior número de poros na superfície do carvão Azul, pode-se verificar também uma maior quantidade de cinzas nas entras dos poros, que provavelmente dificultou o seu uso nas análises com azul de metileno e efluente real.

Figura 26 - Micrografias MEV para carvão Verde com ampliações de 2.000x e 10.000x.

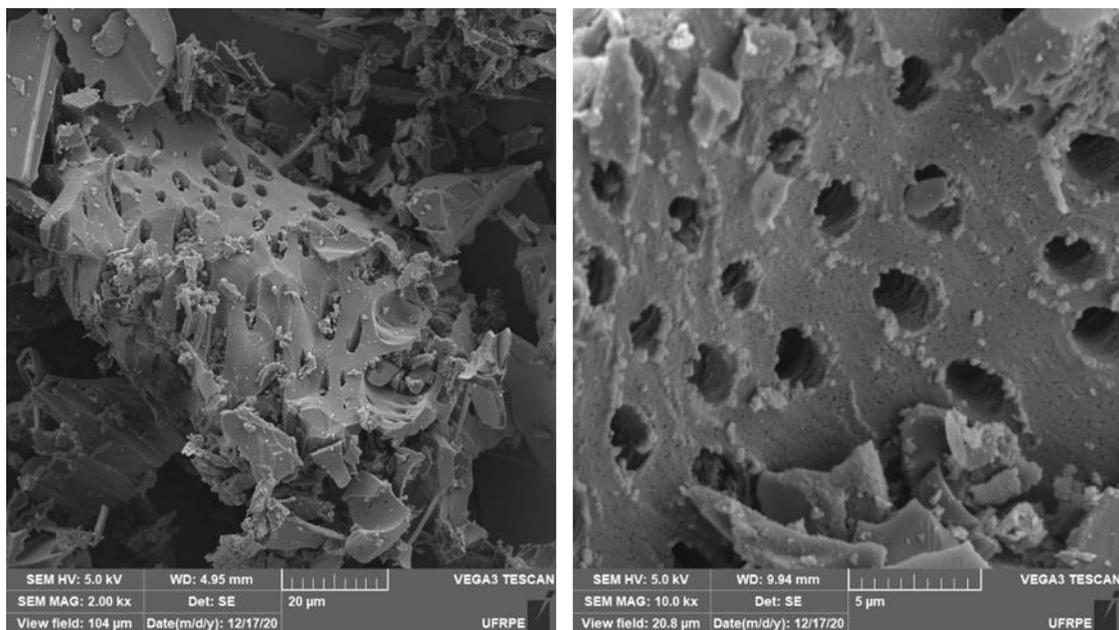


Figura 27 - Micrografias MEV para carvão Vermelho com ampliações de 2.000x e 10.000 x.

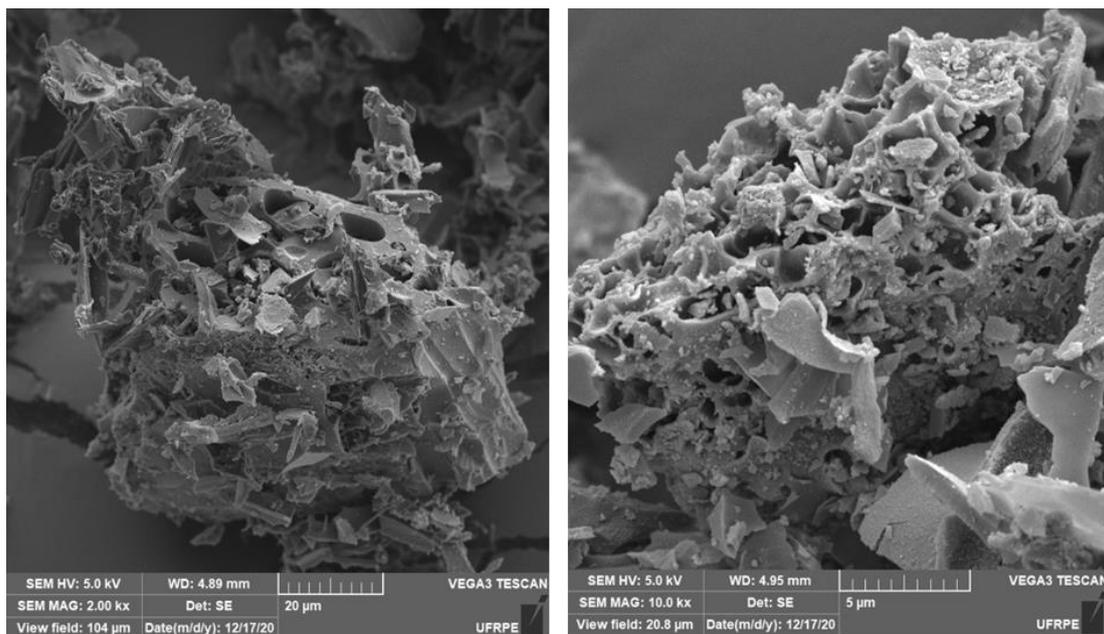
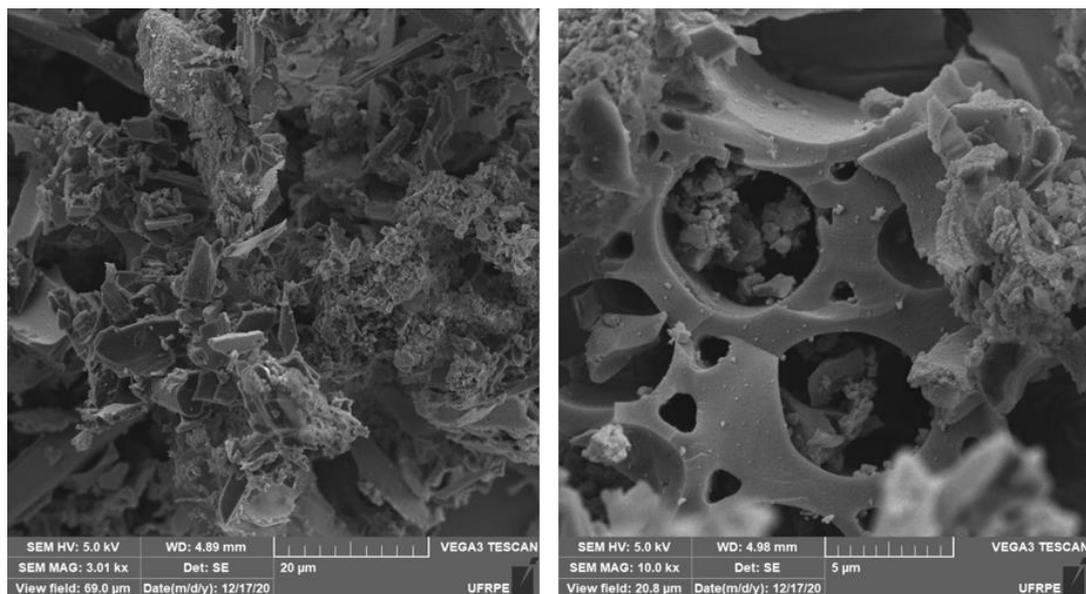


Figura 28 - Micrografias MEV para carvão Azul com ampliações de 2.000x e 10.000 x.



4.2.5 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica avaliou a estabilidade térmica das amostras de carvão. Além de alterar as propriedades superficiais do material, o processo de gaseificação também pode modificar sua estrutura. A estabilidade térmica das amostras foi caracterizada por análise termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica derivada (DTG), conforme exibido na Figura 29, Figura 30 e Figura 31.

Figura 29- Curvas de TGA e DTG para a amostra do carvão Verde

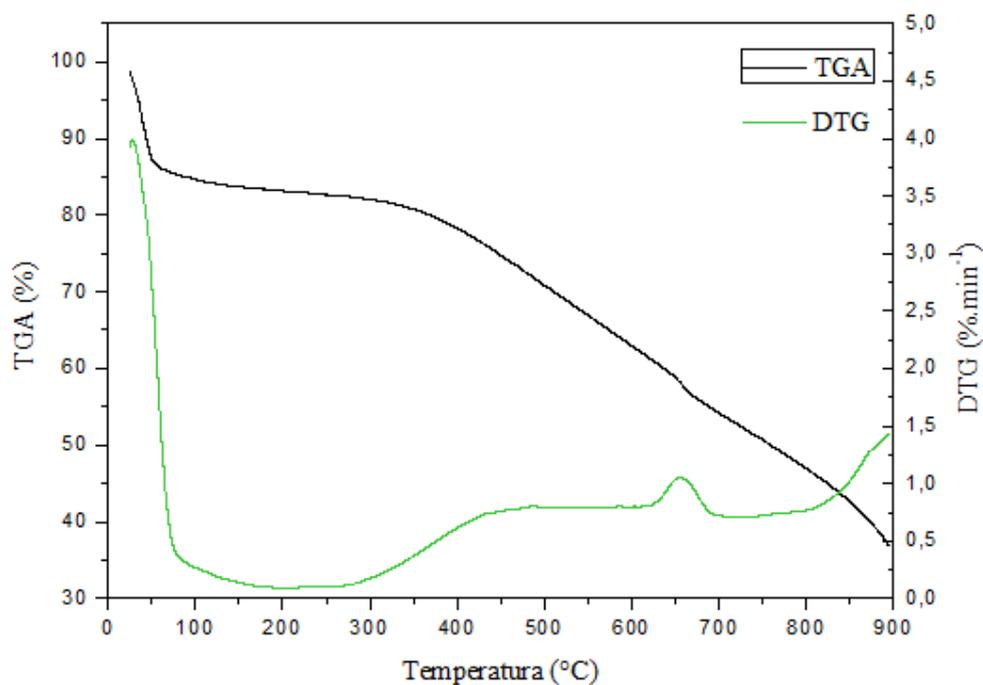


Figura 30- Curvas de TGA e DTG para a amostra do carvão Vermelho

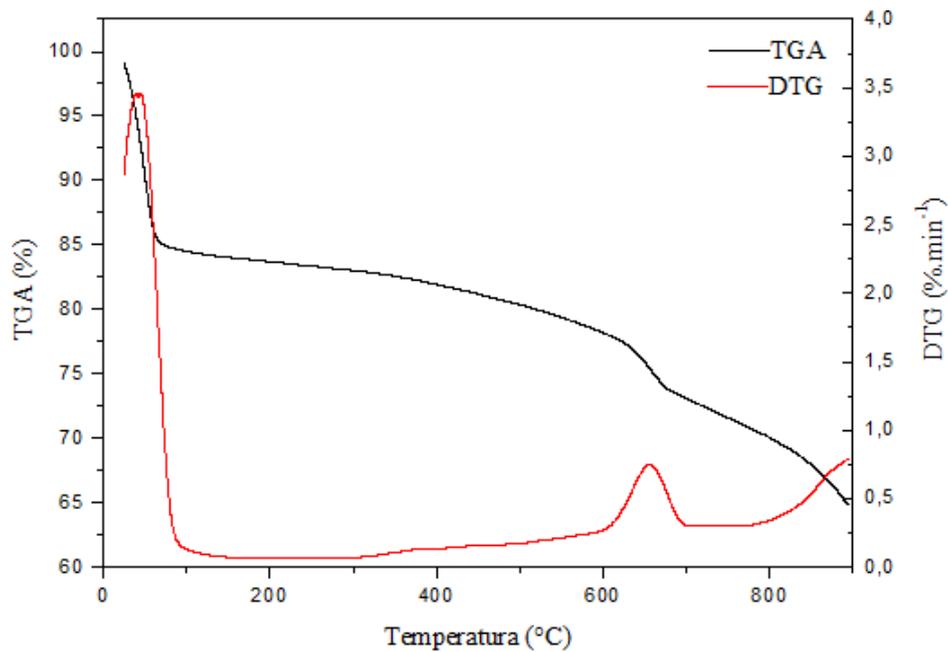
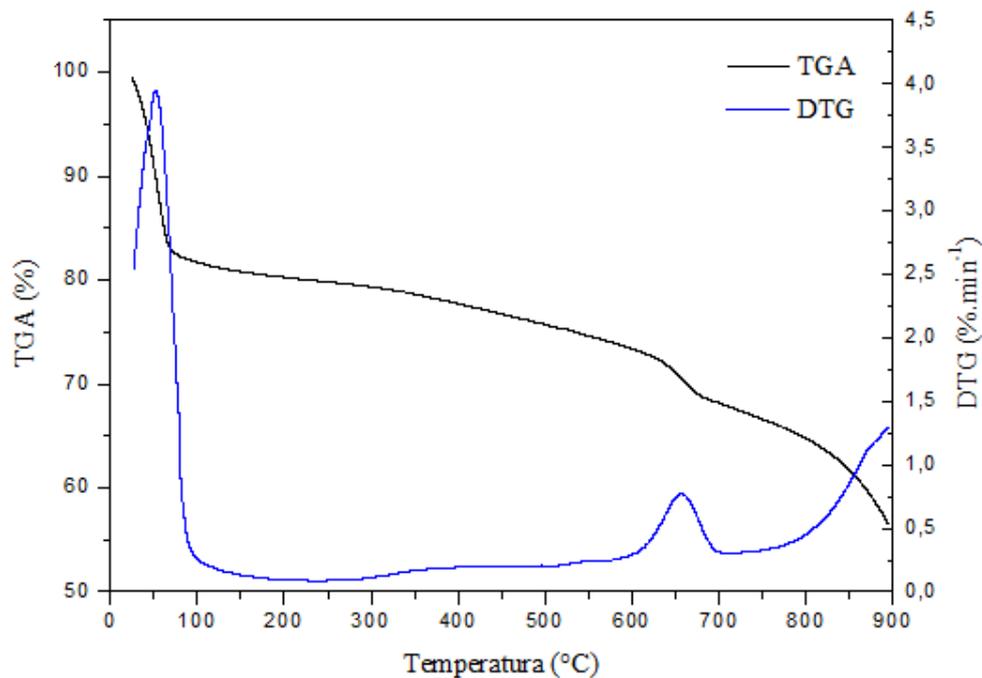


Figura 31- Curvas de TGA e DTG para a amostra do carvão Azul



A análise térmica é amplamente utilizada para investigar o comportamento da pirólise de biomassa (Haiyan et al., 2017). De acordo com as curvas, o carvão Azul apresenta um perfil de temperatura mais estável do que os carvões Verde e Vermelho. Como pode ser visto nas Figura 29 a 31, para todas as amostras, a primeira perda de peso ocorre a 100 °C e é atribuída à água adsorvida.

Para a amostra de carvão Verde, a segunda perda de peso é observada a partir de 300 °C, estando relacionada à decomposição de todos os grupos funcionais na superfície do carvão, seguida da produção de componentes voláteis como CO₂, CO, CH₄, H₂O e H₂. Esse aspecto não foi observado nas amostras dos carvões Vermelho e Azul, indicando que esses compostos foram parcialmente carbonizados durante a gaseificação, como o gaseificador que fornece os carvões vermelho e azul é o gaseificador B isso pode justificar a ocorrência do pico no carvão Verde do Gaseificador A.

Porém, o pico associado a T = 650 °C pode ser observado nas curvas de todas as amostras. Isso é atribuído à decomposição de grupos fenólicos, enquanto o pico após 800°C pode ser devido à decomposição do carbono estrutural, com ruptura das ligações CH (Kelm et al., 2019; Pessoa et al., 2019; Danish et al., 2018).

De acordo com Danich et al. (2018) qualquer perda de peso abaixo de 400 °C é considerada devido a moléculas de CO₂ ou algumas moléculas instáveis maiores. Verificou-se que a temperatura de decomposição era de 680 °C, à qual desapareceram aproximadamente 10% em peso do material. A essa temperatura, pode-se esperar que as moléculas de CO deixem de prevalecer no carvão. Além disso, a curva TGA mostrou que até 800 °C, apenas 37% do peso do carvão foi perdido, enquanto 67% do peso permaneceram intactos.

4.2.6 Determinação do pH do ponto de carga zero

As relações entre o ΔpH (Variação de pH) e o pH inicial das amostras é ilustrada nas Figuras (Figura 32, Figura 33 e Figura 34). O pH_{PCZ} indica o valor de pH no qual a carga da superfície do material corresponde a zero (o número de cargas negativas é equivalente ao número de cargas positivas) (DO NASCIMENTO et al., 2021). Assim, de acordo com o gráfico, os valores de pH onde os materiais possuem carga zero em suas superfícies são 7,90 para a amostra de carvão verde e 6,70 para a amostra do carvão vermelho e 7,03 para a amostra do carvão Azul. Esta é uma característica de adsorventes obtidos em altas temperaturas ($> 800\text{ }^\circ\text{C}$).

Figura 32- pH_{PCZ} para carvão Verde

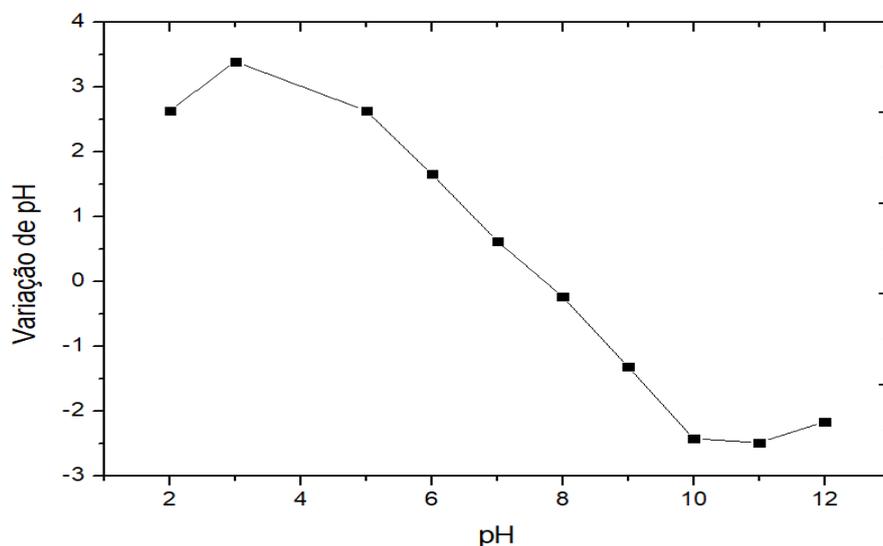
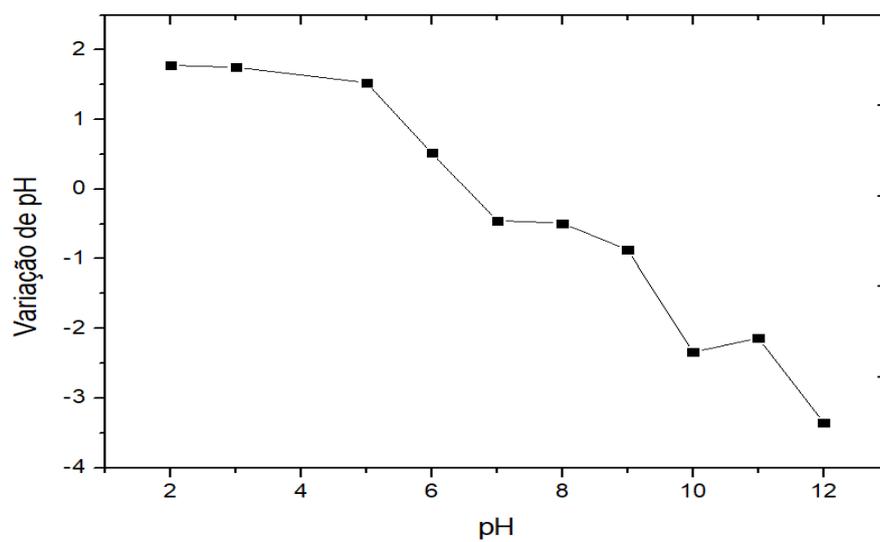
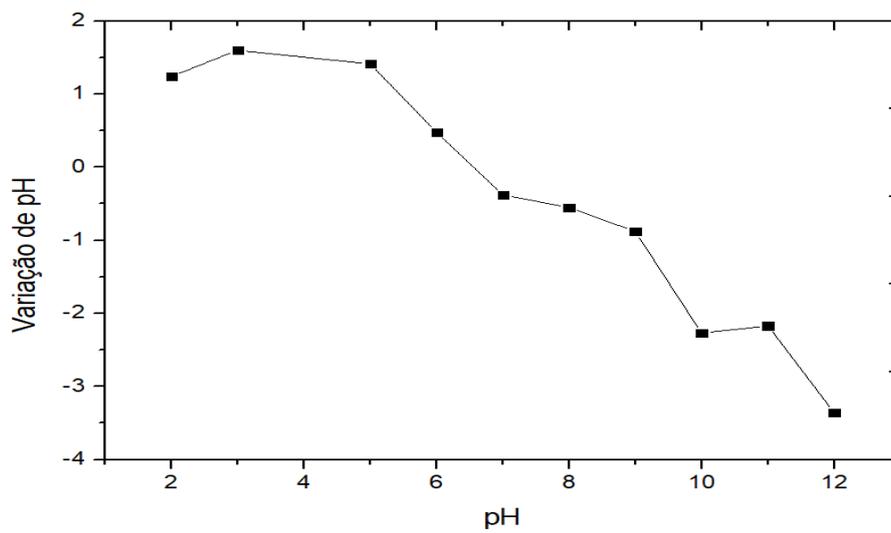
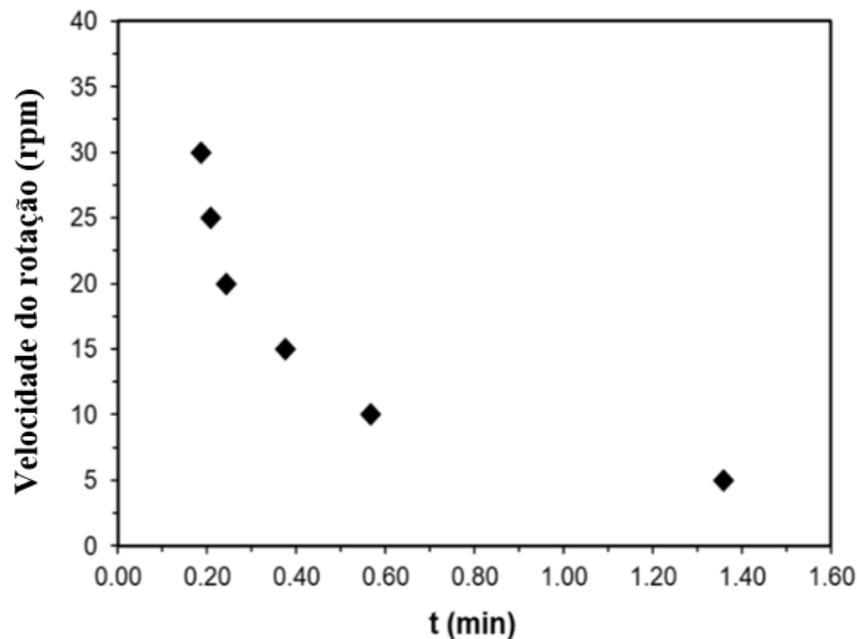


Figura 33- pH_{PCZ} para carvão VermelhoFigura 34- pH_{PCZ} para carvão Azul

4.2 ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS NA PLANTA PILOTO

O gráfico que quantifica a rotação do motor com o tempo que leva para bombear 1 L de água está representado na Figura 35. A rotação do motor que apresenta a melhor relação tempo / rotação é de 10 rpm, uma vez que o pistão da bomba é tão pequeno quanto possível, assim haverá pouca interferência com o adsorvente dentro do leito fixo. Este resultado é decisivo para a escolha da velocidade de trabalho do motor, pois não há variações significativas de pressão na saída da bomba.

Figura 35- Velocidade de rotação vs. tempo para bombear 1 litro de água.



4.2.1 Testes de picnometria

A partir do resultado dos testes de picnometria, o valor estimado para a densidade do adsorvente foi $\rho_p = 1,375 \text{ g.cm}^{-3}$, e para o leito compactado (bulk) foi $\rho_b = 0,361 \text{ g.cm}^{-3}$. As equações 1 e 2 foram utilizadas para estimar o valor da porosidade do leito $\epsilon_b = 0,74$, bem como a velocidade linear $v = 11,98 \text{ m.h}^{-1}$. Esses parâmetros são importantes para modelar as curvas de descoberta.

4.3 ADSORÇÃO EM ESCALA PILOTO DE AZUL DE METILENO

As curvas de avanço para adsorção azul metileno usando os carvões obtidos do gaseificador são exibidas na Figura 36. Observe que devido ao longo tempo experimental e coleta manual das amostras ao longo do tempo, não foi viável prosseguir com os testes por mais de 19 horas consecutivas no laboratório.

A partir desta etapa do trabalho o Carvão Azul não se estabilizou estruturalmente para adsorção de azul de metileno. Todos os testes foram conduzidos para este Carvão, mas diferentemente do Carvão Verde e do Carvão Vermelho o carvão Azul se fragmentava e liberava resíduos na planta piloto. Assim todos resultados futuros são conduzidos para o Carvão Verde e Carvão Vermelho.

A quantidade de cinzas encontradas no carvão Azul sempre foi muito maior que dos outros carvões, e a dificuldade de homogeneizar o tamanho do Carvão Azul devido este ter dureza maior que os outros carvões, essas questões influenciam diretamente na manutenção do reator, pois pode existir mais caminhos preferenciais dentro do leito devido as cinzas e a fragmentação do mesmo pela hidrodinâmica do leito.

Com a análise do gráfico é possível estimar os valores dos tempos de ruptura e dos tempos de exaustão: $t_{BR} = 13,87$ h e $t_{EX} = 20,67$ h para o carvão Verde; e $t_{BR} = 17,06$ h e $t_{EX} > 20,42$ h para carvão Vermelho. Na verdade, em relação à curva de ruptura para carvão Verde, os efeitos de dispersão parecem ser mais pronunciados, em comparação com carvão Vermelho. Os efeitos de dispersão podem ser atribuídos a vários fatores, incluindo o empacotamento ineficiente da coluna e a distribuição do fluido ao longo do leito (DELGADO, 2006). Isso pode ter influenciado um tempo de descoberta posterior para um sistema e uma quebra anterior para o outro.

Os maiores valores de t_{BR} encontrados em ambos os casos podem estar relacionados à altura do leito (100 cm), que neste caso foi consideravelmente superior ao relatado em trabalhos anteriores realizados em escala de bancada. O aumento da altura do leito resulta em um aumento do valor de t_{BR} , devido à maior quantidade de sítios de adsorção disponíveis. Isso leva a uma extensão do ponto de ruptura e também ao tempo de exaustão. Além disso, a dispersão axial pode ser mais considerável e dominante sobre a transferência de massa de soluto durante a adsorção em leito fixo quando são utilizadas

alturas de leito mais curtas, em comparação com leitos mais longos (BENZEKRI et al., 2018).

Benzekri e colaboradores (2018), que aplicaram carvão ativado granular de caroços de azeitona para a remoção do corante azul metileno em uma coluna de leito fixo, relataram que o tempo de penetração variou muito com a altura do leito. O tempo de penetração foi de 35 min para 285 min, quando a altura do leito aumentou de 2 para 4 cm.

O tempo necessário para C_t/C_0 atingir 0,50 foi estimado experimentalmente, e os valores observados foram muito próximos entre si, sendo 19,51 h e 19,19 h para as amostras Verde e Vermelho, respectivamente. Esses valores também foram bastante próximos aos tempos estequiométricos, estimados para carvão Verde $\tau = 19,01$ h, e carvão Vermelho $\tau = 18,92$ h, calculados integrando numericamente as áreas acima das curvas de rompimento. Além disso, foi possível calcular a capacidade de adsorção experimental no equilíbrio, onde q_{eq} foi de $33,80 \text{ mg.g}^{-1}$ e $33,64 \text{ mg.g}^{-1}$ para as amostras Verde e Vermelho, respectivamente. O volume total das soluções azul metileno tratadas foi superior a 127 L em ambos os casos, e a eficiência geral da coluna para remoção de azul metileno (% R) foi 91,97% (carvão Verde) e 92,65% (carvão Vermelho).

A modelagem das curvas de ruptura também é apresentada na Figura 36, e os dados são apresentados na Tabela 4. A partir da tabela, observa-se que todos os modelos se ajustam aos dados experimentais com coeficientes de determinação ajustados (R^2) acima de 0,95. No gráfico, visualmente, no entanto, os dados parecem se ajustar melhor ao modelo de Adams-Bohart, especialmente para carvão Verde. Para ambos os adsorventes avaliados, os dados experimentais se ajustam ao modelo de Adams-Bohart com um R^2 ajustado = 0,98. Este modelo assume que a taxa de adsorção é proporcional à concentração de espécies adsorventes, bem como a capacidade residual do adsorvente, geralmente capaz de descrever a parte inicial da curva de ruptura, como foi verdade no presente trabalho (SHANMUGAM et al., 2016).

Figura 36- Curva de ruptura para adsorção Azul de metileno usando as amostras de carvão produzidas no gaseificador (Condições experimentais: $C_0 = 100 \text{ mg. L}^{-1}$, altura do leito = 100 cm, taxa de fluxo constante de $6,25 \text{ Lh}^{-1}$, e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

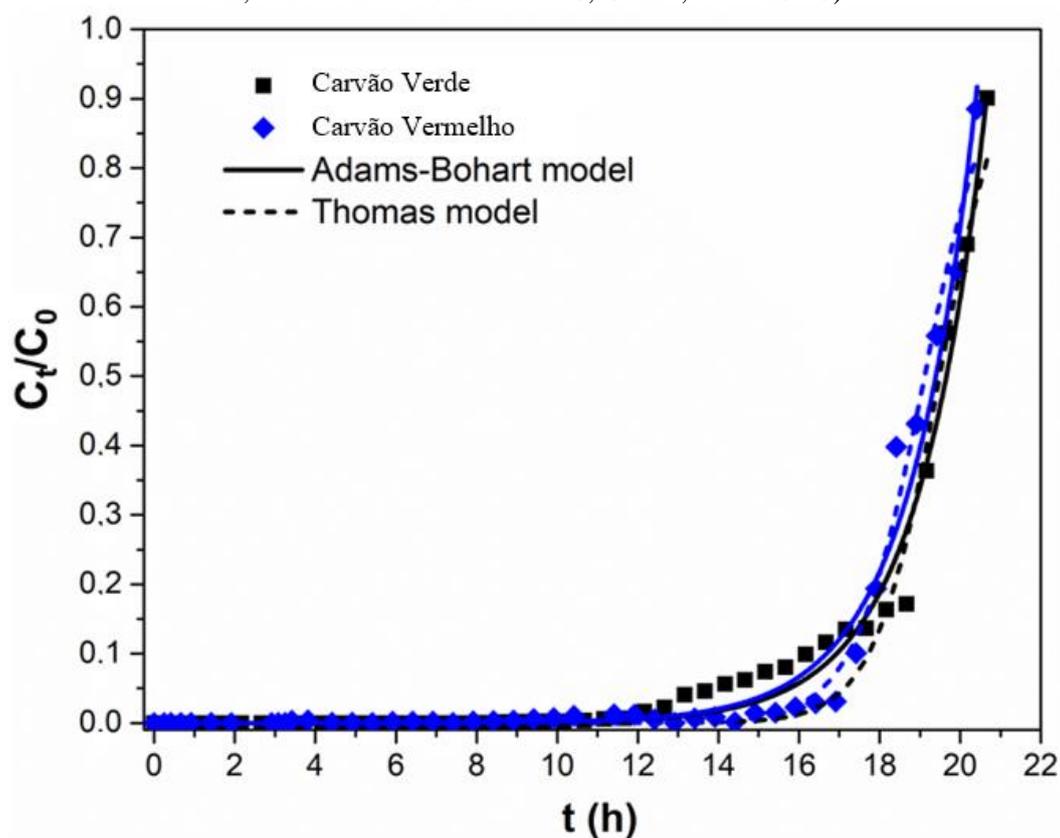


Tabela 4 - Parâmetros de modelagem das curvas inovadoras para amostras de Carvão.

Modelos	Parametros	Carvão Verde		Carvão Vermelho	
		Valores estimados	Erro padrão	Valores estimados	Erro padrão
Thomas model	$k_{TH} (\text{L.mg}^{-1}.\text{h}^{-1})$	$1,24 \cdot 10^{-2}$	$9,64 \cdot 10^{-4}$	$1,16 \cdot 10^{-2}$	$4,94 \cdot 10^{-4}$
	$q_{TH} (\text{mg.g}^{-1})$	34,80	$1,12 \cdot 10^{-1}$	34,14	$6,64 \cdot 10^{-2}$
	Ajustado R^2	0,96	-	0,99	-
	Reduzido χ^2	$1,52 \cdot 10^{-3}$	-	$4,96 \cdot 10^{-4}$	-
Adams-Bohart model	$k_{AB} (\text{L.mg}^{-1}.\text{h}^{-1})$	$5,91 \cdot 10^{-3}$	$2,30 \cdot 10^{-4}$	$5,94 \cdot 10^{-3}$	$2,71 \cdot 10^{-4}$
	$N_0 (\text{g.L}^{-1})$	24,96	$5,48 \cdot 10^{-2}$	24,64	$6,32 \cdot 10^{-2}$
	Ajustado R^2	0,98	-	0,98	-
	Reduzido χ^2	$6,74 \cdot 10^{-4}$	-	$9,37 \cdot 10^{-4}$	-

Por outro lado, o modelo de Thomas, que é um dos modelos empíricos mais utilizados, assume que não existem limitações de difusão externas ou internas. Este modelo simplificado considera vazão constante, ignorando as resistências ao fluido-filme e à transferência de massa intrapartícula, com a taxa de adsorção controlada apenas pela interação superficial entre o adsorbato e o adsorvente (SHANMUGAM et al., 2016).

Apesar das limitações, a curva de ruptura do carvão Vermelho se ajustou muito bem ao modelo de Thomas (R^2 ajustado = 0,99); em relação ao carvão Verde, os dados foram descritos de forma mais modesta por este modelo (R^2 ajustado = 0,96). As capacidades de adsorção previstas no modelo Thomas, $q_{TH} = 34,80 \text{ mg. g}^{-1}$ amostra Verde, $q_{TH} = 34,14 \text{ mg. g}^{-1}$ amostra Vermelho, estavam muito próximas dos valores experimentais.

Os resultados para as amostras de adsorvente investigadas indicam uma forte similaridade no potencial adsorptivo dos dois carvões na coluna de leito fixo. Portanto, optou-se por continuar os testes com efluente industrial utilizando apenas carvão Verde, uma vez que esta amostra foi obtida em grandes quantidades no gaseificador maior, tornando esta matéria-prima mais disponível.

Alguns parâmetros de capacidade de adsorção (do modelo Thomas) do corante azul de metileno, utilizando as amostras de carvão obtidas da gaseificação de resíduos de madeira, são comparados com dados de trabalhos anteriores na Tabela 5. A partir dos valores de q_{TH} exibidos, verifica-se que as amostras de carvão vegetal possuem capacidades adsorptivas maiores do que alguns dos adsorventes apresentados (AICHOUR et al., 2019; DAWOOD et al., 2018; MAKRIGIANNI et al., 2017), e menores do que outros (DOTTO et al., 2015; SILVA et al., 2020). Esses valores intermediários de q_{TH} em relação aos outros adsorventes, entretanto, ainda se mostraram bastante satisfatórios, uma vez que o carvão vegetal é um adsorvente obtido de um resíduo que, de outra forma, seria descartado no meio ambiente, ao invés de ser reutilizado.

Tabela 5 -Capacidades de adsorção de AM nas amostras de carvão em comparação com trabalhos anteriores usando diferentes adsorventes.

Adsorvente	m (g)	Altura da cama (cm)	C _{0 MB} (mg.L ⁻¹)	Q _{MB} (L.h ⁻¹)	q _{TH} (mg.g ⁻¹)	Referência
Fibras de carbono ativadas de pseudo-caule de bananeira	0,03	8,0	15	0,21	360,20	Silva et al. (2020)
Cascas cítricas não modificadas encapsuladas com alginato de cálcio	4,00	3,5	100	0,60	9,36	Aichour et al. (2019)
Quitina modificada de superfície ultrassônica suportada na areia	5,0 g USM-quitina, 180,0g areia	25	50	0,60	45,90	Dotto et al. (2015)
Carvão de pneu pirolítico tratado com ácido	300,00	15	40	6,0	3,82	Makrigianni et al. (2017)
Duas camadas separadas de caulim e biochar à base de pinha	Biocarvão pinha e caulino a Razão 1: 1 vol.	5,0	100	0,90	17,86	Dawood et al. (2018)
Carvão Verde	350,0	100	100	6,25	34,80	<i>Este trabalho</i>
Carvão Vermelho	350,0	100	100	6,25	34,14	<i>Este trabalho</i>

4.4 TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS INDUSTRIAIS NA PLANTA-PILOTO

As características das águas residuais têxteis brutas coletadas de uma lavanderia industrial foram medidas, com os resultados apresentados na Tabela 6. Dados semelhantes foram observados por De Araújo e colaboradores (2020) para águas residuais brutas de uma fábrica têxtil. Em seu estudo, os autores relataram 485,0 Hazen para cor aparente, 227,0 NTU para turbidez e 715,4 mg O₂.L⁻¹ para a demanda química de oxigênio.

Tabela 6 - Caracterização de águas residuais têxteis brutas

Parametros	Valores
pH	8,08
Cor (Hazen)	440,0
Turbidez (NTU)	286,0
Condutividade (mS.cm ⁻¹)	8,9
DQO (mg O ₂ .L ⁻¹)	898,13

A Tabela 7 mostra os dados relativos ao controle do processo. Após 240 min, o aumento da pressão na saída da bomba era de 0,9 bar ($\Delta P = 0,45$ bar) e a quantidade de líquido que passava pela coluna havia caído para quase zero. Assim, este ponto foi considerado o final do experimento, pois a coluna de adsorção estava entupida, o que pode ter ocorrido devido à presença de materiais não dissolvidos no efluente. Em relação ao pH e condutividade, entre 120 e 240 min um aumento na cor do efluente tratado foi visível a olho nu. Depois disso, a condutividade e o pH permaneceram constantes.

Tabela 7 - Parâmetros para controlar o tratamento de efluentes têxteis reais na unidade piloto.

Tempo (min)	pH	Condutividade (mS.cm⁻¹)	ΔP (bar)
0	10	10,84	0,2
5	9,4	5,04	0,2
10	9,3	7,24	0,2
15	9,25	8,56	0,2
20	9,29	8,81	0,2
25	9,31	8,79	0,22
30	9,28	8,87	0,23
40	9,27	8,93	0,23
50	9,2	9,01	0,23
60	8,75	9,08	0,33
80	8,65	9,09	0,34
90	8,4	9,11	0,35
120	8,25	9,12	0,35
150	8,25	9,15	0,4
180	8,25	9,14	0,42
210	8,25	9,15	0,4
240	8,25	9,2	0,45

Portanto, o controle desses parâmetros é importante, para se ter uma ideia do desempenho do sistema, garantindo seu bom funcionamento, além de auxiliar na tomada de decisão sobre o momento correto de redirecionar a alimentação para a outra coluna,

enquanto a coluna utilizada for reembalada ou é levado para regeneração. Em geral, quando o pH e a pressão são constantes, observa-se que o sistema está saturando e a quantidade de líquido que passa pela coluna diminui para quase zero. Ao final do processo, o volume de efluente têxtil tratado na unidade piloto de adsorção foi de 25 L.

Na Figura 37 estão representadas as curvas de rompimento, consideradas como respostas a evolução da DQO ao longo do tempo (Figura 37a); as áreas correspondentes aos espectros de absorção das amostras na região UV-visível (Figura 37b) podem ser vistas. Os espectros obtidos pela varredura das amostras de efluentes coletadas no final do tratamento são mostrados na Figura 38. Assim, observa-se que o aumento da DQO_t / DQO_0 acompanha o aumento das áreas dos espectros de absorção (A_t / A_0) ao longo do tempo. Considerando as duas respostas, os gráficos mostram que a saturação do leito permaneceu $\geq 70\%$, em média, entre 120 e 240 min. Portanto, a diminuição da eficiência do tratamento proposto é indicada pelo aumento da DQO e da cor, que se aproximam dos valores obtidos para o efluente industrial não tratado, como pode ser visto na Figura 38.

Figura 37- Curvas de ruptura para a evolução da remoção de DQO (a) e as áreas sob os espectros de absorção na região UV-visível (b) para as amostras ao longo do tempo;

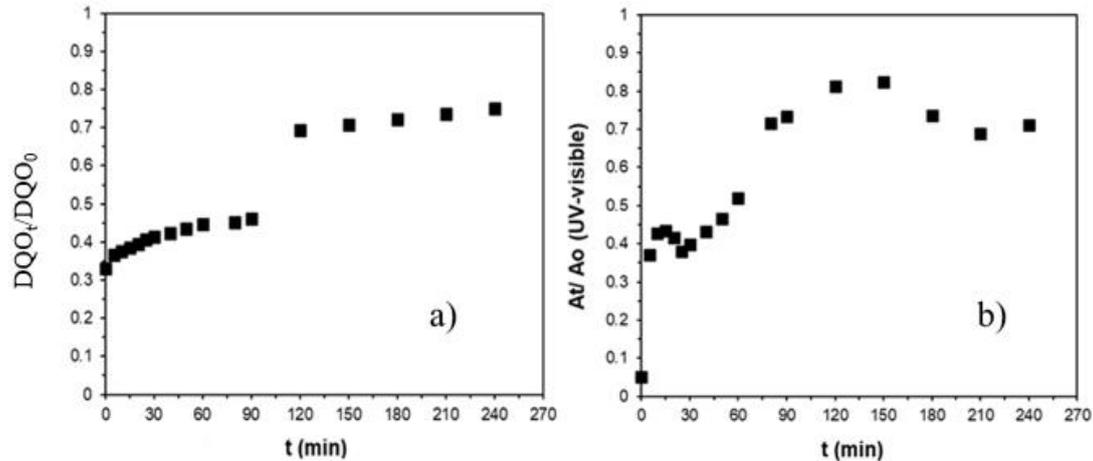
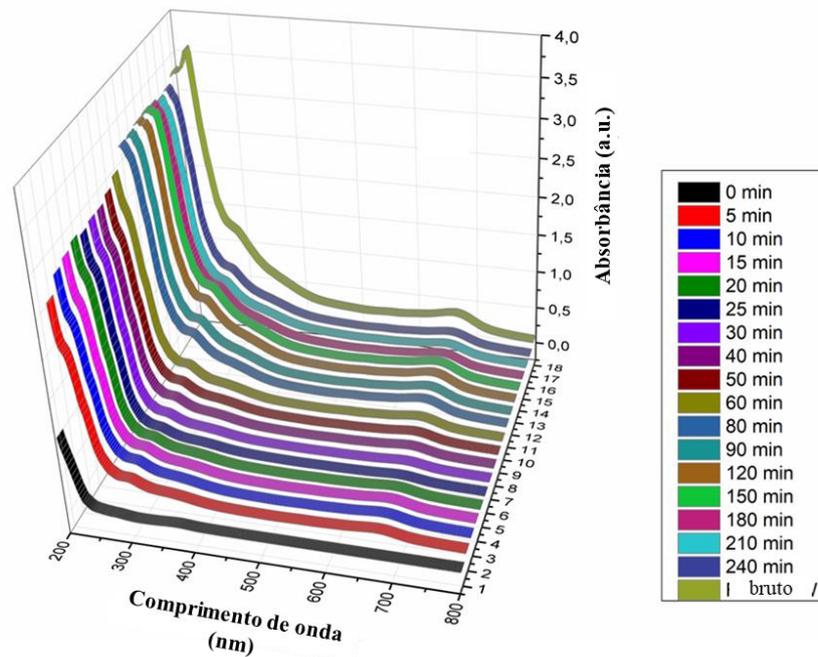
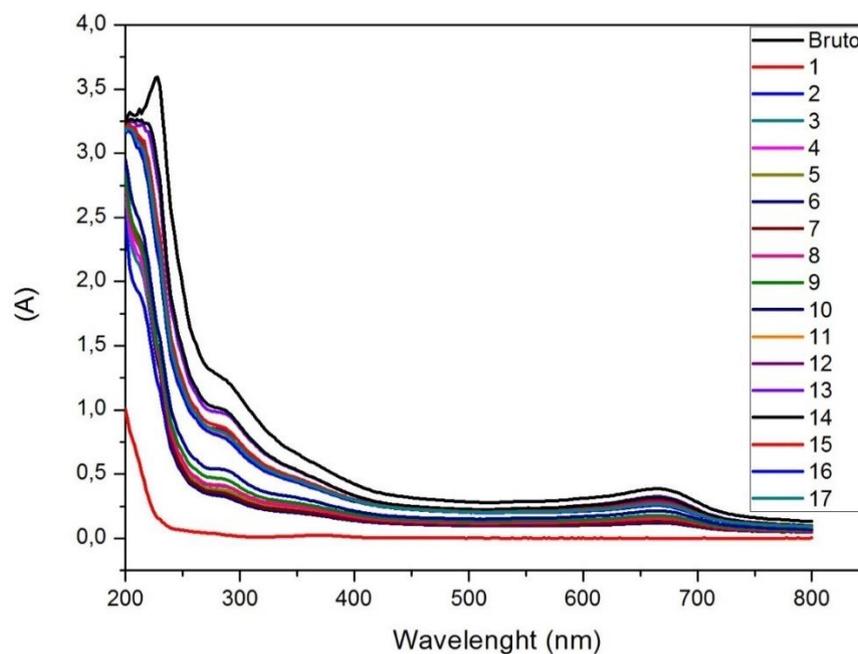


Figura 38- espectros de absorção das amostras de águas residuais na região UV-Visível 3 D.



Os mesmos resultados da Figura 39 abaixo são apresentados em visualização 2D onde é possível observar o tamanho das áreas de cada ponto observado, onde fica evidenciado o decaimento da remoção ao longo do tempo.

Figura 39- espectros de absorção das amostras de águas residuais na região UV-Visível - 2D



Os gráficos nas Figura. 37 a e b, mostram que o nível de saturação do leito estava acima de 30% nos primeiros 5 min do experimento. Em ambos os gráficos, também é observada a formação de "degraus" nas curvas de ruptura. Além dos diferentes tipos de corantes, como o efluente têxtil possui grande quantidade de outros compostos orgânicos, há indícios de que alguns desses compostos incolores começaram a aparecer logo no início do tratamento, formando a primeira "etapa" nas curvas. Esses resultados também podem indicar que na primeira hora de experimento, os corantes foram removidos de forma mais eficiente. A partir daí a ocupação dos sítios ativos no carvão passa a ser visível com a formação do segundo "degrau" na curva de ruptura, até a completa saturação e exaustão do leito fixo posteriormente, com ou sem a formação de outros "degraus".

Os resultados obtidos para o efluente têxtil industrial com os resultados para a solução corante azul de metileno indicam que a saturação em leito fixo ocorreu muito mais rápido no teste com efluente real. Walker e Weatherley et al. (2020) relatam que essa redução na eficiência do leito fixo é comum em sistemas de adsorção de multi-solutos, sendo atribuída à ocorrência de adsorção competitiva. Além disso, conforme mencionado, o efluente industrial também contém alta carga de outras substâncias orgânicas (agentes dispersantes, lubrificantes, emulsificantes e outros), que podem atuar como agentes adsorvíveis incolores.

Neste caso, optou-se por não realizar com testes de regeneração e reaproveitamento do leito fixo, optando-se pelo reembalagem da coluna ao final do processo, devido à grande disponibilidade do material utilizado como adsorvente. Como visto, para um consumo de 45 kg.h^{-1} de resíduos de madeira, aproximadamente 32 kWh de energia são gerados no gaseificador, e 4,50 kg de carvão Verde são produzidos. Isso significa que a quantidade de carvão vegetal produzida neste processo por hora é suficiente para embalar 12 colunas de leito fixo na unidade de adsorção piloto. Isso representa outra vantagem do ponto de vista ambiental, pois envolve um subproduto industrial geralmente disponível, geralmente tratado como resíduo, para tratar uma grande quantidade de efluente industrial.

4.5 ANÁLISE E ESTIMATIVA DE CUSTOS

Os dados obtidos com base na pesquisa realizada para estimar o custo de análise, montagem e operação da planta de adsorção piloto são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Dados para a estimativa de custo da planta-piloto

Item	Nº Itens	Valor por item (USD)	Valor Total (USD)
Inversor Frequencia Weg Cfw 08	1	466,16	466,16
Bonfiglioli BN63C4 AC Motor	1	335,63	335,63
Manometro Class B	1	65,26	65,26
Peças de aço inoxidável	N/A	1095,00	1095,00
Mangueiras de silicone	2	9,33	18,66
Caixa de montagem	1	89,50	89,50
Bomba de deslocamento positivo	1	186,46	186,46
Carvão de gasificador	3	9,32	27,96
Montagem	1	745,85	745,85
pHmetro	1	312,00	312,00
Conductivivimetro	1	145,47	145,47
Multiparametro	1	2421,00	2421,00

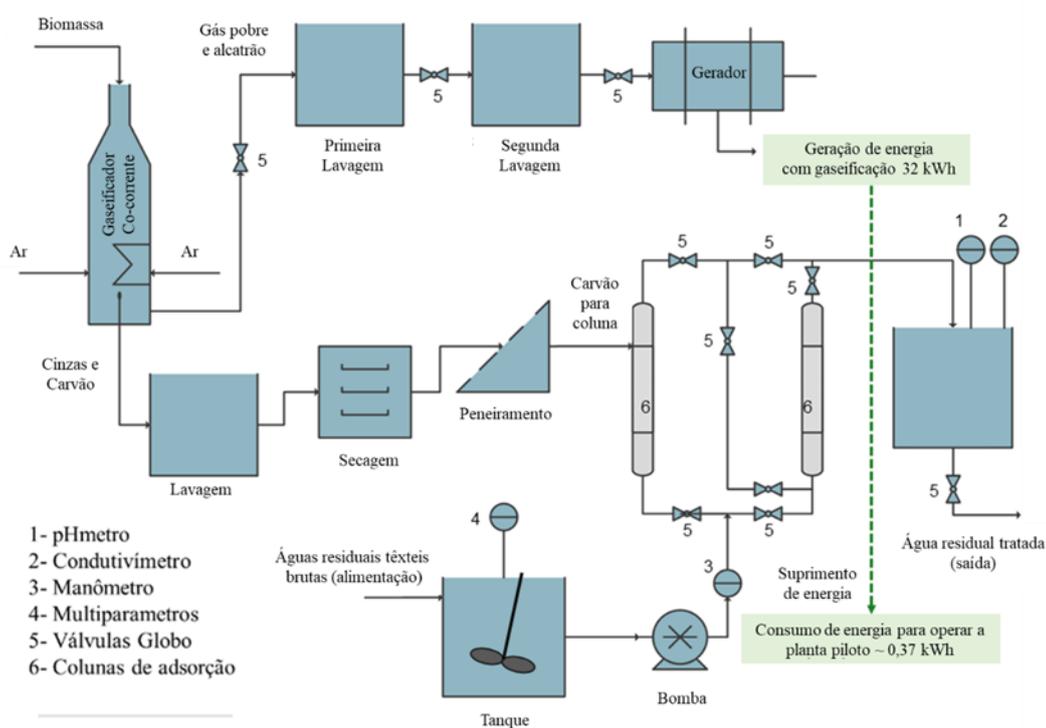
Dessa forma, o custo geral para o início da operação da planta-piloto é em média US\$ 5908,95, variando de acordo com a cotação atual do dólar norte-americano. A planta é construída em aço inoxidável e todo o sistema de bombeamento é baseado em produtos de uso industrial, tornando a planta piloto um simulador de pequena escala, que se aproxima do comportamento real de uma unidade industrial (ANCHIETA, 2015). As estimativas do custo da eletricidade para o funcionamento da central em regime contínuo, ao longo de um período de 24 h durante 365 dias, incluem: consumo do motor de 0,25 kWh; e consumo do Inversor 0,12 kWh. Assim, o consumo anual seria de aproximadamente 3300 kW. Considerando o valor médio do kWh em reais (BRL) sendo de R\$ 1,00, temos um valor aproximado de R\$ 3300,00, o que significa que um custo médio seria de US\$ 660,00 por ano.

A planta piloto de adsorção não apresenta custos de operação elevados, pois não requer para seu funcionamento contínuo temperaturas mais elevadas, nem catalisadores e reagentes caros para funcionar, o que aumenta consideravelmente os custos de operação

(XU et al., 2012). Na verdade, o adsorvente apresenta apenas custos de transporte e não de aquisição, uma vez que o adsorvente é um resíduo de um subproduto.

Além disso, o gasto do consumo de energia da usina também poderia ser suprido pela energia produzida pelo gaseificador, uma vez que gera cerca de 32 kWh de energia. Assim, em uma planta integrada, por exemplo, conforme ilustrado na Figura 40, a matéria-prima para adsorção e a energia para a planta piloto de adsorção operar podem ser ambas fornecidas pelo processo de gaseificação. Assim, os custos de operação da planta de tratamento de efluentes seriam ainda menores. Um processo integrado, conforme proposto, também contribuiria para a implantação do conceito de economia circular dentro do projeto, uma vez que seria um sistema sustentável no que se refere ao fornecimento de material e energia, minimização e reaproveitamento dos resíduos gerados como matéria-prima secundária (NECZAJ E GROSSER, 2018).

Figura 40- Fluxograma proposto para uma planta integrada com o gaseificador produzindo carvão e energia, e a planta piloto de adsorção tratando águas residuais industriais



No geral, a planta piloto se mostrou muito promissora tanto para testes com a solução de azul de metileno quanto para o tratamento de efluentes têxteis reais. Uma das grandes vantagens do processo estudado está no fato de que o adsorvente utilizado foi produzido de forma ecologicamente correta e sustentável, proveniente de resíduos gerados após a gaseificação de resíduos lenhosos (DO NASCIMENTO et al., 2021).

Além disso, o uso e operação contínua do modelo de planta piloto dá uma ideia de como o processo proposto poderia ser aplicado a uma unidade de tratamento de águas residuais de uma lavanderia têxtil em escala semi-industrial.

5 CONCLUSÃO

As análises de caracterização indicaram que os adsorventes eram essencialmente mesoporosos. Os difratogramas de raios-X deram uma ideia da estrutura amorfa das amostras de carvão, provavelmente similares às encontradas na celulose. Por meio da análise FT-IR, foi observada a presença de diferentes grupos funcionais; A análise de TGA mostrou seu comportamento durante o processo de degradação térmica.

O Carvão Azul não se mostrou viável para condução dos experimentos, mesmo apresentando alta área superficial BET, mas quando testado não se obteve resultado desejado.

A partir das curvas de ruptura para azul de metileno, os tempos de ruptura foram superiores a 13 h para ambas as amostras de carvão analisadas e as capacidades experimentais de adsorção foram de quase 34 mg. g⁻¹ para as 2 amostras. O que mostra o alto potencial para utilização em tratamento de efluentes.

A modelagem de dados experimentais se ajusta aos modelos de Thomas e Adams-Bohart com valores de R² ajustados $\geq 0,96$.

A unidade piloto mostrou-se bastante promissora e eficaz para a melhoria do processo de tratamento de efluentes têxteis, no que se refere à remoção de cor e parte da matéria orgânica, conforme verificado nos testes com efluente têxtil industrial. Com a análise dos gráficos a saturação do leito permaneceu $\geq 70\%$.

Do ponto de vista ambiental, o processo foi altamente vantajoso, pois utilizou um subproduto de grande disponibilidade, que normalmente é tratado como resíduo, para tratar uma grande quantidade de efluente industrial - 25 L em 4 h de tempo experimental.

Quando analisando o ponto de vista econômico foi verificado que o valor para fabricação e operação da planta piloto, em torno de US\$ 6000,00 e custo de operação em torno de US\$ 660,00 anuais, assim pode-se concluir que a planta piloto de adsorção não apresenta custos de operação elevados.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

No futuro, prevê-se a prática de mais testes no sistema piloto, com diferentes condições de operação, avaliando uma gama mais ampla de parâmetros de resposta. Assim, espera-se encontrar um ponto ótimo de operação, para uma maior eficiência na remoção de poluentes de efluentes têxteis reais.

Também existe a possibilidade do uso de um sistema de filtragem do efluente bruto, antes da entrada na coluna de absorção, pretendendo-se aumentar o tempo de tratamento da efluente e conseqüentemente maior quantidade de efluente tratado.

Teste de uma planta semelhante no local onde foi coletado os efluentes têxteis reais brutos, para possibilitar a integração da pesquisa com setores da sociedade.

Levantamento da patente junto ao Instituto nacional de propriedade industrial - INPI.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-SHAFY, Hussein I.; MANSOUR, Mona SM. Solid waste issue: Sources, composition, disposal, recycling, and valorization. **Egyptian journal of petroleum**, v. 27, n. 4, p. 1275-1290, 2018.
- Ahmad, A. A., Ahmad, M. A., Yahaya, N. K. E., Mohd Din, A. T., & Yaakub, A. R. W. Honeycomb-like porous-activated carbon derived from gasification waste for malachite green adsorption: equilibrium, kinetic, thermodynamic and fixed-bed column analysis. **DWT**, v. 196, p. 329-347, 2020.
- AICHOOR, A., ZAGHOUANE-BOUDIAF, H., ZUKI, F. B. M., AROUA, M. K., IBBORA, C. V. Low-cost, biodegradable and highly effective adsorbents for batch and column fixed bed adsorption processes of methylene blue. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, p. 103409, 2019.
- ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C. Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, v. 55, n. 3, p. 379-387, 1998.
- ANCHEYTA, Jorge. **Modelagem e Simulação de Reatores Catalíticos para o Refino de Petróleo**. Grupo Gen-LTC, 2015.
- BAUMAN, Robert Poe. **Introdução ao equilíbrio termodinâmico**. In: Série de textos básicos de química. Edgard Blucher, 1972.
- Benedetti V, Patuzzi F, Baratieri M. Characterization of char from biomass gasification and its similarities with activated carbon in adsorption applications. **Appl Energy**. 227:92–99. 2018.
- Benzekri MB, Benderdouche N, Bestani B, Douara N, Duclaux L. Valorization of olive stones into a granular activated carbon for the removal of Methylene blue in batch and fixed bed modes. **J. Mater. Environ. Sci**, v. 9, p. 272-284, 2018.
- BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, p. 277–296, 2010.
- BIBI, Sadia et al. Evaluation of industrial based adsorbents for simultaneous removal of arsenic and fluoride from drinking water. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, p. 882-896, 2015.
- BORELLI, E. Sustentabilidade e Riscos Ambientais da Indústria Química. In: IX Encontro da Sociedade Brasileira de Economia Ecológica. Políticas Públicas e a Perspectiva da economia ecológica. Brasília, 2011. v. 1. p. 1-162, 2011.
- BORGNAKKE, Claus; SONNTAG, Richard E. **Fundamentos da termodinâmica**. Editora Blucher, 2018.
- BRASIL, Leis et al. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, 2010.
- BREWER, Catherine E. et al. Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems. **Environmental Progress & Sustainable Energy: An Official**

Publication of the American Institute of Chemical Engineers, v. 28, n. 3, p. 386-396, 2009.

BRIDGWATER, A. V. Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 51, n. 1-2, p. 3-22, 1999.

BRIDGWATER, Anthony V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and bioenergy**, v. 38, p. 68-94, 2012.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 60, p. 301-319, 1938.

CAMARGO, J. R. **Sistemas de resfriamento evaporativo e evaporativo-adsortivo aplicados ao condicionamento de ar**. Tese de Doutorado. Tese Doutorado em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista-Guaratinguetá. 2003.

CAMARGO, J. R.; EBINUMA, C. D. Resfriamento evaporativo: poupando a energia e o meio ambiente. **Revista de ciências exatas**, v. 9, p. 10, 2004.

CARNEIRO, P. A.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. In: ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. (Orgs.). Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento. 1. ed. São Paulo: **Cultura Acadêmica**, 2016. p. 13 – 35

CASTRO DO NASCIMENTO, Alisson et al. Use of charcoal from gasification residues in adsorption pilot plant for the practical application of circular economy in industrial wastewater treatment. **Chemical Engineering Communications**, p. 1-18, 2021.

CHASSAPIS, Konstantinos et al. Biofunctional characteristics of lignite fly ash modified by humates: a new soil conditioner. **Bioinorganic chemistry and applications**, v. 2010, 2010.

CHEQUER, FM Drumond et al. Textile dyes: dyeing process and environmental impact. **Eco-friendly textile dyeing and finishing**, v. 6, p. 151-176, 2013.

CHONG, T. H.; WONG, F. S.; FANE, A. G. Enhanced concentration polarization by unstirred fouling layers in reverse osmosis: detection by sodium chloride tracer response technique. **Journal of Membrane Science**, v. 287, n. 2, p. 198-210, 2007.

CINPERI, Nazlı Caglar et al. Treatment of woolen textile wastewater using membrane bioreactor, nanofiltration and reverse osmosis for reuse in production processes. **Journal of cleaner production**, v. 223, p. 837-848, 2019.

CLAUDINO, Andréia. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003. 101 f. 2003. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.

COELHO, Suani Teixeira. **Comparação entre tecnologias de gaseificação de biomassa existentes no Brasil e no exterior e formação de recursos humanos na Região Norte-Gaseifamaz**. 2019. Disponível em < <http://repositorioamazonia.ibict.br/handle/1/399>>.

CONAMA RESOLUÇÃO CONAMA nº 313, de 29 de outubro de 2002 Publicada no DOU no 226, de 22 de novembro de 2002, Seção 1, páginas 85-91.

CONDON, J. B. Surface Area and Porosity Determination by Physisorption. Measurements and Theory, 1st Ed. **Elsevier**, 2006.

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in Polymer Science**. v. 30, p. 38-70, 2005.

DANESHVAR, N.; OLADGARAGOZE, A.; DJAFARZADEH, N. Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: an investigation of the effect of operational parameters. **Journal of hazardous materials**, v. 129, n. 1-3, p. 116-122, 2006.

DANISH, Mohammed et al. Comparison of surface properties of wood biomass activated carbons and their application against rhodamine B and methylene blue dye. **Surfaces and Interfaces**, v. 11, p. 1-13, 2018.

DAS, Rasel et al. Recent advances in nanomaterials for water protection and monitoring. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 22, p. 6946-7020, 2017.

DAWOOD, Sara; SEN, Tushar Kanti; PHAN, Chi. Performance and dynamic modelling of biochar and kaolin packed bed adsorption column for aqueous phase methylene blue (MB) dye removal. **Environmental technology**, 2018.

de Araújo, C. M., Oliveira do Nascimento, G. F., Bezerra da Costa, G. R., Baptistella, A. M., Fraga, T. J., de Assis Filho, R. B., ... da Motta Sobrinho. M. Real textile wastewater treatment using nano graphene-based materials: Optimum pH, dosage, and kinetics for colour and turbidity removal. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 98, n. 6, p. 1429-1440, 2020.

DE SOUZA, Thielle Nayara Vieira et al. Adsorption of basic dyes onto activated carbon: experimental and theoretical investigation of chemical reactivity of basic dyes using DFT-based descriptors. **Applied Surface Science**, v. 448, p. 662-670, 2018.

DEDAVID, B. A., GOMES, C. I., MACHADO G. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores [recurso eletrônico]. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007

DEHKHODA, Amir Mehdi; ELLIS, Naoko; GYENGE, Előd. Electrosorption on activated biochar: effect of thermo-chemical activation treatment on the electric double layer capacitance. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 44, n. 1, p. 141-157, 2014.

DELGADO, J. M. P. Q. A critical review of dispersion in packed beds. **Heat and mass transfer**, v. 42, n. 4, p. 279-310, 2006.

DENBINSKI, Luiz Gustavo et al. Tratamento do efluente da indústria de couro utilizando coluna de adsorção em leito fixo. **Brazilian Journal of Development**, v. 5, n. 9, p. 14059-14073, 2019.

DESAPPA S.; SRIDHAR H. V, SRIDHAR G.; PAUL P. J.; MUKUNDA H. S. Biomass gasification—a substitute to fossil fuel for heat application. **Biomass Bioenergy**;25(6):637–49 2003.

DEVENDRA L. P.; PANDEY A. Adsorptive detoxification of fermentation inhibitors in acid pretreated liquor using functionalized polymer designed by molecular simulation. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 40, n. 11, p. 1657-1667, 2017.

DO NASCIMENTO, Bruna Figueiredo et al. Detoxification of sisal bagasse hydrolysate using activated carbon produced from the gasification of açaí waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 409, p. 124494, 2021.

DO NASCIMENTO, R. F.; DE LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; DE QUADROS MELO, D.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Biblioteca de Ciências e Tecnologia, 2014.

DOTTO, G. L. et al. Fixed bed adsorption of Methylene Blue by ultrasonic surface modified chitin supported on sand. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 100, p. 302-310, 2015.

DOTTO, J.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; VEIT, M. T.; PALÁCIO, S. M.; BERGAMASCO, R. Performance of different coagulants in the coagulation/flocculation process of textile wastewater. **Journal Cleaner Production**, v. 208, p. 656-665, 2019.

DURAL, M. U.; CAVAS, L.; PAPAGEORGIOU, S. K.; KATSAROS, F. K. "Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies". **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p. 77-85, 2011.

ELIAS, Léa et al. Photodegradation applied to the treatment of phenol and derived substances catalyzed by TiO₂/BiPO₄ and biological toxicity analysis. **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 24, n. 7, p. 6002, 2017.

EL-SAYED, G. O.; YEHIA, M. M.; ASAAD, A. A. Assessment of activated carbon prepared from corn cob by chemical activation with phosphoric acid. **Water Resources and Industry**, v. 8, p. 66-75, 2014.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, EPE. Plano nacional de energia 2030. Rio de Janeiro: EPE, p. 1970-2010, 2007.

ENCYCLOPAEDIA, Britannica. **Encyclopaedia Britannica**. ISBN 0-85229-832-3, 2018. Disponível em < <https://academic-eb-britannica.ez1.periodicos.capes.gov.br/levels/collegiate/article/Industrial-Revolution/42370> >. Acessado em 20 de outubro de 2018.

ESCHER, B.; LEUSCH, F.; CHAPMAN, H.; POULSEN, A. Bioanalytical Tools in Water Quality Assessment. **IWA Publishing**, London, UK, 2011.

ESCUADERO, Leticia B. et al. Recent advances on elemental biosorption. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, n. 1, p. 409-427, 2019.

ESHUN, John et al. Characterization of the physicochemical and structural evolution of biomass particles during combined pyrolysis and CO₂ gasification. **Journal of the Energy Institute**, v. 92, n. 1, p. 82-93, 2019.

FALCO, R. de; MATTOS, Edson Ezequiel de. Bombas industriais. **Interciência**, 2^a edição, 1998.

FARDHYANTI, D. S., DAMAYANTI, A. Analysis of Coal Tar Compositions Produced from Sub-Bituminous Kalimantan Coal Tar. **International Journal of Chemical and Molecular Engineering**, v. 9, n. 8, p. 1022-1025, 2015.

Federation, W. E., & APH Association. 2005. Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington (DC): American Public Health Association (APHA). FELDER, Richard M.; ROUSSEAU, Ronald W. Princípios elementares dos processos químicos. 4ª edição. **Rio de Janeiro: Editora LTC**, 2018.

FENG, Dongdong et al. Roles and fates of K and Ca species on biochar structure during in-situ tar H₂O reforming over nascent biochar. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 34, p. 21686-21696, 2017.

FERNANDES, Fabiana Lopes. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com ZnCl₂ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto**. João Pessoa: Universidade Federal da Paraíba, 2018.

FIGUEIREDO, D. L. S., 2017, “**Desempenho e Obtenção de Energia Elétrica em um Sistema Gaseificador de 1 kWe e Grupo Gerador**”, Universidade Federal da Paraíba. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Paraíba. 2017.

FOGLER, H. Scott. **Essentials of Chemical Reaction Engineering**. LTC, 2014.

GARCÍA, A. I. P; VALSERO, M. H.; ANTOLÍNEZ, R. D.; SÁNCHEZ, M. E.; COCA, M. Enzymatic hydrolysis and detoxification of lignocellulosic biomass are not Always necessary for ABE fermentation: The case of *Panicum virgatum*. **Biomass and Bioenergy**, v. 116, p. 131-139, 2018.

GAUTO, Marcelo; ROSA, Gilber. **Química Industrial: Série Tekne**. Tekne Editora, 2015.

GODINHO, M. **Gaseificação e combustão de resíduos sólidos da indústria calçadista**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2006.

GURGEL, José Maurício Alves de Matos et al. **Estudo teórico e experimental do calor específico e da cinética de sorção em reator fixo**. Tese de Doutorado. Tese Doutorado em Engenharia Mecânica, Universidade Federal da Paraíba. 2012.

Haiyan GUO, Lunjie MA, Fei SHEN, Gang, YANG, ZHANG Y, Shihuai DENG, Jing ZHANG, Chun SONG Yongmei ZENG. Effects of La-involvement on bio- mass pyrolysis behaviors and properties of produced bio- char. **Journal of Rare Earths** 35(6):593–601. 2017.

Haiyan, G., Lunjie, M. A., Fei, S., Gang, Y. A. N. G., ZHANG, Y., Shihuai, D. E. N. G., ... & Yongmei, Z. E. N. G. Effects of La-involvement on biomass pyrolysis behaviors and properties of produced biochar. **Journal of Rare Earths**, v. 35, n. 6, p. 593-601, 2017.

HANSEN, Veronika et al. The effects of straw or straw-derived gasification biochar applications on soil quality and crop productivity: A farm case study. **Journal of environmental management**, v. 186, p. 88-95, 2017.

HAROUN, Mahdi; IDRIS, Azni. Treatment of textile wastewater with an anaerobic fluidized bed reactor. **Desalination**, v. 237, n. 1-3, p. 357-366, 2009.

Himmelblau DM, Riggs JB. 2017. **Engenharia Química: Princípios E Cálculos**. 8ª edição. USA: Grupo Gen-LTC.

ISLAM, M. A.; AHMED, M. J.; KHANDAY, W. A.; ASIF, M.; HAMEED, B. H. Mesoporous activated carbono prepared from NaOH activation of rattan (*Lacosperma secundiflorum*) hydrochar for methylene blue removal. **Excotoxicology and Evironmetal Safety**, v. 138, p. 279-285, 2017.

JAIN, A.; TRIPATHI, S. K. Nano-porous activated carbono from surgacane waste for supercapacitor application. **Journal of Energy Storage**, v. 4, p. 121-127, 2015.

KARCI, A. Degradation of chlorophenols and alkylphenol ethoxylates, two representative textile chemicals, in water by advanced oxidation processes: The state of the art on transformation products and toxicity. **Chemosphere**, v.99, p.1-18, 2014.

KELM, Miguel Antônio Pires et al. Removal of azo dye from water via adsorption on biochar produced by the gasification of wood wastes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 28, p. 28558-28573, 2019.

KHALLAF, M. The impact of air pollution on health, economy, environment and agricultural sources. **Rijeka: InTech**, 2011.

KHATRI, J.; NIDHEESD, P. V.; SINGH, T. S. A.; KUMAR, M. S. Advanced oxidation processes based on zero-valent aluminium for treating textile wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 348, p. 67-73, 2018.

KISHIBAEV, K. K.; TOKPAEV, R. R.; ATCHABAROVA, A. A.; EFREMOV, S. A.; VOROPAEVA, N. L.; FERNÁNDEZ-SANJURJO, M. J.; NECHIPURENKO, S. V.; NAURYZBAEV, M. K.; TASIBEKOV, K. S.; KARPACHEV, V. V. Activated carbons of varied nature in recovery of gold. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 89, n. 3, p. 381-387, 2016.

KOBYA, M.; GENGEK, E.; DEMIRBAS, E. Operating parameters and costs assessments of a real dyehouse wastewater effluent treated by a continuous electrocoagulation process. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 101, p. 87-100, 2016.

KORUS, Agnieszka et al. Pyrolytic toluene conversion to benzene and coke over activated carbon in a fixed-bed reactor. **Fuel**, v. 207, p. 283-292, 2017.

LI, Chunshan; SUZUKI, Kenzi. Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification—an overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 3, p. 594-604, 2009.

LI, Tao; KIRK, Donald W.; JIA, Charles Q. Monolithic wood biochar as functional material for sustainability. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 99, n. 3, p. 640-656, 2021.

LI, Tong et al. Recovery of Ni (II) from real electroplating wastewater using fixed-bed resin adsorption and subsequent electrodeposition. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, v. 13, n. 6, p. 1-12, 2019.

LI, Zhe et al. Biochar-supported nanoscale zero-valent iron as an efficient catalyst for organic degradation in groundwater. **Journal of Hazardous Materials**, p. 121240, 2019.

Lim CM, Mahadi AH, Wattanasiriwech S, Lim RC, Kumara NTRN. 2018. Ruthenium Dye (N3) Removal from simulated wastewater using bamboo charcoal and activated bamboo charcoal. **Key Eng Mater.** 765:92–98.

LONGHINOTTI, E.; FURLAN, L.; LARANJEIRA, M. C.; DE FAVERE, V. T.; GONCALVES, N. S. Adsorção de azul de metileno e croconato amarelo pelo biopolímero quitina. **Química nova**, 19(3), 221-224. 1996.

LORA, Electo Eduardo Silva et al. Gaseificação e pirólise para a conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis. LORA, EE S.; VENTURINI, OJ (Coords.). **Biocombustíveis. Rio de Janeiro: Interciência**, v. 1, p. 411-493, 2012.

LU, S. G. et al. A pilot-scale study of tertiary treatment of Jizhuangzi wastewater treatment plant by continuous preozonation-microflocculation-filtration process. **Environmental technology**, v. 22, n. 3, p. 331-337, 2001.

LUKIĆ, V.; BJELJAC, Ž. Sector activity of workers in the function of development of commuting in the area of Vojvodina. **Zbornik Matice srpske za drustvene nauke**, n. 131, 2010.

LY, H.V.; KIM, S.S.; WOO, H.C.; CHOI, J.H.; SUH, D.J.; KIM, J.; Fast pyrolysis of macroalga *Saccharina japonica* in a bubbling fluidized-bed reactor for bio-oil production. **Energy** 93, 526–534. 2015.

MAHMOOD, Tahira et al. Comparison of different methods for the point of zero charge determination of NiO. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 17, p. 10017-10023, 2011.

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

MARMUR, Abraham. Surface tension and adsorption without a dividing surface. **Langmuir**, v. 31, n. 46, p. 12653-12657, 2015.

MARRAKCHI, F. et al. Mesoporous-activated carbon prepared from chitosan flakes via single-step sodium hydroxide activation for the adsorption of methylene blue. **International journal of biological macromolecules**, v. 98, p. 233-239, 2017.

Maschio G., Koufopoulos C., Lucchesi A. Pyrolysis, a promising route for biomass utilization. **Bioresources Technology** 42, 219–231, 2009.

MATSOUKAS, Themis; Fundamentos de Termodinâmica para Engenharia Química. **Editora LTC**, 2016.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters.** Editora CRC Press, Boca Raton, Florida, 1996.

MELO, K. R. B.; ANDRADE, R. G. S. A.; BARBOSA, F. D. S.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V. Obtenção das curvas de ruptura na adsorção do azul de metileno em carvão ativado do endocarpo do coco. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA**, 12., São Paulo. Blucher Chemical Engineering Proceedings. São Paulo, V. 1, n. 4. 2017.

MENDONÇA, Vanessa Gabriela Barbosa. Avaliação da biossorção com algas verdes na remoção do corante indosol escarlate/ Vanessa Gabriela Barbosa Mendonça – Recife, 2017.

METCALF, Leonard; EDDY, Harrison P. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos.** McGraw Hill Brasil, 2015.

MOHAMMED, N. M.; ZAINI, M. A. A.; ZAKARIA, Z. A. Preparation and characterization of activated carbon from pineapple waste biomass for dye removal. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 25, p. 5076-5058, 2018.

MONLAU, Florian et al. Pyrochars from bioenergy residue as novel bio-adsorbents for lignocellulosic hydrolysate detoxification. **Bioresource technology**, v. 187, p. 379-386, 2015.

Monteil, H., Pechaud, Y., Oturan, N., & Oturan, M. A. A review on efficiency and cost effectiveness of electro-and bio-electro-Fenton processes: application to the treatment of pharmaceutical pollutants in water. **Chemical Engineering Journal**, 376, 119577, 2019.

MORRILL, A. B., DEAN, J. B., ORTON, J. W., ELLMS, J. W. Sedimentation basin research and design [with discussion]. **Journal (American Water Works Association)**, v. 24, n. 9, p. 1442-1463, 1932.

MÜLLER, Carla Cristine; RAYA-RODRIGUEZ, Maria Teresa Monica; CYBIS, Luiz Fernando de Abreu. Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público. **Engenharia sanitária e ambiental: órgão oficial de informação técnica da ABES**. Rio de Janeiro. Vol. 14, no. 1 (jan./abr. 2009), p. 29-38, 2009

MUNIANDY, L.; ADAM, F.; MOHAMED, A. R.; NG, E. P. The synthesis and characterization of high purity mixed microporous/mesoporous activated carbon from rice husk using chemical activation with NaOH and KOH. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 197, p. 316-323, 2014.

NADEEM, K.; GUYER, G. T.; KESKINLER, B.; DIZGE, N. Investigation of segregated wastewater streams reusability with membrane process for textile industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 228, p. 1437-1445, 2019.

Nanda S., Dalai A.K., Berruti F., Kozinski J.A. Biochar as an exceptional bioresource for energy, agronomy, carbon sequestration, activated carbon and specialty materials. **Waste and Biomass Valorization** 7, , 201-235. 2016.

NANDA, Sonil et al. An assessment on the sustainability of lignocellulosic biomass for biorefining. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 925-941, 2015.

NASCIMENTO, Bruna Figueiredo do. **Adsorção de furfural em carvão ativado do endocarpo de açaí**. 2019. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco. Disponível em <<https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/33819>>

NAWAZ, Muhammad Saqib; AHSAN, Muhammad. Comparison of physico-chemical, advanced oxidation and biological techniques for the textile wastewater treatment. **Alexandria Engineering Journal**, v. 53, n. 3, p. 717-722, 2014.

NBR, ABNT. 10.004/2004. **Resíduos sólidos, classificação de resíduos**. Rio de Janeiro, 2004.

NECZAJ, Ewa; GROSSER, Anna. Circular economy in wastewater treatment plant—challenges and barriers. In: **Multidisciplinary Digital Publishing Institute Proceedings**. 2018. p. 614.

NIMKAR, Ullhas. Sustainable chemistry: a solution to the textile industry in a developing world. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 9, p. 13-17, 2018.

NOR, N. M.; CHUNG, L. L.; TEONG, L. K.; MOHMED, A. R. Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control – a review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, p. 658-666, 2013.

Nunes, C. A., & Guerreiro, M. C. (2011). Estimation of surface area and pore volume of activated carbons by methylene blue and iodine numbers. *Química Nova*, 34, 472-476
O Color Index™ <https://colour-index.com> publicado online pela Society of Dyers and Colourists e pela American Association of Textile Chemists and Colorists.

OLIVEIRA, Líbia de Sousa Conrado. Influência da temperatura, grau de expansão e altura do leite sobre a recuperação e purificação de alfa-lactalbumina a partir do soro de leite bovino em leite expandido de resina hidrofóbica. 2003. 134p. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP. Disponível em: <<http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/267375>>. Acesso em: 3 ago. 2018.

OMOJU, O. **Environmental pollution is inevitable in developing countries**. Breaking media, 2014.

PAGGIARO, R.; BÉNARD, P.; POLIFKE, W. Cryo-adsorptive hydrogen storage on activated carbon. I: thermodynamic analysis of adsorption vessels and comparison with liquid and compressed gas hydrogen storage. **international journal of hydrogen energy**, v. 35, n. 2, p. 638-647, 2010.

PATEL, Savankumar et al. Slow Pyrolysis of Biosolids in a Bubbling Fluidised Bed Reactor using Biochar, Activated Char and Lime. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, p. 104697, 2019.

PESSOA, Thiago Sabino et al. Açaí waste benefiting by gasification process and its employment in the treatment of synthetic and raw textile wastewater. **Journal of cleaner production**, v. 240, p. 118047, 2019.

PRASARA-A, Jittima; GHEEWALA, Shabbir H. Sustainable utilization of rice husk ash from power plants: A review. **Journal of cleaner production**, v. 167, p. 1020-1028, 2017.

Quaranta, I., Salmito, M., Lima, L., & Gomes, R. F. Protótipo de leito fixo para avaliar a perda de carga em escoamento em meio poroso. In *Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química*.

RAND, G. M.; PETROCELLI, S. R. **Fundamentals of aquatic toxicology**. Bristol, Taylor & Francis, 1985

RAPOSO, F.; DE LA RUBIA, M. A.; BORJA, R. Methylene blue number as useful indicator to evaluate the adsorptive capacity of granular activated carbon in batch mode: Influence of adsorbate/adsorbent mass ratio and particle size. **Journal of hazardous materials**, v. 165, n. 1-3, p. 291-299, 2009.

RAWAT, Deepak et al. Ecotoxic potential of a presumably non-toxic azo dye. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 148, p. 528-537, 2018.

RIOS, Albertina G. et al. Adsorption of anionic and cationic dyes into shaped MCM-41. **Adsorption**, v. 26, n. 1, p. 75-88, 2020.

ROCHA-EMILY, Emily Crochiquia Lopes; PEREIRA, Paulo Roberto Alves. ANÁLISE DA PERDA DE CARGA E DA POROSIDADE EM LEITO FIXO.

Rosa, A. L. D. D., Machado, A. A., Barros, C. G. D., Carissimi, E., Franco, D. S. P., & Dotto, G. L. Removal of rhodamine B cationic dye using activated carbon. *International Journal of Environment and Waste Management*, 28(3), 263-281, 2021.

ROSLI, N. N. B.; MING, L. C.; MAHADI, A. H.; WATTANASIRIWECH, S.; LIM, R. C.; KUMARA, N. T. R. N. Ruthenium Dye (N3) Removal from simulated wastewater using bamboo charcoal and activated bamboo charcoal. **Key Engineering Materials**, v. 765, p. 92-98, 2018

RUMÃO, A. S. **Geração de potência e energia elétrica a partir da gaseificação de rejeitos de biomassa**. 2013. 130 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. John Wiley & Sons, 1984.

SALLACH, J. B.; BARTELT-HUNT, S. L.; SNOW, D. D.; LI, X.; HODGES, L. Uptake of antibiotics and their toxicity to lettuce following routine irrigation with contaminated Water in Different Soil Types. **Environmental Engineering Science**. 2018

SÁNCHEZ, C. G. **Tecnologia da gaseificação de biomassa**. Campinas: Editora Átomo. 2010.

SANTOS, B. L.; FLEMMING, L.; CERQUEIRA, S. L.; DUVAL, H. E.; BENTO, M. F. Avaliação da fitotoxicidade de solos contaminados com resíduos petroquímicos após processo de biorremediação. **10º Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental**. Porto Alegre, 2016.

SARMA, G. K.; GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G. Nanomaterials as versatile adsorbents for heavy metal ions in water: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 7, p. 6245-6278, 2019.

SCARDINA, Paolo; EDWARDS, Marc. The fundamentals of bubble formation in water treatment. 2006 <http://web.archive.org/web/20060916042031/http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-02242000-20530043/unrestricted/Chapter1.pdf>, 2007.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. Dissertação em Engenharia Química - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo. 93p. 2008.

SHANMUGAM, Devi; ALAGAPPAN, Murugappan; RAJAN, Rajesh Kannan. Bench-scale packed bed sorption of Cibacron blue F3GA using lucrative algal biomass. **Alexandria Engineering Journal**, v. 55, n. 3, p. 2995-3003, 2016.

SILVA, F.S. **Efeito dos tamanhos padronizados de retalhos de madeira na melhoria do funcionamento de um gaseificador de biomassa**. Dissertação de Mestrado. PPG em Engenharia Mecânica da UFPB. João Pessoa, PB. 54p. 2017.

SILVA, Marcela C. et al. H₃PO₄-activated carbon fibers of high surface area from banana tree pseudo-stem fibers: Adsorption studies of methylene blue dye in batch and fixed bed systems. **Journal of Molecular Liquids**, v. 324, p. 114771, 2021.

SINGH, Arshdeep. Pyrolysis of Miscanthus and Products Characterization..Electronic Thesis and Dissertation Repository. <https://ir.lib.uwo.ca/etd/6515>. 2019.

SLOKAR, Y. March; LE MARECHAL, A. Majcen. Methods of decoloration of textile wastewaters. **Dyes and pigments**, v. 37, n. 4, p. 335-356, 1998.

SOARES, L .B. F.; VILELA, S. N.; MELO JUNIOR, J. L.de A.; ALVES,T.M. - Percepção da População de Áreas Rurais dos Municípios de Lajedo-Pe e Jupi-Pe Sobre Os Riscos Trazidos Pelo Lixo. **Revista Educação Ambiental e, Ação** n° 51, ano XIII, 2015.

SOUZA, E; **Fundamentos de termodinâmica e cinética química**, Belo horizonte editora da UFMG, 2005.

SPAGNOLI, A. A.; GIANNAKOUDAKIS, D. A.; BASHKOVA, S. Adsorption of methylene blue on cashew nut shell based carbons activated with zinc chloride: The role of surface and structural parameters. **Journal of Molecular Liquids**, v. 229, p. 465-471, 2017.

STEARNS, P. N. **The industrial revolution in world history**. Routledge, New York 2018. Disponível em < <https://www.taylorfrancis.com/books/9780429963025> > acessado em 20 de outubro de 2018.

SUR, Anirban; DAS, Randip K.; SAH, Ramesh P. INFLUENCE OF INITIAL BED TEMPERATURE ON BED PERFORMANCE OF AN ADSORPTION REFRIGERATION SYSTEM. **Thermal Science**, v. 22, n. 6, 2018.

TIO, F. P. NATIONAL LIBRARY OF MEDICINE I. 2021.

THANAVEL, M.; KADAM, S. K.; BIRADAR, S. P.; GOVINDWAR, S. P.; JEON, B.; SADASIVAM, S. K. Combined biological and advanced oxidation process for decolorization of textile dyes. **SN Applied Sciences**, v. 1, p. 1-16, 2019.

THOMMES, Matthias et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and applied chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.

THOMPSON, Kyle A. et al. Environmental comparison of biochar and activated carbon for tertiary wastewater treatment. **Environmental science & technology**, v. 50, n. 20, p. 11253-11262, 2016.

TRAZZI, Paulo André et al. Biocarvão: realidade e potencial de uso no meio florestal. **Ciência Florestal**, v. 28, p. 875-887, 2018.

URZÊDA, Claiton Cesar de. **Software scada como plataforma para a racionalização inteligente de energia elétrica em automação predial**. 2006. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

VALENZUELA, J. **Tratamento de efluentes em indústrias galvanotécnicas**. In Tratamento de efluentes em indústrias galvanotécnicas. 2008.

VAZ JUNIOR, S. **As biorrefinarias e o aproveitamento integral do potencial da biomassa**. Embrapa Agroenergia-Artigo de divulgação na mídia (INFOTECA-E), 1:4, 2016.

VERMA, N.; HUNG, Y. T. Wetland for waste treatment. In **Handbook Of Environment And Waste Management: Air and Water Pollution Control** (pp. 647-685), 2012.

WALKER, G. M.; WEATHERLEY, L. R. Textile wastewater treatment using granular activated carbon adsorption in fixed beds. **Separation Science and Technology**, v. 35, n. 9, p. 1329-1341, 2000.

WANG, Buyun; LI, Cuiping; LIANG, Hui. Biobleaching of heavy metal from woody biochar using *Acidithiobacillus ferrooxidans* and activation for adsorption. **Bioresource technology**, v. 146, p. 803-806, 2013.

WANG, Y.; YANG, R.; ZHENG, J.; SHEN, Z.; XU, X. Exogenous foliar application of fulvic acid alleviate cadmium toxicity in lettuce (*Lactuca sativa* L.). **Ecotoxicology and environmental safety**, 167, 10-19. 2019.

WEBER, Kathrin; QUICKER, Peter. Properties of biochar. **Fuel**, v. 217, p. 240-261, 2018.

WERLANG, E. B.; DE SOUZA SCHNEIDER, R. D. C.; RODRIGUEZ, A. L.; NIEDERSBERG, C. Produção de carvão ativado a partir de resíduos vegetais. **Revista Jovens Pesquisadores**, v. 3, n. 1, 2013.

WU, Xiaoying et al. Toxicity evaluation of five polyaromatic hydrocarbons to *Escherichia coli* using microcalorimetry and QASRs. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 128, p. 129-133, 2018.

XU, Donghai et al. Design of the first pilot scale plant of China for supercritical water oxidation of sewage sludge. **Chemical engineering research and design**, v. 90, n. 2, p. 288-297, 2012.

YAGUB, Mustafa T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. **Advances in colloid and interface science**, v. 209, p. 172-184, 2014.

YANG, Sheng-Tao et al. Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide. **Journal of colloid and interface science**, v. 359, n. 1, p. 24-29, 2011.

YANG, Yishuo et al. Pretreatment with concurrent UV photocatalysis and alkaline H₂O₂ enhanced the enzymatic hydrolysis of sisal waste. **Bioresource technology**, v. 267, p. 517-523, 2018.

YANG, Zixu et al. Pyrolysis of eastern redcedar: Distribution and characteristics of fast and slow pyrolysis products. **Fuel**, v. 166, p. 157-165, 2016.

YOU, Siming et al. A critical review on sustainable biochar system through gasification: energy and environmental applications. **Bioresource technology**, v. 246, p. 242-253, 2017.

YU, D.; WANG, L.; WU, M. Simultaneous removal of dye and heavy metal by banana peels derived hierarchically porous carbons. **Journal of the Taiwan Institute Chemical Engineers**, p. 1-11, 2018.

ZAIDAN, C. M. E. L. **Análise de fenol e seus derivados via cromatografia líquida de alta eficiência e tratamento do poluente orgânico empregando processos oxidativos avançados**. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2015.

ZANONI, MARIA V. BOLDRIN; YAMANAKA, HIDEKO. **CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, TOXICOLÓGICA, MÉTODOS DE DETECÇÃO E TRATAMENTO**. 2016.

ZHANG, Guojie et al. Three Different Types of Activated Carbon and Manganese-Modified Activated Carbons as Deoxidizers for the Low-Concentration Coalbed Methane Deoxidation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, p. 1789-1800, 2019.

ZHANG, X.; GE, Y.; ZHU, G.; ZHU, G.; TANG, J.; XING, X.; LI, N. Effect of acid and hydrothermal treatments on the multilayer adsorption of Cr (VI) and dyes on biomass-derived nano/mesoporous carbon. **Journal of Materials Research**, v. 34, p. 3020-3029, 2019.

ZUBRIK, Anton et al. Preparation of chemically activated carbon from waste biomass by single-stage and two-stage pyrolysis. **Journal of cleaner production**, v. 143, p. 643-653, 2017.

ÇEÇEN, Ferhan; AKTAS, Özgür. **Activated carbon for water and wastewater treatment: integration of adsorption and biological treatment**. John Wiley & Sons, 2011.

APÊNDICE A- DADOS DO TRATAMENTO DO EFLUENTE BRUTO

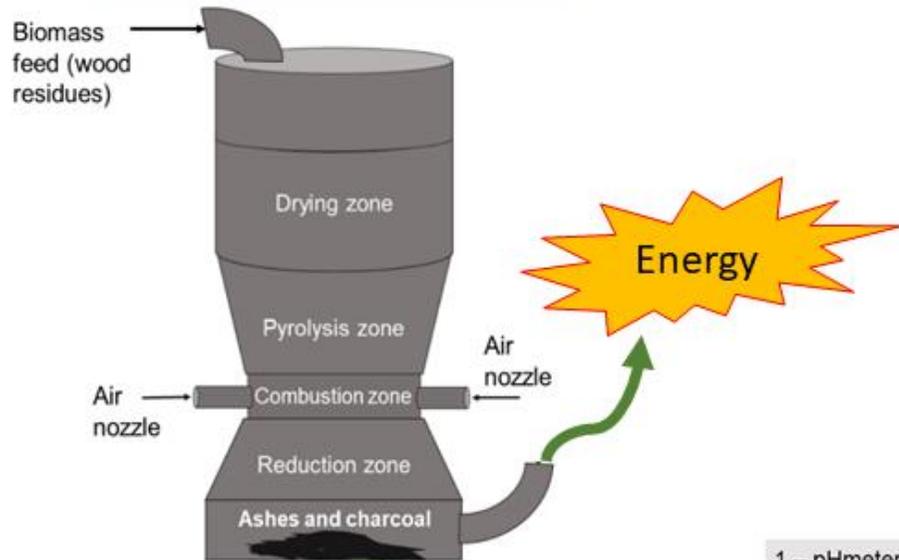
Tabela A1 – Dados coletados para controle do processo de tratamento do efluente

TRATAMENTO EFLUENTE BRUTO								
DADOS	21/03/2020		Turbidez (NUT)	286				
TEMP	21°		cor	440				
VAZÃO(L/min)	0,125		DQO Ef Bruto	898,13				
PONTO	HORARIO	TEMPO(min)	pH	Condutividade	Pressão in	Pressão out	DP	DQO
1	11:00	0	10	10,84	0,05	0,25	0,2	296,3088
2	11:05	5	9,4	5,04	0,05	0,25	0,2	329,232
3	11:10	10	9,3	7,24	0,05	0,25	0,2	337,1336
4	11:15	15	9,25	8,56	0,05	0,25	0,2	346,2362
5	11:20	20	9,29	8,81	0,05	0,25	0,2	354,1996
6	11:25	25	9,31	8,79	0,05	0,27	0,22	364,4714
7	11:30	30	9,28	8,87	0,05	0,28	0,23	371,7608
8	11:40	40	9,27	8,93	0,05	0,28	0,23	380,3113
9	11:50	50	9,2	9,01	0,05	0,28	0,23	389,8191
10	12:00	60	8,75	9,08	0,05	0,38	0,33	400,734
11	12:20	80	8,65	9,09	0,2	0,54	0,34	406,7451
12	12:30	90	8,4	9,11	0,3	0,65	0,35	414,88
13	13:00	120	8,25	9,12	0,3	0,65	0,35	622,3199
14	13:30	150	8,25	9,15	0,3	0,7	0,4	634,7663
15	14:00	180	8,25	9,14	0,3	0,72	0,42	647,4617
16	14:30	210	8,25	9,15	0,4	0,8	0,4	660,4109
17	15:00	240	8,25	9,2	0,45	0,9	0,45	673,6191

APÊNDICE B- - ANÁLISE GERAL DO PROCESSO

A Figura A01 e A02 descrevem o funcionamento de todo processo, dessa forma é observado o conceito de economia circular, onde os rejeitos que não tinham valor, são reaproveitados em outro sistema.

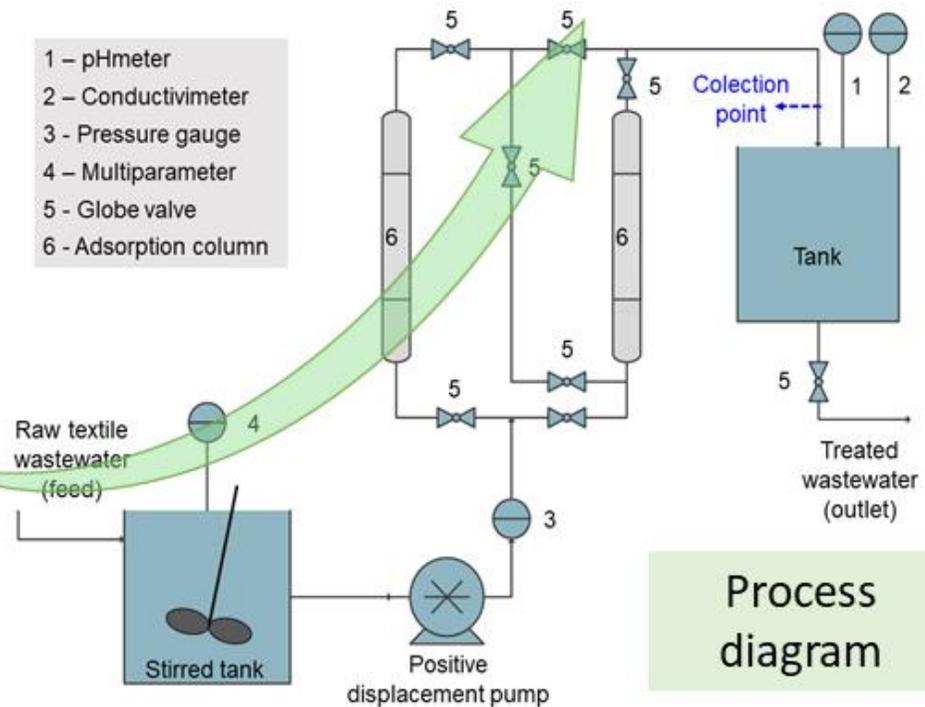
Gasification process



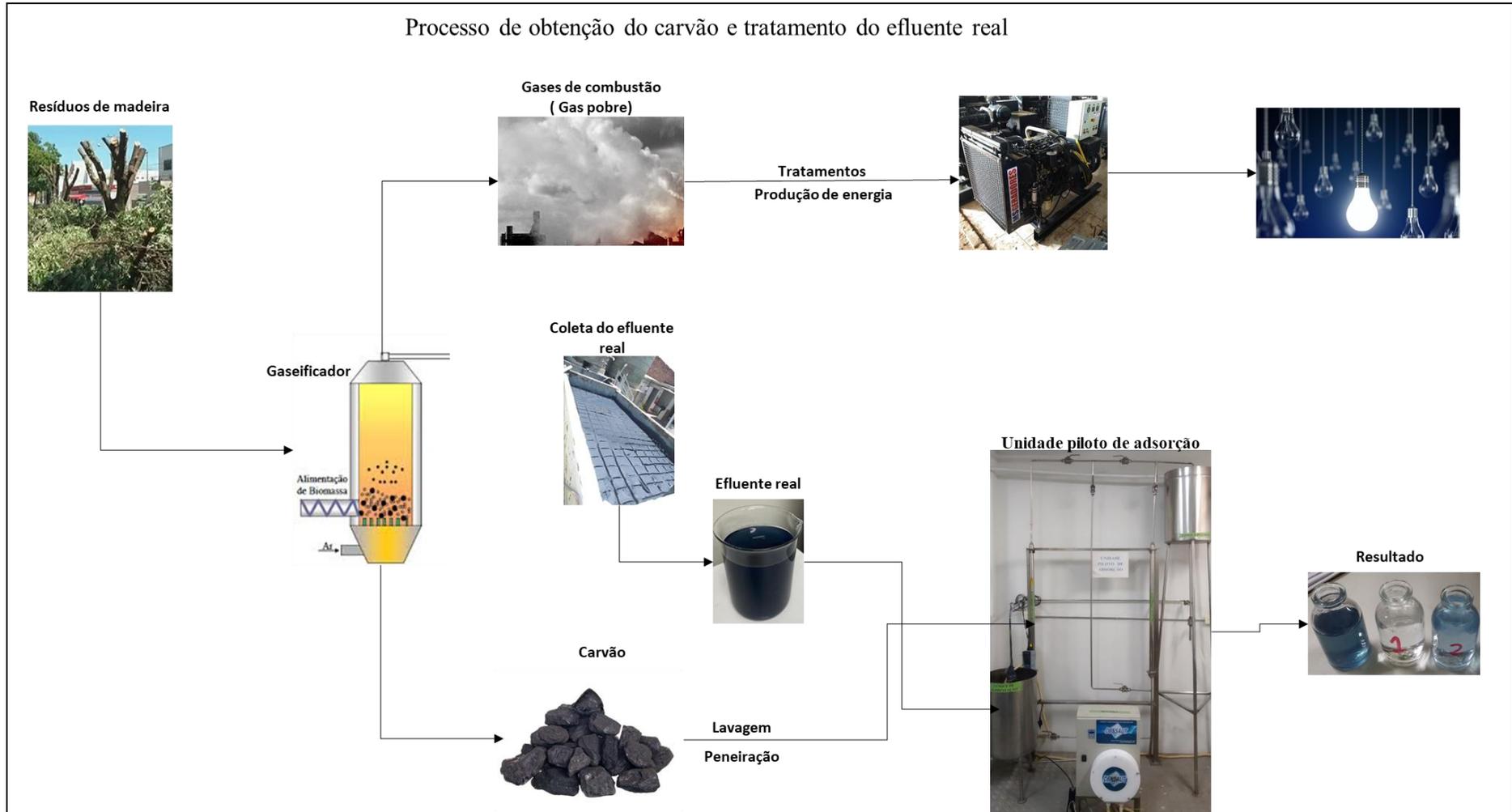
Pilot adsorption plant



- 1 - pHmeter
- 2 - Conductivimeter
- 3 - Pressure gauge
- 4 - Multiparameter
- 5 - Globe valve
- 6 - Adsorption column



Process diagram



APÊNDICE C- – DADOS DO TRATAMENTO AO AZUL DE METILENO

PLANTA PILOTO DE ADSORÇÃO - USO DE AZUL DE METILENO									Carvão Verde
Solução de AZUL DE METILENO A 100 PPM									
Sistema ligado às 11:30 ----- Desligado as 08:00									
PONTO	TIMER	□T	T	PRESSÃO	□P	pH	A	Concentração (mg/L)	Analise
1	11:30	00:00	00:05	0,8	0	9,73	0	0	
2	11:35	00:05	00:10	0,8	0	9,72	0	0	
3	11:40	00:05	00:20	0,8	0	8,62	0	0	
4	11:50	00:10	00:30	0,8	0	8,4	0	0	
5	12:00	00:10	01:00	0,8	0	8,23	0	0	
6	12:30	00:30	01:30	0,8	0	8,1	0	0	
7	13:00	00:30	02:00	0,8	0	8,1	0	0	
8	13:30	00:30	02:30	0,8	0	8,04	0	0	
9	14:00	00:30	03:00	0,8	0	8,01	0	0	
10	14:30	00:30	03:30	0,8	0	8,01	0	0	Não detectável
11	15:00	00:30	04:00	0,82	0,02	8,01	0	0	
12	15:30	00:30	04:30	0,82	0,02	7,98	0	0	
13	16:00	00:30	05:00	0,82	0,02	7,98	0	0	
14	16:30	00:30	05:30	0,82	0,02	7,94	0	0	
15	17:00	00:30	06:00	0,84	0,04	7,9	0	0	
16	17:30	00:30	06:30	0,86	0,06	7,9	0	0	
17	18:00	00:30	07:00	0,85	0,05	7,9	0	0	
18	18:30	00:30	07:30	0,82	0,02	7,9	0	0	
19	19:00	00:30	08:00	0,82	0,02	7,9	0	0	
20	19:30	00:30	08:30	0,82	0,02	7,88	-0,003	0,005	
21	20:00	00:30	09:00	0,84	0,04	7,85	0,002	0,022	
22	20:30	00:30	09:30	0,87	0,07	7,83	0,011	0,166	
23	21:00	00:30	10:00	0,88	0,08	7,79	0,014	0,212	
24	21:30	00:30	10:30	0,88	0,08	7,75	0,016	0,229	
25	22:00	00:30	11:00	0,88	0,08	7,74	0,018	0,26	
26	22:30	00:30	11:30	0,88	0,08	7,7	0,026	0,376	
27	23:00	00:30	12:00	0,9	0,1	7,7	0,039	0,576	Aceito pela resolução CONAMA
28	23:30	00:30	12:30	0,9	0,1	7,65	0,048	0,68	
29	00:00	00:30	13:00	0,92	0,12	7,65	0,111	1,624	
30	00:30	00:30	13:30	0,93	0,13	7,65	0,151	2,218	
31	01:00	00:30	14:00	0,96	0,16	7,63	0,275	4,043	
32	01:30	00:30	14:30	0,96	0,16	7,62	0,312	4,587	
33	02:00	00:30	15:00	0,96	0,16	7,60	0,382	5,621	
34	02:30	00:30	15:30	0,98	0,18	7,60	0,421	6,181	
35	03:00	00:30	16:00	0,98	0,18	7,60	0,504	7,402	
36	03:30	00:30	16:30	0,98	0,18	7,60	0,546	8,022	

37	04:00	00:30	17:00	1,01	0,21	7,60	0,675	9,915	
38	04:30	00:30	17:30	1,01	0,21	7,58	0,79	11,616	
39	05:00	00:30	18:00	1,02	0,22	7,58	0,919	13,513	
40	05:30	00:30	18:30	1,04	0,24	7,58	0,923	13,656	
41	06:00	00:30	19:00	1,06	0,26	7,56	1,111	16,334	
42	06:30	00:30	19:30	1,1	0,3	7,55	1,165	17,122	
43	07:00	00:30	20:00	1,1	0,3	7,55	2,474	36,364	
44	07:30	00:30	20:30	1,2	0,4	7,51	3,823	56,200	
45	08:00	00:30	21:00	1,3	0,5	7,51	4,695	69,011	Diluição
46	08:30	00:30	21:30	0,9	0,1	7,51	6,128	90,070	

ANEXO A1 - DISTRIBUIÇÃO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA (DTR) ANEXO

A medida da Distribuição do tempo de residência é fundamentada na injeção de uma substância do tipo pulso ou instantânea, denominada traçador, no sistema e a análise da concentração da substância que entra e que sai do reator (LEVENSPIEL, 1998, FOGLER, 2016).

Para padronizar a análise de curvas de concentração de saída versus tempo, curvas em um único reator para uma entrada de traçador em pulso, a medidas da concentração de saída são normalizadas dividindo os valores de concentração por uma fração apropriada de forma que a área sob a curva normalizada seja igual a um. As curvas normalizadas são normalmente conhecidas como curva de distribuição de tempo de residência. Quando uma adição de traçador é feita em pulso a área sob a curva normalizada é conhecida como curva E – idade de saída. A característica mais importante da curva E é que a área sob a curva é igual a um, como pode ser visto na Equação A1;

$$\int_0^{\infty} E(t_{\Delta c}) dt = 1 \quad (A1)$$

Onde E (t) é a função de distribuição do tempo de retenção. O valor de E (t) se relaciona com C (t), concentração e função do tempo, conforme a Equação A2:

$$E(t) = \frac{c(t)}{\int_0^{\infty} c(t) dt} \quad (A2)$$

A expressão obtida para um reator de mistura e dada pela equação da curva da idade de saída E(t) é obtida conforme a Equação A3:

$$E(t) = \frac{c(t)}{\int_0^{\infty} c(t) dt} = \frac{c_0 e^{-t/\tau}}{\int_0^{\infty} c_0 e^{-t/\tau} dt} = \frac{e^{-t/\tau}}{\tau} \quad (A3)$$

Onde o valor correspondente, baseado no tempo normalizado, $\theta = t/\tau$, é dada pela Equação A4:

$$E(\theta) = \tau E(t) = e^{-\theta} \quad (A4)$$

O tempo de residência médio para a curva E(t), dado pela equação acima e dada da derivação, a expressão resultante é dada pela Equação A5:

$$t_m = \frac{\int_0^{\infty} t E(t) dt}{\int_0^{\infty} E(t) dt} = \int_0^{\infty} t E(t) dt \quad (A5)$$

De forma similar quando é utilizada uma entrada em etapas a curva de concentração normalizada é conhecida como curva de distribuição de tempo de residência acumulado e é designada como curva F. A curva F é dada pela Equação A6:

$$F(t) = \int_0^{\infty} E(t) dt = 1 - e^{-t/\tau} \quad (A6)$$

Onde $F(t)$ é a função de tempo de residência cumulativo, a curva $F(t)$ é a integral da curva $E(t)$, e a curva $E(t)$ é derivada da curva $F(t)$. Pode-se definir que $F(t)$ representada a quantidade de traçador que esteve no reator por menos tempo do que o tempo t .

Desta forma, partículas de um fluido podem percorrer distintas passagens no reator, podendo gastar tempos diferentes para atravessarem todo comprimento do reator. A distribuição desses tempos para a corrente de fluido que deixa o reator é chamada de distribuição de idade de saída, E , ou a DTR do fluido

Interpretação prática dos ensaios com traçadores

Baseados nos estudos de Morrill (1932), surge a definição sobre o índice de dispersão e o inverso do índice dispersão é a média da eficiência volumétrica, surge que a razão dos valores de 90 percentil e do 10 percentil da curva do traçador pode ser utilizado para medir esses dados.

$$\text{Índice de dispersão de Morrill, IDM} = \frac{P_{90}}{P_{10}}$$

Onde P_{90} é o valor do 90 percentil do gráfico log probabilidade;

P_{10} é o valor do 10 percentil do gráfico log probabilidade.

Os valores dos percentis são obtidos pelo gráfico log probabilidade do tempo versus a porcentagem cumulativa do traçador total que atravessou o tanque. O valor de IDM para um reator de fluxo pistonado ideal é 1 e cerca de 22 para um reator de mistura completa. Já a eficiência volumétrica é dada pela Equação A7:

$$\text{Eficiência volumétrica, \%} = \frac{1}{IDM} \times 100 \quad (A7)$$