

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC
CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS – CCT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL – PPGEC

KARINA LUNELLI

EMPREGO DE BIOCARVÃO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE CONTENDO
AZO CORANTE: ESTUDOS EM BIORREATOR À MEMBRANA E EM COLUNAS
ADSORTIVAS

JOINVILLE
2023

KARINA LUNELLI

**EMPREGO DE BIOCARVÃO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE CONTENDO
AZO CORANTE: ESTUDOS EM BIORREATOR À MEMBRANA E EM COLUNAS
ADSORTIVAS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia Civil pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do Centro de Ciências Tecnológicas – CCT, da Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC.

Orientador: Prof. Dr. Tiago José Belli

JOINVILLE

2023

**Ficha catalográfica elaborada pelo programa de geração automática da
Biblioteca Setorial do CCT/UDESC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

Lunelli, Karina

Emprego de biocarvão para tratamento de efluente
contendo azo corante : estudos em biorreator à membrana e
em colunas adsorptivas / Karina Lunelli. -- 2023.
148 p.

Orientador: Tiago José Belli

Dissertação (mestrado) -- Universidade do Estado de
Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Joinville, 2023.

1. Colmatação das membranas. 2. Reaproveitamento de
resíduo. 3. Efluente têxtil. 4. Remoção de azo corante. 5.
Cinética de adsorção. I. Belli, Tiago José. II. Universidade do
Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

KARINA LUNELLI

**EMPREGO DE BIOCARVÃO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE CONTENDO
AZO CORANTE: ESTUDOS EM BIORREATOR À MEMBRANA E EM COLUNAS
ADSORTIVAS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia Civil pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do Centro de Ciências Tecnológicas – CCT, da Universidade do Estado de Santa Catarina – Udesc.

Orientador: Prof. Dr. Tiago José Belli

BANCA EXAMINADORA

Prof. Tiago José Belli, Dr.

Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC (presidente/orientador)

Membros:

Prof. André Aguiar Battistelli, Dr.

Universidade Estadual do Centro Oeste - Unicentro

Prof. Eduardo Bello Rodrigues, Dr.

Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC

Joinville, 19 de julho de 2023.

Aos incansáveis defensores da pesquisa científica que, mesmo diante de adversidades, permaneceram firmes na sua crença no conhecimento e na importância da ciência.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Tiago José Belli, pela oportunidade, apoio, orientação e incentivo na pesquisa. Além disso, sou extremamente grata pela compreensão das dificuldades que enfrentei ao longo do caminho. Nossa troca de figurinhas (literalmente) foram essenciais para que a construção deste trabalho fosse de um jeito muito mais leve.

Aos meus pais, Lourival e Jeovana, que foram minha base sólida ao longo desse período, sempre me apoiando e proporcionando as melhores condições possíveis para eu chegar até aqui. Às minhas irmãs, Katriane e Kamille, pelo apoio, amor e por nunca medir esforços para me ajudar. Sou imensamente grata por tê-los como minha família. Sem vocês, nada disso seria possível. Obrigado por estarem sempre ao meu lado!

Ao Marcio, por ser essa pessoa incrível que tanto soma em minha vida. Te agradeço por sempre me ouvir, pelas palavras de incentivo e por nossa convivência diária (mesmo a 500 km de distância). Você é a minha pessoa!

Aos meus amigos do coração que a Udesc proporcionou, Beatriz, Carol, Jean, Mayara e Cristiane, por acreditarem em mim e me ajudarem nos momentos de desespero (que foram muitos rs). Gratidão por fazerem parte da minha vida.

Às amigas de longa data, Bianca, Gabriela e Nicole, pelo apoio incondicional. Ter pessoas como vocês torna tudo mais fácil. Agora precisamos de uma noite regada a vinho e pizza. “É as guria”!!!

Aos amigos que fiz em Joinville, por ter tornado esse período tão marcante e cheio de experiências, em especial à Alicia, Eduarda, Julio, Maria Vitória, Naiah e Nicolas, que os nossos caminhos se cruzem novamente no futuro. Ps: saudades do ap 01.

À Dayane por sempre sanar minhas dúvidas quanto à formatação e tudo relacionado com base de dados. À Paula e ao Jessé, por compartilhar dos anseios, experiências e dificuldades durante o período na pós-graduação.

À Amanda, que tive o prazer de conhecer no final dessa trajetória. Te agradeço pelas trocas de informações e por sempre estar disponível quando precisei, seja para separar um reagente ou por uma palavra de conforto.

À Djulia, por ter repassado todo o seu conhecimento da rotina do laboratório e de como operar o reator, foram dias intensos que ficarão para sempre! E ao Álvaro,

meu amigo e parceiro de bolsa durante a graduação, agradeço por todo o trabalho incansável no reator, seja durante o dia ou até altas horas da madrugada. Poucos moem e peneiram carvão como você!!!

Aos membros da banca avaliadora, Prof. Dr. André Aguiar Battistelli e Prof. Dr. Eduardo Bello Rodrigues por aceitarem esse convite e pelas suas contribuições que enriqueceram este trabalho.

À Universidade Estadual de Santa Catarina, pela estrutura e qualidade de ensino oferecida. À Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina por me conceder uma bolsa de auxílio financeiro. À empresa DyStar pelo fornecimento do corante utilizado.

A todos que contribuíram para este trabalho, direta ou indiretamente, muito obrigada!

“Quem não senta para aprender,
não pode levantar para ensinar.”

(Paulo Freire)

RESUMO

O setor têxtil é um grande poluidor das águas devido ao uso de corantes tóxicos e recalcitrantes. Esses corantes são difíceis de serem removidos por métodos biológicos convencionais, sendo necessário adotar abordagens que combinem processos físico-químicos e biológicos para se obter um melhor desempenho quanto a sua remoção. Nesta perspectiva, este trabalho teve por objetivo avaliar a utilização de biocarvão associado ao sistema de biorreator à membrana (BRM) alimentado com efluente têxtil sintético contendo azo corante. Foi avaliado o emprego do biocarvão como pós tratamento do permeado do BRM, assim como a utilização do biocarvão no BRM misturado no tanque de aeração. Para os estudos no BRM, utilizou-se de uma unidade experimental em escala piloto, constituída de tanque anóxico (24,75 L) seguida de tanque aeróbio (35 L), cujo qual era alimentado com efluente têxtil sintético contendo o azo corante Remazol Violeta Brilhante (RBV-5R). O BRM foi operado mediante duas estratégias operacionais de 50 dias cada, denominadas de E-1 (sem adição de biocarvão) e E-2 (com adição de 10 g L⁻¹ de biocarvão em pó). Análises de cor, corante e DQO foram realizadas para avaliar o desempenho do reator quanto ao tratamento do efluente. As condições de filtrabilidade do licor misto foram avaliadas por meio dos testes de tempo de sucção capilar (CST) e resistência específica da torta (RET), bem como pela velocidade de colmatagem das membranas (VC). A caracterização do biocarvão foi procedida por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise textural e ponto de carga zero (pH_{pcz}). Os resultados dos estudos cinéticos indicaram que a adsorção no biocarvão se dá pelo mecanismo de quimissorção (modelo de pseudo-segunda ordem) e ocorre em multicamada (isoterma de Freundlich), com possibilidade de atuação da fisissorção nas camadas subsequentes. A eficiência de remoção de corante apresentou um aumento imediato após a adição do biocarvão no BRM, atingindo valores superiores a 90%, mas que logo decaiu em função da saturação do biocarvão. Houve uma redução expressiva na VC das membranas (87%) a partir da adição do biocarvão no BRM, resultado atribuído à menor DQO_{solúvel} do licor misto na presença do material adsorvente. Os resultados obtidos pelos ensaios de CST, CST-N e RET corroboram com perfil da VC do BRM. Por fim, as colunas adsorativas revelaram um desempenho superior com o biocarvão em pó devido ao aumento da área superficial das partículas que potencializa a sua capacidade de adsorção. De maneira geral, o uso do biocarvão como material

adsorvente pode ser vista como uma alternativa promissora para complementar o tratamento de efluentes têxteis. Além disso, o fato de ser um material residual e de baixo custo de aquisição torna sua aplicação ainda mais atrativa.

Palavras-chave: Colmatação das membranas; Reaproveitamento de resíduo; Efluente têxtil; Remoção de azo corante; Cinética de adsorção.

ABSTRACT

The textile sector is a major water polluter due to the use of toxic and recalcitrant dyes. These dyes are difficult to be removed by conventional biological methods, being necessary to adopt approaches that combine physical-chemical and biological processes to obtain a better performance regarding their removal. In this perspective, this work aimed to evaluate the use of biochar associated with the membrane bioreactor (MBR) system fed with synthetic textile effluent containing azo dye. The use of biochar as post-treatment of the MBR permeate was evaluated, as well as the use of biochar in the MBR mixed in the aeration tank. For the studies in the MBR, an experimental unit was used on a pilot scale, consisting of an anoxic tank (24.75 L) followed by an aerobic tank (35 L), which was fed with synthetic textile effluent containing the azo dye Remazol Violeta Brilliant (RBV-5R). The MBR was operated using two operational strategies of 50 days each, called E-1 (without addition of biochar) and E-2 (with addition of 10 g L⁻¹ of powdered biochar). Color, dye and COD analyzes were carried out to evaluate the reactor's performance in terms of effluent treatment. The filterability conditions of the mixed liquor were evaluated using capillary suction time (CST) and cake specific resistance (RET) tests, as well as the membrane fouling rate (MFR). The characterization of the biochar was carried out using scanning electron microscopy (SEM), textural analysis and zero load point (pH_{pzc}). The results of the kinetic studies indicated that the adsorption on biochar occurs by the chemisorption mechanism (pseudo-second order model) and occurs in multilayer (Freundlich isotherm), with the possibility of physisorption acting in the subsequent layers. The dye removal efficiency showed an immediate increase after the addition of biochar to the MBR, reaching values above 90%, but which soon declined due to the saturation of the biochar. There was a significant reduction in the VC of the membranes (87%) after the addition of biochar to the MBR, a result attributed to the lower soluble COD of the mixed liquor in the presence of the adsorbent material. The results obtained by the CST, CST-N and RET tests corroborate with the MFR profile of the MBR. Finally, the adsorptive columns revealed a superior performance with powdered biochar due to the increase in the surface area of the particles, which enhances their adsorption capacity. In general, the use of biochar as an adsorbent material can be seen as a promising alternative to complement the treatment of textile effluents. Furthermore, the

fact that it is a waste material and has a low acquisition cost makes its application even more attractive.

Keywords: Membrane fouling; Waste reuse; Textile effluent; Azo dye removal; Adsorption kinetics.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fluxograma simplificado das etapas do processamento úmido dos tecidos em indústrias têxteis	31
Figura 2 - Representação da degradação enzimática da molécula de azo corante em ambiente anaeróbio e aeróbio	37
Figura 3 - Configurações básica do BRM de (a) módulo externo e (b) módulo submerso.....	41
Figura 4 - Diferentes configurações de BRM com módulo submerso	42
Figura 5 - Representação do processo de colmatação	47
Figura 6 - Esquema do processo de adsorção	48
Figura 7 - Esquema apresentando os diferentes tipos de poros em um sólido quanto à sua forma.....	50
Figura 8 - Fluxograma geral da pesquisa	60
Figura 9 - Representação esquemática da unidade experimental	62
Figura 10 - Unidade experimental	62
Figura 11 - Imagem e representações esquemáticas do módulo de membranas utilizado	63
Figura 12 - Biocarvão (a) <i>in natura</i> e (b) em pó (após moagem)	66
Figura 13 - Estrutura molecular do RBV-5R e imagem do efluente sintético produzido para alimentar a unidade experimental	67
Figura 14 - Processo de (a) moagem e (b) peneiramento para (c) obtenção do biocarvão em pó	68
Figura 15 - Aparato experimental e metodologia utilizada para obter as TCOs	72
Figura 16 - Representação do procedimento respirométrico para determinação da (1) TCO _{Endógena} e (2) TCO _{Heterotrófica}	72
Figura 17 - Vista (a) frontal e (b) lateral do módulo de membranas de microfiltração Polymem	75
Figura 18 - Aparato experimental utilizado para determinação das resistências à filtração	76
Figura 19 - Representação esquemática do ensaio de coluna de adsorção.....	81
Figura 20 - pH _{pcz} do biocarvão granular e em pó	87

Figura 21 - Fotomicrografias do biocarvão em pó <i>in natura</i> com (a) ampliação de 500x e (b) de 1.000x; e do biocarvão em pó saturado com (c) ampliação de 500x e (d) de 1.000x	88
Figura 22 - Aplicação dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para o biocarvão (a) granular e (b) em pó	90
Figura 23 – Curvas dos dados experimentais com a aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich, para o biocarvão (a) granular e (b) em pó.....	93
Figura 24 - Concentrações de (a) corante e (b) cor, no esgoto e no permeado, e suas respectivas eficiências de remoção ao longo dos dias operacionais	95
Figura 25 - Comparação entre a amostra de esgoto e o permeado (a) no início da E-1 e (b) no início da E-2	99
Figura 26 - Varredura espectral das amostras filtradas dos diferentes pontos amostrais do sistema no final da (a) E-1 e (b) E-2	100
Figura 27 - Varredura espectral das amostras em diferentes pontos da unidade experimental relativas ao final da E-1 e E-2 para a faixa visível (a) e (b) ultravioleta	101
Figura 28 - Perfil de absorbância em λ de 280 nm em diferentes pontos da unidade experimental para cada estratégia operacional.....	103
Figura 29 - Valores de entrada (afluente) e saída (permeado) de DQO e respectivas eficiências de remoções ao longo dos dias operacionais.....	104
Figura 30 - Distribuição do percentual médio de remoção de DQO em cada estratégia operacional	107
Figura 31 - Evolução no teor de sólidos suspensos totais e voláteis, bem como a relação SSV/SST no (a) tanque anóxico e (b) reator aeróbio ao longo dos dias operacionais.....	108
Figura 32 - Evolução no teor de sólidos dissolvidos totais, voláteis e relação SDV/SDT no tanque aeróbio ao longo dos dias operacionais.....	110
Figura 33 - Evolução da PTM ao longo dos dias operacionais	111
Figura 34 - Valores do CST e CST normalizado (CST-N) do licor misto do reator ao longo dos dias operacionais	113
Figura 35 - Resistência específica da torta (RET) ao longo dos dias operacionais	114
Figura 36 - Correlação entre a PTM e indicadores de propensão à colmatação, como: (a) CST, (b) DQO e (c) RET	115

Figura 37 - Resistências específicas à filtração das diferentes frações do licor misto: solúvel (R_{sol}), coloidal (R_{col}) e dos sólidos em suspensão (R_{ss}), em cada estratégia operacional	116
Figura 38 - Representação percentual das frações do licor misto em cada estratégia operacional	117
Figura 39 - Aspecto visual do módulo de membrana ao final da E-1 e E-2	118
Figura 40 - Comportamento das concentrações de cor verdadeira e corante durante a realização do ensaio de coluna de adsorção com a utilização do biocarvão (a) granular e (b) em pó.....	119
Figura 41 - Varredura espectral das amostras coletadas nos diferentes tempos registrados no ensaio de coluna com o uso do biocarvão granular e em pó	121
Figura 42 - Massa total de poluentes removida após a finalização do ensaio	125

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Classificação dos corantes de acordo com o método de aplicação e o substrato utilizado	34
Quadro 2 - Classificação dos corantes de acordo com a estrutura química e seus respectivos grupos cromóforos	35
Quadro 3 - Diferentes aspectos entre a fisissorção e a quimissorção	49
Quadro 4 - Classificação de poros quanto à sua dimensão e função principal	51
Quadro 5 - Estudos encontrados na literatura visando melhorias no tratamento de efluentes com o uso de biocarvão	59
Quadro 6 - Parâmetros analisados em diferentes pontos amostrais	70
Quadro 7 - Métodos analíticos e periodicidade de cada parâmetro monitorado	71
Quadro 8 - Frequência e referência adotada das análises realizadas para avaliar o potencial de incrustação do licor misto	73
Quadro 9 - Análises realizadas para caracterizar o material adsortivo, bem como as amostras analisadas e o laboratório responsável	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Caracterização do efluente bruto da indústria têxtil	33
Tabela 2 - Propriedades do azo corante RBV-5R	38
Tabela 3 - Padrões de lançamento do efluente industrial em corpo receptor	39
Tabela 4 - Especificações técnicas do módulo de membranas Zenon	64
Tabela 5 - Parâmetros operacionais do BRM.....	65
Tabela 6 - Composição do efluente têxtil sintético	66
Tabela 7 - Especificações técnicas do módulo de membranas Polymem.....	75
Tabela 8 - Composição elementar química orgânica do biocarvão e o teor de carbono	77
Tabela 9 - Composição elementar inorgânica e na forma de óxidos	78
Tabela 10 - Parâmetros operacionais adotados na coluna de adsorção	82
Tabela 11 - Análise textural do biocarvão na forma granular e em pó	85
Tabela 12 - Cinética de adsorção do azo corante RBV-5R utilizando o biocarvão granular e em pó e o seu respectivo percentual de remoção	89
Tabela 13 - Parâmetros cinéticos da adsorção de RBV-5R no biocarvão granular e em pó, conforme o modelo matemático de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.....	91
Tabela 14 - Isotermas de equilíbrio de adsorção do azo corante RBV-5R utilizando o biocarvão granular e em pó para o tempo de contato (tc) de 100 e 85 minutos, respectivamente, bem como o percentual de remoção de corante	92
Tabela 15 - Parâmetros isotérmicos da adsorção de RBV-5R no biocarvão granular e em pó, ajustado nos modelos de Langmuir e Freundlich	93
Tabela 16 - Concentrações médias de corante e cor e respectivas eficiências de remoções para cada estratégia operacional	97
Tabela 17 - Absorbância da entrada (esgoto) e saída (permeado) das substâncias de azo corante e aminas aromáticas, bem como seu percentual de redução de absorbância, durante as duas estratégias operacionais.....	103
Tabela 18 - Concentrações médias de DQO e desvio padrões por etapa de tratamento nas duas estratégias operacionais.....	105
Tabela 19 - Valores médios e desvio padrão da TCO _{vol} e TCO _{esp} das bactérias heterotróficas nas duas estratégias operacionais	106

Tabela 20 - Valores médios e o desvio padrão da VC, CST, SST, CST normalizado (CST-N) e RET para as duas estratégias operacionais	112
Tabela 21 - Absorbância da faixa máxima das substâncias de azo corante e aminas aromáticas das amostras coletadas em coluna com biocarvão granular e em pó, bem como seu respectivo percentual de redução de absorbância	123

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Aminas aromáticas
ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil
A/M	Alimento/microrganismo
BRM	Biorreator à membrana
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COV	Carga orgânica volumétrica
CST	<i>Capillary suction time</i> (tempo de sucção capilar)
CST-N	Tempo de sucção capilar normalizado
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
EPS	<i>Extracelullar polymeric substances</i> (substâncias poliméricas extracelulares)
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
LACAMI	Laboratório de Caracterização Microestrutural
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFI	<i>Membrane fouling index</i> (índice de incrustação da membrana)
MLE	Ludzack-Ettinger modificado
MMA	Ministério do Meio Ambiente
NH ₃	Nitrogênio amoniacal
NTK	Nitrogênio total
OD	Oxigênio dissolvido
pH _{pcz}	Ponto de carga zero
pH	Potencial hidrogeniônico
PTM	Pressão transmembrana
RBV-5R	Remazol violeta brilhante – 5R
RET	Resistência específica da torta
SATC	Sociedade de Assistência aos Trabalhadores do Carvão
SDV	Sólidos dissolvidos voláteis
SDT	Sólidos dissolvidos totais
SMP	<i>Soluble microbial products</i> (produtos microbianos solúveis)

SSV	Sólidos suspensos voláteis
SST	Sólidos suspensos totais
TAM	Taxa de aeração da membrana
TCO	Taxa de consumo de oxigênio
TDH	Tempo de detenção hidráulica
UDESC	Universidade do Estado de Santa Catarina
VC	Velocidade de colmatação
VMP	Valor máximo permitido

LISTA DE SÍMBOLOS

L	Litros
%	Porcento
R\$	Reais
°C	Graus Celsius
mg	Miligramma
Pt	Platina
Cu	Cobre
g	Grama
mol	Mol
nm	Nanômetro
mL	Mililitro
h	Hora
µm	Micrômetro
m ³	Metro cúbico
m ²	Metro quadrado
θ_c	Idade do lodo (d)
bar	Bar
kJ	Quilojoule
ϕ_m	Diâmetro médio
min	Minuto
Pa	Pascal
d	Dia
Q_E	Vazão de entrada
Q_R	Vazão de recirculação do lodo
J	Fluxo de filtração
E-1	Primeira estratégia operacional
E-2	Segunda estratégia operacional
MW	Megawatts
°	Graus
$TCO_{End\acute{o}gena}$	Taxa de consumo de oxigênio pela respiração endógena

$\text{TCO}_{\text{Heterotrófica}}$	Taxa de consumo de oxigênio pela respiração exógena heterotrófica
NaAc	Acetato de sódio
R_{sol}	Resistência devido à fração solúvel
R_{col}	Resistência devido à fração coloidal
R_{ss}	Resistência devido à fração de sólidos em suspensão
R_{membrana}	Resistência da membrana
R_{total}	Resistência total
R_{torta}	Resistência da torta
Å	Angstrom
K	Kelvin
O_2	Oxigênio
S	Segundo
Rpm	Rotações por minuto
R^2	Coeficiente de determinação
TCO_{vol}	Taxa de consumo de oxigênio volumétrica
TCO_{esp}	Taxa de consumo de oxigênio específica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	26
1.1	OBJETIVOS	29
1.1.1	Objetivo geral	29
1.1.2	Objetivos específicos.....	29
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	30
2.1	INDÚSTRIA TÊXTIL	30
2.1.1	Etapas do processo têxtil e caracterização do efluente líquido	31
2.1.2	Classificação de corantes têxteis	33
2.1.2.1	<i>Remazol Violeta Brilhante – 5R</i>	38
2.1.3	Legislação aplicável ao tratamento de efluente têxtil.....	39
2.2	BIORREATOR À MEMBRANA.....	40
2.2.1	Configuração dos BRMs	40
2.2.2	Aspectos operacionais	42
2.2.2.1	<i>Taxa de aeração da membrana (TAM)</i>	42
2.2.2.2	<i>Tempo de detenção hidráulica (TDH)</i>	43
2.2.2.3	<i>Idade do lodo (θ_c)</i>	44
2.2.2.4	<i>Pressão transmembrana (PTM)</i>	46
2.2.3	Incrustação das membranas	46
2.3	ADSORÇÃO.....	47
2.3.1	Fatores que influenciam no processo de adsorção.....	49
2.3.1.1	<i>Área superficial e porosidade do adsorvente</i>	49
2.3.1.2	<i>Temperatura</i>	51
2.3.1.3	<i>pH</i>	52
2.3.1.4	<i>Características do adsorvato</i>	52
2.3.2	Biocarvão como material adsorvente	52
2.3.3	Cinética de adsorção	54
2.3.3.1	<i>Modelo de pseudo-primeira ordem</i>	54
2.3.3.2	<i>Modelo de pseudo-segunda ordem</i>	55
2.3.4	Isotermas de adsorção	56
2.3.4.1	<i>Isoterma de Langmuir</i>	56
2.3.4.2	<i>Isoterma de Freundlich</i>	57

2.4	BIORREATOR À MEMBRANA COM ADIÇÃO DE BIOCARVÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTE	57
3	METODOLOGIA	60
3.1	TIPO DE PESQUISA.....	61
3.2	UNIDADE EXPERIMENTAL: BIORREATOR A MEMBRANA (BRM).....	61
3.2.1	Funcionamento e operação do reator.....	64
3.2.1.1	<i>Estratégias operacionais</i>	65
3.2.2	Inoculação e alimentação do reator.....	66
3.2.3	Preparo e aplicação do biocarvão no reator	67
3.2.4	Controle da idade do lodo do reator	69
3.2.5	Limpeza das membranas	69
3.2.6	Monitoramento da unidade experimental	70
3.2.7	Determinação da taxa de consumo de oxigênio (TCO) do licor misto por bactérias heterotróficas	71
3.2.8	Avaliação do potencial de incrustação do licor misto.....	73
3.2.8.1	<i>Resistência específica da torta (RET)</i>	73
3.2.8.2	<i>Determinação das resistências à filtração</i>	74
3.2.8.3	<i>Tempo de sucção capilar (CST)</i>	77
3.3	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIOCARVÃO	77
3.4	DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO AZO CORANTE	80
3.5	ENSAIOS EM COLUNA DE ADSORÇÃO	81
3.5.1	Parâmetros operacionais para os ensaios de adsorção em coluna..	82
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	84
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO	84
4.1.1	Análise textural (método BET)	84
4.1.2	Ponto de carga zero (pH_{pcz})	86
4.1.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	87
4.1.4	Estudos cinéticos de adsorção	89
4.1.4.1	<i>Isotermas de adsorção</i>	92
4.2	INFLUÊNCIA DO BIOCARVÃO NO DESEMPENHO DO BRM	95
4.2.1	Remoção de azo corante RBV-5R e cor.....	95
4.2.2	Remoção de DQO	104
4.2.3	Evolução do teor de sólidos.....	107
4.3	AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE INCRUSTAÇÃO DO LICOR MISTO	111

4.4	UTILIZAÇÃO DE BIOCARVÃO NA FORMA GRANULAR E EM PÓ EM ENSAIOS DE COLUNA DE ADSORÇÃO.....	118
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	126
6	RECOMENDAÇÕES.....	129
	REFERÊNCIAS.....	130

1 INTRODUÇÃO

Muitos processos industriais, como a indústria têxtil, geram efluentes caracterizados pelo alto teor de compostos orgânicos e diversos poluentes de difícil biodegradabilidade (KIANI *et al.*, 2020). Além disso, o setor têxtil é caracterizado pela grande quantidade de água utilizada no processo produtivo, principalmente na etapa de beneficiamento, responsável pelo enobrecimento dos tecidos e garantia de qualidade do produto (ATAV *et al.*, 2022). Samanta *et al.* (2019) estimam que o consumo de água se encontra na faixa de 100 a 150 L para cada quilograma de tecido fabricado.

O alto consumo de água da indústria têxtil se dá pela sua utilização como meio de transporte de produtos químicos adicionados durante o processo, bem como, para remoção de impurezas ou produtos indesejáveis em excesso (REGO, 2008). Além disso, o efluente têxtil apresenta uma forte coloração, ocasionada pela presença de até 50% dos corantes aplicados no tingimento que são perdidos na etapa de lavagem, por não se fixarem adequadamente às fibras (LELLIS *et al.*, 2019). Na maioria dos casos, os corantes utilizados na indústria são os do tipo azo, representando mais de 70% do comércio mundial, devido à sua simplicidade estrutural e alta capacidade tintorial (YURTSEVER; CALIMLIOGLU; SAHINKAYA, 2017).

Entretanto, os corantes azoicos são considerados altamente perigosos, visto que podem ser convertidos em compostos causadores de câncer, além de ser um tipo de poluente tóxico e recalcitrante, dificultando sua remoção (TKACZYK; MITROWSKA; POSYNIK, 2020). Com isso, verifica-se a necessidade de um tratamento efetivo do efluente contendo esses compostos, pois, se lançados indevidamente nos corpos hídricos, podem causar alterações nas propriedades físicas, químicas e/ou biológicas da água, ocasionando problemas de saúde pública e perda da biodiversidade (YUKSELER *et al.*, 2017).

Atualmente, a tecnologia de biorreatores à membrana (BRM) apresenta-se como um processo promissor para o tratamento de águas residuárias, seja de origem doméstica ou industrial (HUANG *et al.*, 2021). Os BRMs surgem como uma variante do processo de lodos ativados, em que seus módulos de membrana podem reter com grande eficiência os sólidos em suspensão das

águas residuárias, sem a necessidade de um tanque de sedimentação, característico do sistema de lodos ativados. Essa tecnologia se destaca ainda por possibilitar uma maior remoção de nutrientes, aumentar a degradação de compostos de baixa biodegradabilidade e gerar menos lodo excedente, em comparação aos processos convencionais (JUDD, 2016).

Porém, um dos maiores entraves da tecnologia de BRMs diz respeito ao processo de colmatação das membranas, que leva a um aumento da pressão transmembrana (PTM) durante a etapa de filtração, acrescentando um maior custo na manutenção do processo (KRZEMINSKI *et al.*, 2017). Além disso, alguns pesquisadores evidenciaram que os BRMs convencionais não são capazes de remover efetivamente os corantes azoicos, com percentuais de remoção entre 20 e 60% (DEOWAN *et al.*, 2013; LUONG *et al.*, 2016). Dessa forma, verifica-se a necessidade de complementar o tratamento obtido pelos BRMs, de forma a gerar um efluente final com mínimo residual de poluentes, com destaque àqueles compostos de difícil remoção, como os corantes azoicos (KUMAR *et al.*, 2016).

Dentre as alternativas recentemente estudadas para garantir um polimento adicional do efluente de BRMs, a adsorção vem ganhando destaque nos últimos anos (CHUN *et al.*, 2021; KAYA *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2022; ZHANG; LIANG; ZHANG, 2022). A adsorção pode ser entendida como um processo de transferência de massa no qual o material adsorvente remove constituintes dissolvidos de uma solução aquosa, atraindo o poluente na superfície do adsorvente, a depender das características da natureza do adsorvente e condições experimentais (KAUSAR *et al.*, 2018). Marín (2015) relata ser uma técnica relativamente fácil de ser aplicada e razoavelmente barata, que vem sendo utilizada no tratamento de efluentes e obtendo bons resultados na remoção de contaminantes, podendo alcançar eficiências de remoção superiores a 90%. Ainda, alguns pesquisadores relataram que processos adsorptivos auxiliam na minimização da incrustação de membranas, o que torna essa técnica ainda mais atrativa se utilizada junto ao BRM (SIMA *et al.*, 2017).

Pesquisas anteriores investigaram o uso de carvão ativado como material adsorvente junto ao BRM (ASIF *et al.*, 2020; HAI *et al.*, 2011; MAI; KUNACHEVA;

STUCKEY, 2018; XIAO *et al.*, 2017; WOO *et al.*, 2016). Contudo, Zhi *et al.*, (2014) ressaltam que o alto custo desse tipo de carvão tem limitado sua ampla utilização em reatores operando em escala plena. Dessa forma, a utilização de outras fontes de carvão menos custosas tem sido encarada como uma alternativa para viabilizar esse processo. Nesse sentido, o biocarvão, ou *biochar* vem sendo foco de inúmeras pesquisas na área de saneamento (CHEN *et al.*, 2020; CHENG *et al.*, 2021; JIANG *et al.*, 2020; LEI *et al.*, 2022; SIMA *et al.*, 2017). O biocarvão, um subproduto de baixo custo gerado a partir da pirólise de biomassa, tem sido utilizado como adsorvente em soluções aquosas, em que seu custo de produção não é mais que 10% do custo do carvão ativado (LUO *et al.*, 2015).

O biocarvão pode ser de origem vegetal ou animal, tendo como exemplos os resíduos florestais, agrícolas e a fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos (FAN *et al.*, 2017). Além disso, o biocarvão se caracteriza como um material rico em carbono, com alta estrutura porosa, grande área superficial, grupos funcionais, fácil separação e baixo custo. Logo, o biocarvão emerge como alternativa interessante de ser utilizada como material adsorvente junto às estações de tratamento de efluentes (FAZAL *et al.*, 2020).

No entanto, mesmo com a grande notoriedade que o biocarvão ganhou nos últimos anos, há uma limitação de estudos que investigaram a sua aplicação diretamente no BRM, junto ao licor misto do reator. Da mesma forma, são raras as pesquisas que associam o uso de biocarvão com o BRM para o tratamento de efluentes têxteis. Assim, percebe-se uma lacuna na literatura quanto à disponibilidade de trabalhos que tenham investigado o impacto do biocarvão sobre a remoção de corantes de efluentes têxteis ou sobre o processo de colmatação das membranas em BRMs.

É oportuno ressaltar também que realizar estudos que envolvam a inserção de um resíduo industrial, como o biocarvão, no processo de tratamento de efluente pode ser considerado uma alternativa que visa a sustentabilidade, visto que se tem a remoção de um composto de difícil biodegradabilidade e o reaproveitamento de um resíduo, o que vem a ser uma alternativa atrativa às indústrias.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Estudar a utilização de biocarvão em biorreator à membrana e em colunas adsorptivas como alternativa ao tratamento de efluente contendo azo corante.

1.1.2 Objetivos específicos

- a) Investigar a cinética de adsorção de corante considerando o uso do biocarvão na forma granular e em pó;
- b) Avaliar a eficiência de um BRM associado ao biocarvão na remoção de cor, corante, matéria orgânica e sólidos dissolvidos;
- c) Avaliar o impacto da adição do biocarvão no processo de colmatação das membranas e na filtrabilidade do licor misto;
- d) Investigar o emprego do biocarvão como pós-tratamento do permeado do BRM em colunas adsorptivas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados conceitos teóricos literários para o desenvolvimento desta pesquisa, abordando a indústria têxtil, a tecnologia de biorreatores à membrana e o processo de adsorção.

2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

Sendo uma das indústrias mais tradicionais do mundo, a indústria têxtil está presente no Brasil desde o início do século XIX, em que era caracterizado como um setor pouco explorado e com estabelecimentos de pequeno porte (SOUZA, 2021). Segundo dados do IEMI (2021), o mercado têxtil mundial segue em expansão, tanto em relação ao volume produzido quanto ao seu comércio exterior, principalmente com a China detendo a maior predominância na exportação de artigos têxteis e de vestuário, com 31,7%. O Brasil é enquadrado no perfil de “produtor-consumidor”, por ser autossuficiente na produção de algodão (IEMI, 2021) e possuir a maior e única cadeia têxtil completa do ocidente, que vai desde a produção das fibras aos desfiles de moda, passando por todas as etapas do complexo têxtil (ABIT, 2022).

O setor possui grande influência econômica no país, principalmente na geração de rendas e empregos, com 1,36 milhão de empregados diretos e 24,6 mil unidades produtivas por todo o território nacional, tornando-se o segundo maior empregador da indústria brasileira de transformação (ABIT, 2022). Ainda conforme a Associação Brasileira da Indústria Têxtil (ABIT), o segmento têxtil produziu, em 2020, 7,93 bilhões de peças (vestuário, meias, acessórios, linha lar e artigos técnicos), faturando R\$ 161 bilhões, o que representa 5% da produção da indústria brasileira de transformação, um valor expressivo visto a diversidade de produtos que ela produz (IEMI, 2021).

Na região Sul, o estado de Santa Catarina possui a segunda maior concentração da indústria têxtil e de confecção do país, com 18,6%, ficando atrás apenas do estado de São Paulo (26,1%) (IEMI, 2021). Segundo o MTP (2019), quatro microrregiões do estado compõem o ranking das 30 maiores microrregiões em termos de remuneração do trabalhador e produtores de têxteis

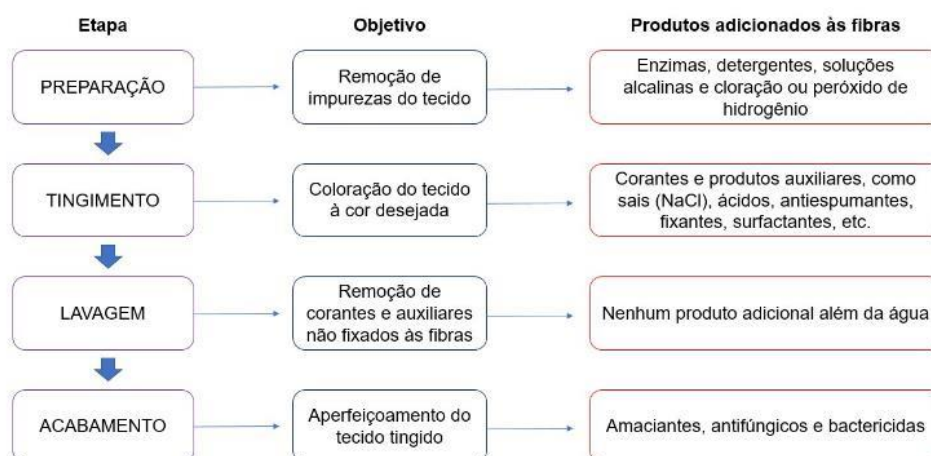
do país, sendo Blumenau (1º lugar), Joinville (4º lugar), São Bento do Sul (21º lugar) e Itajaí (24º lugar). Além disso, é o segmento que mais emprega no estado, com cerca de 160 mil trabalhadores, representando 20,1% da indústria catarinense (FIESC, 2020).

2.1.1 Etapas do processo têxtil e caracterização do efluente líquido

Conhecida pela geração de grandes volumes de efluente líquido, a indústria têxtil é uma das indústrias que mais consomem água em diferentes etapas do processo produtivo (ERKAN *et al.*, 2020), onde estima-se que para cada quilograma de tecido fabricado, o consumo se encontra na faixa de 100 a 150 L (SAMANTA *et al.*, 2019). Há dois tipos de processos que agrupam as etapas da cadeia de produção de artigos têxteis: (i) os processos úmidos, como preparação, tingimento, lavagem e acabamento dos tecidos e; (ii) os processos secos, como malharia, tecelagem e confecção (LUCENA, 2021).

Os processos úmidos são os responsáveis pela parcela majoritária de geração de efluente com altas cargas de corante, produtos químicos e matéria orgânica, visto que uma porção mínima de água é incorporada ao produto final da produção têxtil e o restante é descartado (SAMANTA *et al.*, 2019). A Figura 1 ilustra as etapas envolvidas nesse processo, bem como o seu objetivo principal e os produtos adicionados às fibras.

Figura 1 - Fluxograma simplificado das etapas do processamento úmido dos tecidos em indústrias têxteis



Fonte: Adaptado de Starling (2016).

A etapa de preparação consiste na remoção de impurezas indesejadas dos tecidos, através da aplicação de enzimas, detergentes ou soluções alcalinas, para que seja feito o branqueamento dos tecidos a partir da adição de peróxido de hidrogênio ou compostos clorados (STARLING, 2016). Posteriormente, é realizado o tingimento dos tecidos, considerada parte essencial do processo físico-químico, no qual são aplicados corantes orgânicos sintéticos e outros produtos químicos auxiliares para alcançar a coloração desejada do material (SINGH; VAJPAYEE; LEDWANI, 2021).

Na sequência, ocorre a remoção de corantes e químicos auxiliares que não se fixam adequadamente às fibras durante a etapa de lavagem, em que os valores de fixação são variáveis, a depender das técnicas de aplicação adotadas pelas indústrias têxteis (LUCENA, 2021). Habiba *et al.* (2019) estimam que 10 a 20% da parcela de corante aplicada é perdida durante a lavagem; já Lellis *et al.* (2019) consideram que essa perda varia na faixa entre 15 e 50%. Por fim, ocorre o processo de acabamento, que é a etapa responsável pelo aperfeiçoamento do tecido tingido, por meio da aplicação de amaciantes, antifúngicos e bactericidas (STARLING, 2016).

Essas etapas são realizadas no setor de beneficiamento dos tecidos, responsável pelo enobrecimento e garantia de qualidade do produto (ATAV *et al.*, 2022). O alto consumo de água neste setor se dá pela sua utilização como meio de transporte dos produtos químicos adicionados durante o processo, bem como para remoção de impurezas ou produtos indesejáveis em excesso, por meio da lavagem (ERKAN *et al.*, 2020). Devido à quantidade de químicos e aditivos utilizados, os efluentes têxteis são caracterizados pelo alto teor de compostos orgânicos e diversos poluentes de difícil biodegradabilidade, resultando em altas concentrações de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio (DQO) e; baixa concentração de Oxigênio Dissolvido (OD), indicando o alto grau poluidor desse tipo de efluente.

Em razão das diferenças no processo de fabricação e/ou os tipos de insumos e produtos químicos utilizados no parque industrial, como mostra a Figura 1, a caracterização do efluente têxtil pode ser um grande desafio, principalmente a escolha do tipo de tratamento. Os principais compostos utilizados são sais, detergentes e corantes, sendo, em sua maioria, substâncias

recalcitrantes e tóxicas (JUSTINO *et al.*, 2019). Isto posto, a Tabela 1 sumariza os valores médios dos principais parâmetros do efluente proveniente da indústria têxtil.

Tabela 1 - Caracterização do efluente bruto da indústria têxtil

Parâmetro	Valor médio	Parâmetro	Valor médio
pH	6 - 10	Fósforo	< 10 mg L ⁻¹
Temperatura	35 - 45 °C	Óleos e graxas	10 - 30 mg L ⁻¹
DBO ₅	80 - 6.000 mg L ⁻¹	NTK	10 - 30 mg L ⁻¹
DQO	150 - 12.000 mg L ⁻¹	NH ₃	20 - 30 mg L ⁻¹
SST	15 - 8.000 mg L ⁻¹	Nitrato	< 5 mg L ⁻¹
SSV	2.900 - 3.100 mg L ⁻¹	Corante	10 - 1.000 mg L ⁻¹
Cloro	1.000 - 6.000 mg L ⁻¹	Cor verdadeira	50 - 2.500 mg Pt L ⁻¹

pH: Potencial Hidrogeniônico; DBO_{5,20}: Demanda Bioquímica de Oxigênio no quinto dia; DQO: Demanda Química de Oxigênio; SST: Sólidos Suspensos Totais; SSV: Sólidos Suspensos Voláteis; NTK: Nitrogênio Total; NH₃: Nitrogênio Amoniacal.

Fonte: Adaptado de Ghaly *et al.* (2013).

Analisando a Tabela 1, é importante destacar alguns parâmetros que impossibilitam o tratamento biológico convencional desse efluente, como sua alta temperatura, pH alcalino (que necessita de correção), forte coloração e a alta presença de hidrocarbonetos e compostos halogenados (JUSTINO *et al.*, 2019). Dessa forma, caso o tipo de tratamento escolhido não seja eficiente e o efluente for lançado de maneira indevida, os ecossistemas aquáticos podem sofrer com a diminuição da transparência da água e penetração solar, inibindo o processo de fotossíntese, o que colabora para o aumento da mortalidade de peixes e outros seres vivos aquáticos (GILPAVAS; DOBROSZ-GÓMEZ; GÓMEZ-GARCÍA, 2019).

2.1.2 Classificação de corantes têxteis

Os corantes podem ser classificados conforme a origem de sua fabricação, podendo ser naturais ou sintéticos (NARIMATSU *et al.*, 2020). De acordo com Saini (2018), corantes naturais são aqueles derivados de plantas, animais e minerais, os quais foram mais utilizados até meados do século XIX. Já os corantes sintéticos, são compostos orgânicos formados por um grupo cromóforo, responsável pela coloração e; um auxiliar, os auxocromos,

importantes à fixação do corante nas fibras (YEOW; WONG; HADIBARATA, 2021).

Devido ao baixo custo de síntese, maior estabilidade e variedade de cores, os corantes sintéticos são amplamente utilizados nas indústrias, principalmente nos setores têxteis, alimentícios, farmacêuticos, de papéis, entre outros (ALMEIDA *et al.*, 2021). De acordo com Schallembarger *et al.* (2021), os corantes podem ser classificados pelo método de aplicação e substrato utilizado ou pela sua estrutura química. Quanto à classificação pelo método de aplicação, é possível verificar no Quadro 1 seus diferentes tipos e os substratos (tipo de fibras) utilizados em cada método.

Quadro 1 - Classificação dos corantes de acordo com o método de aplicação e o substrato utilizado

Classificação pelo método de aplicação	Fibras
À cuba sulfurados	Fibras naturais e artificiais
À tina	Fibras naturais
Ácidos	Fibras naturais, sintéticas e lã
Ao enxofre	Fibras naturais
Básicos	Couro, fibras sintéticas e lã
Diretos	Couro, fibras naturais e artificiais
Dispersos	Fibras artificiais e sintéticas
Reativos	Couro, fibras naturais e artificiais

Fonte: Adaptado de Yeow, Wong e Hadibarata (2021).

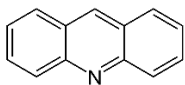
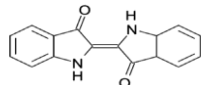
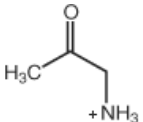
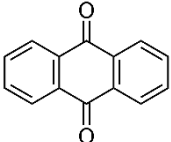
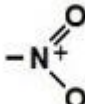
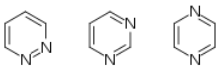
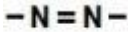
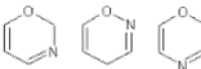
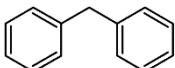
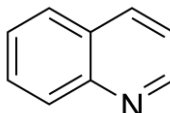
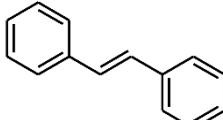
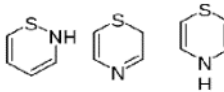
A classificação pelo método de aplicação está associada aos auxocromos da molécula, sendo os mais comuns as aminas ($-NH_3$), carboxilas ($-COOH$), sulfonatos ($-SO_3H$) e hidroxilas ($-OH$) (SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007). A fixação do corante pode ser feita por quatro tipos de ligações: iônicas, covalentes, de Van der Waals e de hidrogênio (GUARATINI; ZANONI, 2000). Os corantes reativos são os mais utilizados no parque industrial, por apresentar alta solubilidade em água e capacidade de formar ligações covalentes entre a fibra têxtil e a molécula de corante, resultando em um alto poder de fixação (QIAO *et al.*, 2022).

Quanto à estrutura química, os corantes são classificados conforme o grupo cromóforo presente na molécula (Quadro 2). Os corantes do tipo azo

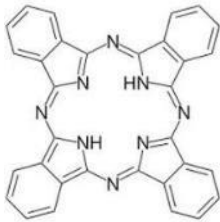
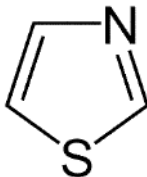
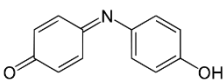
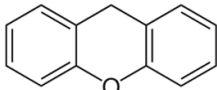
representam mais de 70% do total comercializado no mundo, devido à simplicidade da reação de emparelhamento e à possibilidade de se adaptar às necessidades de aplicações complexas (TKACZYK; MITROWSKA; POSYNIK, 2020). Além disso, eles se destacam pela intensidade do cromóforo, conferindo alta capacidade tintorial e; pelo baixo custo de compra (YURTSEVER; CALIMLIOGLU; SAHINKAYA, 2017).

Quadro 2 - Classificação dos corantes de acordo com a estrutura química e seus respectivos grupos cromóforos

(continua)

Classificação por estrutura química	Grupo cromóforo	Classificação por estrutura química	Grupo cromóforo
Acridina		Indigoide	
Aminocetona		Metina e Polimetina	
Antraquinona		Nitro	
Azina		Nitroso	
Azo		Oxazina	
Difenilmetano		Quinolina	
Estilbeno		Tiazina	

(conclusão)

Ftalocianina		Tiazol	
Indofenol		Xanteno	

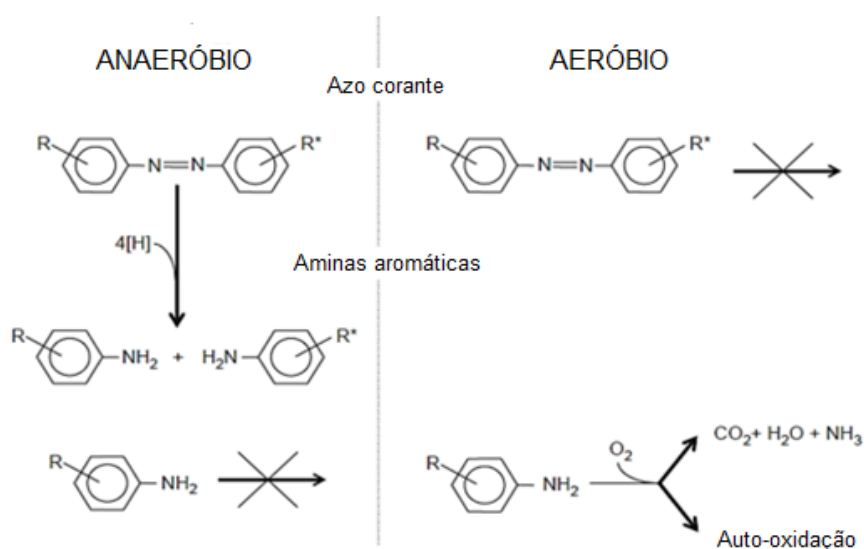
Fonte: Adaptado de Almeida (2018).

Em geral, corantes sintéticos apresentam efeitos adversos na saúde humana, além de possuírem capacidade de destruir ecossistemas aquáticos (QIAO *et al.*, 2022). Nesse sentido, os corantes azoicos são considerados extremamente perigosos, pois podem ser convertidos - em ambientes anaeróbios - em compostos causadores de câncer, além de serem substâncias altamente tóxicas, recalcitrantes e causarem a salinização de recursos hídricos (TKACZYK; MITROWSKA; POSYNIK, 2020). Dessa forma, é necessária a aplicação de tecnologias de tratamento que garantam a segurança do meio ambiente quanto ao despejo desse efluente no corpo hídrico e, além disso, garantam bons índices de remoção de corante e outros poluentes, bem como o uso de processos químicos, físicos e/ou biológicos, respeitando suas particularidades e limitações (KUMAR *et al.*, 2016).

Quanto aos métodos químicos de remoção de azo corante, tem-se a utilização de agentes oxidantes, como peróxido de hidrogênio, ozônio e o radical hidroxila (-OH), ou mecanismos de degradação dos processos oxidativos avançados, ao passo que os métodos físico-químicos envolvem processos como coagulação, floculação, filtração e adsorção (JUSTINO *et al.*, 2019). A remoção do azo corante de forma biológica pode ser feita por dois mecanismos: (i) adsorção biológica (biossorção) e (ii) degradação enzimática (MUÑOZ-BLANDÓN *et al.*, 2022).

A bioissorção é desempenhada a partir da biomassa bacteriana, que absorve - sem degradar - a molécula do corante em seu organismo, fazendo com que o lodo descartado contenha a bactéria com o corante (NOURI *et al.*, 2020). Já a degradação enzimática ocorre em duas etapas: (i) a clivagem da ligação azo e (ii) a degradação de aminas aromáticas (AA) (DIXIT; GARG, 2020). A Figura 2 ilustra as duas etapas da degradação enzimática da molécula de azo corante com a presença da zona anaeróbia e aeróbia.

Figura 2 - Representação da degradação enzimática da molécula de azo corante em ambiente anaeróbio e aeróbio



Fonte: Adaptado de van der Zee e Villaverde (2005).

A clivagem da ligação azo ocorre em ambiente redutor (anaeróbio/anóxico), o que diminui sua coloração, mas há a formação de AA potencialmente perigosas (MUÑOZ-BLANDÓN *et al.*, 2022). Em situações reais, ligações azos são resistentes à degradação em ambientes oxidantes, pois o oxigênio inibe a atividade enzimática que é responsável pela quebra das ligações (DALBOSCO, 2021; POPLI; PATEL, 2015). Já na segunda etapa, é necessário um ambiente com a presença de oxigênio para efetivar e facilitar a degradação das aminas geradas (VAN DER ZEE; VILLAVERDE, 2005).

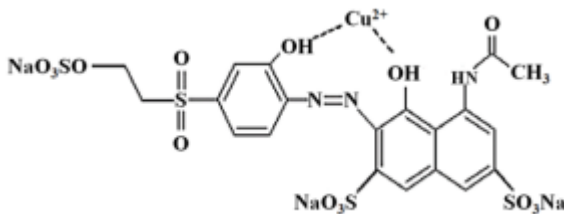
No ambiente aeróbio, a quebra do anel aromático é feita a partir da troca dos grupos funcionais do anel por radicais hidroxilas, seguidos pela associação de dois átomos de oxigênio em sua molécula, no qual as hidroxilases e

oxigenases são as enzimas responsáveis por catalisar essas reações (PANDEY; SINGH; IYENGAR, 2007). Dessa forma, a utilização de processos biológicos para remover corantes azoicos depende de ambientes redutores e oxidantes, ou seja, um tratamento com um ambiente anaeróbio/anóxico seguido de aeróbio é uma configuração logicamente favorável (DALBOSCO, 2021).

2.1.2.1 Remazol Violeta Brilhante – 5R

O RBV-5R (Tabela 2), um dos corantes mais importantes da indústria têxtil, é um corante orgânico que pode ser classificado como corante reativo de caráter aniônico, bem como corante do tipo azo, contendo um ou mais grupamentos ($-N=N-$) ligados em AA (RÁPÓ *et al.*, 2019; RIBEIRO, 2012). Em efluentes industriais, os corantes reativos são altamente tóxicos, caracterizados por uma alta demanda química e biológica de oxigênio, sólidos suspensos elevados e cores fortes e vibrantes. Além disso, por ter a presença de Cu^{2+} , quando o RBV-5R entra no corpo hídrico, Rápó *et al.* (2019) destacam que ele pode ser tóxico à vida aquática, pois impede a fotossíntese, bloqueando a entrada de luz nas camadas mais profundas.

Tabela 2 - Propriedades do azo corante RBV-5R

Nome do corante	Remazol Violeta Brilhante – 5R
Fabricante	DyStar® Group
Fórmula molecular	$C_{20}H_{16}N_3Na_3O_{15}S_4$
Peso molecular	735,58 g mol ⁻¹
Absorbância máxima	560 nm
Número do índice de cores	18097
ID de substância PubChem	29899384
Número EC	235-434-1
Estrutura química	

Fonte: Adaptado de Rápó *et al.* (2019).

2.1.3 Legislação aplicável ao tratamento de efluente têxtil

O Valor Máximo Permitido (VMP) para a realização do despejo de efluentes industriais é dado por meio de resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e pelo Ministério do Meio Ambiente (MMA). No Art. 16 da Resolução CONAMA nº 430/2011, estão descritas as condições do padrão de lançamento do efluente industrial, permitindo seu despejo no corpo hídrico após atender os critérios expostos na Tabela 3 (CONAMA, 2011).

Tabela 3 - Padrões de lançamento do efluente industrial em corpo receptor

Parâmetro	Padrões de lançamento
pH	5 – 9
DBO _{5,20}	Remoção mínima de 60%
Temperatura	< 40°C
Materiais flutuantes	Ausentes
Materiais sedimentáveis	1 mL L ⁻¹ h ⁻¹
Sulfetos	1 mg L ⁻¹
Nitrogênio amoniacal total	20 mg L ⁻¹
Óleos minerais	20 mg L ⁻¹
Óleos vegetais e gorduras animais	50 mg L ⁻¹

Fonte: Adaptado de Conama (2011).

A Resolução Conama nº 430/2011 não define padrões de lançamento para os parâmetros que envolvem a coloração do efluente, sendo necessária a busca em outras resoluções para satisfazer esta condição. Logo, a Resolução Conama nº 357/2005 estabelece que, para corpos hídricos de classe 1, a cor verdadeira do efluente deve ser do nível de cor natural do corpo de água e; para os de classe 2 e 3, seu VMP deve ser de 75 mg Pt L⁻¹. Vale ressaltar que a cor verdadeira se refere à determinação em amostras filtradas, diferente de cor aparente, no qual a determinação da cor é realizada em materiais que apresentam turbidez (TUNUSSI; ALEM SOBRINHO, 2003). Quanto à presença de corantes, para os corpos hídricos de classe 1, estes devem ser virtualmente ausentes e aos de classe 2 e 3 não são permitidos corantes provenientes de fontes antrópicas que não possam ser removidos por processos de coagulação, sedimentação e filtração convencionais (CONAMA, 2005).

2.2 BIORREATOR À MEMBRANA

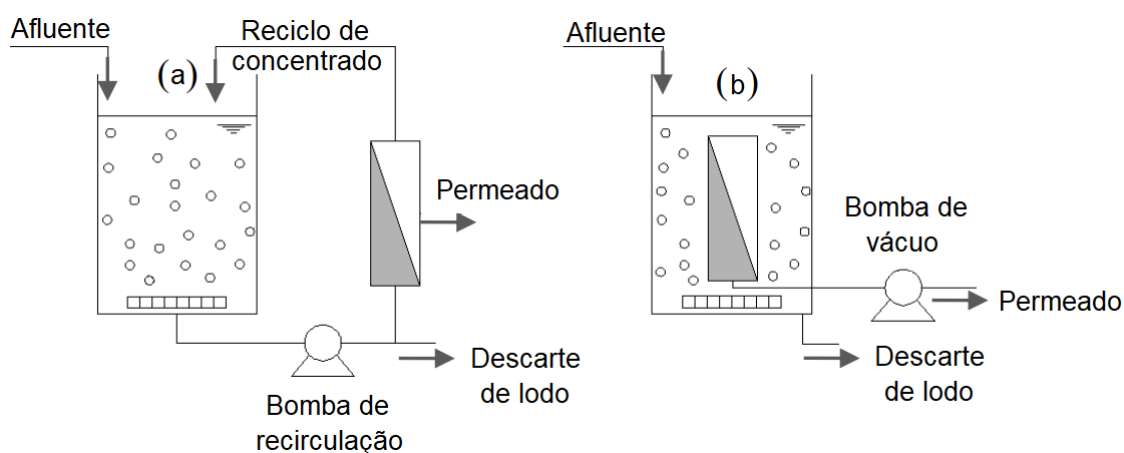
A tecnologia de biorreatores à membrana (BRM) vem recebendo crescente atenção como alternativa tecnológica para o tratamento de águas residuárias, principalmente para efluentes industriais (LIN *et al.*, 2012). O BRM é um processo híbrido que possui dois métodos de tratamento interdependentes: (i) o tratamento biológico e (ii) a filtração por membranas (JEGATHEESAN *et al.*, 2016). Dessa forma, essa união de processos faz com que o BRM tenha uma série de vantagens frente aos lodos ativados convencionais, como menor requisito de área, menor produção de lodo, suportar maiores variações de vazão e composição dos efluentes, além de um efluente final clarificado e desinfetado, com potencial para reuso (BERTANZA *et al.*, 2022; JEGATHEESAN *et al.*, 2016; JUDD, 2016; LIN *et al.*, 2012).

Diferente dos lodos ativados que separam a água tratada por gravidade, os BRMs utilizam membranas porosas com diâmetro de poro, geralmente, na faixa de 0,05-0,1 μm para separar o permeado (água tratada) dos microrganismos e sólidos presentes no licor misto (BERTANZA *et al.*, 2022; PARK; CHANG; LEE, 2015). Desse modo, Metcalf e Eddy (2016) reportam que a utilização de membranas substitui a unidade do decantador secundário, utilizado em sistemas convencionais de lodos ativados.

2.2.1 Configuração dos BRMs

Atualmente, existem diversas configurações comercializadas do BRM, mas todas são variantes de dois arranjos principais, contendo: (i) módulo de membranas externo ao reator aeróbio, com recirculação externa (Figura 3a); (ii) módulo de membranas submerso no reator aeróbio, junto ao líquido reacional (Figura 3b) (METCALF; EDDY, 2016).

Figura 3 - Configurações básica do BRM de (a) módulo externo e (b) módulo submerso



Fonte: Adaptado de Belli (2015).

No caso de BRMs com módulo externo (recirculação externa), são utilizadas bombas para encaminhar o efluente do reator aeróbio aos módulos de membranas, onde ocorre a filtração do permeado (BELLI *et al.*, 2021). Nesse arranjo a pressão positiva é exercida como força motriz para pressurizar o efluente à membrana, dividindo-se em duas linhas: (i) do permeado, contendo a porção de efluente filtrado pelas membranas e; (ii) a do concentrado, referente aos sólidos retidos pelas membranas, que retorna ao reator aeróbio.

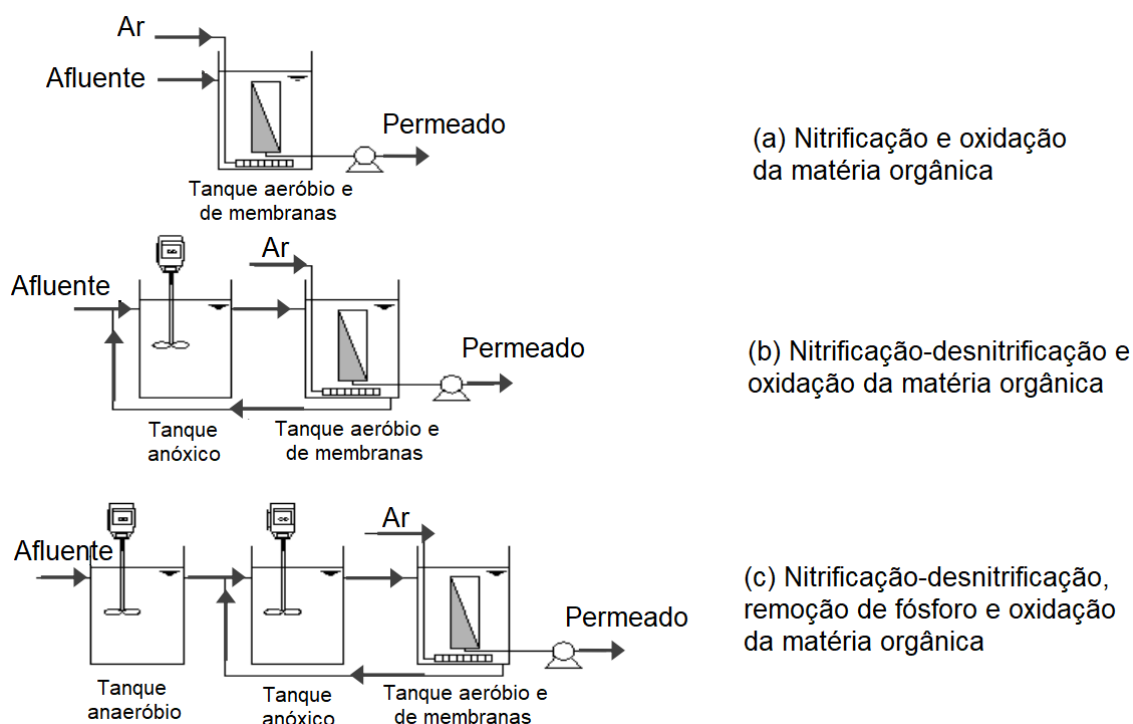
Os biorreatores com módulo de membrana submerso são os mais empregados, devido à compatibilidade com o sistema de lodos ativados, com a alocação dos módulos diretamente imersos no reator biológico (DALBOSCO, 2021; JUDD; JUDD, 2011) e o menor consumo energético para promover a filtração, visto que não há recirculação do efluente e a PTM e velocidades tangenciais são menores (GUPTA; JANA; MAJUMDER, 2008). Nessa configuração, utiliza-se a pressão negativa para que a filtração ocorra a partir do vácuo gerado no interior das membranas (BATTISTELLI, 2018).

As duas configurações necessitam de mecanismos que promovam tensões de cisalhamento na superfície da membrana, para remover parte dos sólidos retidos na parede da membrana, retardando os processos de colmatção (JEGATHEESAN *et al.*, 2016). Para os BRMs de recirculação externa, o cisalhamento é dado pelo bombeamento de altas velocidades através das membranas, ao passo que nos de membranas submersas, o cisalhamento é

fornecido pela injeção de ar sob os módulos, gerando uma turbulência dentro do reator (BELLI, 2015).

Os BRMs com módulo de membrana submerso podem ser configurados de acordo com a composição de cada efluente, possibilitando que o seu tratamento atinja níveis satisfatórios (RADJENOVIC *et al.*, 2008). Com isso, tem-se a possibilidade do uso de outros tanques que promovam a etapa anóxica e/ou anaeróbia alocados antes do reator aeróbio, visando a remoção de nutrientes, além da remoção da matéria orgânica e nitrogênio amoniacal. A Figura 4 apresenta as possíveis configurações de BRM bem como seus respectivos objetivos de tratamento.

Figura 4 - Diferentes configurações de BRM com módulo submerso



Fonte: Adaptado de Davis (2010).

2.2.2 Aspectos operacionais

2.2.2.1 Taxa de aeração da membrana (TAM)

O sistema de aeração em BRMs é de extrema importância para o fornecimento de oxigênio dissolvido aos microrganismos responsáveis pela

degradação da matéria orgânica e nutrientes (BATTISTELLI *et al.*, 2018). Além disso, a aeração desempenha um papel fundamental em BRMs com módulos de membranas submersos, atenuando a colmatação através da turbulência formada pelas bolhas de ar no interior do reator, promovendo um aumento na tensão de cisalhamento na superfície da membrana, estimulando o desprendimento de uma parcela da incrustação depositada e minimizando a deposição de novas partículas (JUDD; JUDD, 2011).

Entretanto, o excesso de aeração pode trazer prejuízos à operação do BRM, como a ruptura dos flocos biológicos e a liberação de substâncias poliméricas extracelulares (do inglês, *extracelullar polimeric substances* – EPS) no licor misto, danificando as condições de filtração, visto que essas substâncias são uma das principais causas da colmatação das membranas (BELLI, 2015). Além disso, tal excesso acarreta em um custo desnecessário à operação do BRM, tornando-a onerosa quando aplicada em escala real, uma vez que o sistema de aeração é responsável por cerca de 30 a 50% de todo o consumo energético do reator (YAN *et al.*, 2015).

Dito isto, a taxa de aeração da membrana (TAM) é um importante parâmetro que deve ser atendido. Judd (2016) reporta que a TAM aplicada em BRMs com membrana submersa pouco difere no tipo de efluente (doméstico ou industrial), em que os reatores têm sido operados com uma TAM de 0,15 a 1,0 $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$. Belli *et al.* (2021) estudaram o impacto da TAM em BRM híbrido e convencional no tratamento de esgoto doméstico, aplicando duas estratégias operacionais com taxas de 0,426 e 0,106 $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$, em que a menor TAM implicou em um aumento na taxa de incrustação da membrana nos dois BRMs estudados.

2.2.2.2 Tempo de detenção hidráulica (TDH)

O tempo de detenção hidráulica (TDH) é definido como o tempo de permanência de um substrato na unidade de tratamento, antes de ser descartado, sendo obtido pela razão entre o volume de líquido no sistema e o volume de líquido retirado do sistema por unidade de tempo (VON SPERLING, 2016). O TDH é um parâmetro operacional fundamental para os sistemas de

BRM, com um impacto significativo na eficiência do tratamento e nas características da biomassa do licor misto, através da determinação da carga orgânica volumétrica (COV) aplicada e, por sua vez, a relação alimento/microrganismo (A/M) no reator (PARK; CHANG; LEE, 2015).

Sözüdogru *et al.* (2020) analisaram os efeitos da redução do TDH em um BRM aeróbio precedido de tanque anóxico para o tratamento de esgoto doméstico, diminuindo o TDH de 9,6 para 6,2 horas, o que resultou em uma piora na remoção de matéria orgânica e nutrientes. Giwa e Hasan (2015) investigaram a variação do TDH através de modelagem e chegaram na mesma conclusão, onde a remoção de poluentes foi maior quando o TDH aumentou de 10,8 para 27 horas. Isso ocorre devido ao maior tempo de exposição do licor misto aos processos biológicos que acontecem no reator.

Alguns estudos investigaram a influência da variação TDH no processo de colmatação das membranas. Ibeid, Elektorowicz e Oleszkiewicz (2013) verificaram que ao diminuir o TDH de 24 para 12 horas, houve um aumento na taxa de incrustação das membranas. Huang, Ong e Ng (2011) relataram o mesmo comportamento, no qual a diminuição do TDH acarretou no maior crescimento da biomassa e acúmulo de produtos microbianos solúveis (do inglês, *soluble microbial products* – SMP) no reator. Dessa forma, a relação A/M interfere na produção de EPS e SMP no reator, ocasionando a incrustação, ou seja, quanto menor for o TDH, maior será a COV, aumentando dessa maneira a propensão à incrustação das membranas (BELLI *et al.*, 2019).

2.2.2.3 Idade do lodo (θ_c)

A idade do lodo representa o tempo de permanência dos microrganismos dentro do sistema biológico, conhecido também pelo tempo de residência celular (VON SPERLING, 2016). Este parâmetro é definido como a razão entre a massa de sólidos presentes no reator e a quantidade de lodo excedente, descartado do sistema (METCALF; EDDY, 2016). Von Sperling (2016) relata a importância do controle da idade de lodo em reatores biológicos, pois a retenção dos sólidos no sistema faz com que a biomassa tenha tempo suficiente para metabolizar a

matéria orgânica do efluente, garantindo altos percentuais de eficiência de remoção.

Nos sistemas de lodos ativados, a idade do lodo varia entre 4 e 30 dias e o teor de SST entre 1.500 e 5.000 mg L⁻¹, interferindo nas características do licor misto, como a relação A/M, a produção celular e a remoção de poluentes (VON SPERLING, 2016). Já nos BRMs, esse aspecto pode ser operado em uma faixa mais ampla, entre 10 e 110 dias, permitindo que o reator opere com teores de SST na faixa de 8.000 a 15.000 mg L⁻¹ (MASSÉ; SPÉRANDIO; CABASSUD, 2006), visto que a separação entre os sólidos e o efluente tratado é feita pela filtração e não pela decantação (RADJENOVIC *et al.*, 2008), o que diminui a geração de lodo e descarte de resíduos (ERKAN; TURAN; ENGIN, 2018).

Meng *et al.* (2009) realizaram um estudo de revisão bibliográfica acerca de BRM, indicando que idades de lodo muito baixas ou muito elevadas podem prejudicar o desempenho do reator, sugerindo valores entre 20 e 50 dias. No entanto, Jegatheesan *et al.* (2016) estudaram as características do BRM para o tratamento de efluente têxtil, em que reportam que a idade do lodo utilizada depende das características do efluente, do TDH aplicado e da concentração de biomassa que consegue ser atingida no reator, no qual o valor operado, geralmente, fica em torno de 25 dias.

Erkan *et al.* (2020) operaram um BRM com idade de lodo de 30 dias para tratar efluente têxtil sintético, alcançando 93% na remoção de DQO e 87% na remoção de cor. Yurtsever, Calimlioglu e Sahinkaya (2017) estudaram o impacto da idade do lodo em um BRM anaeróbio seguido de aeróbio, para tratar efluente têxtil, variando a idade do lodo entre infinito, 60 e 30 dias. Para o reator anaeróbio, quanto maior a θ_c , maior foi o percentual de remoção de DQO, sendo, respectivamente, 86%, 72% e 65%. Por outro lado, o reator aeróbio não demonstrou diferença significativa, apresentando em média 97% de remoção de DQO para todas as estratégias aplicadas (YURTSEVER; CALIMLIOGLU; SAHINKAYA, 2017).

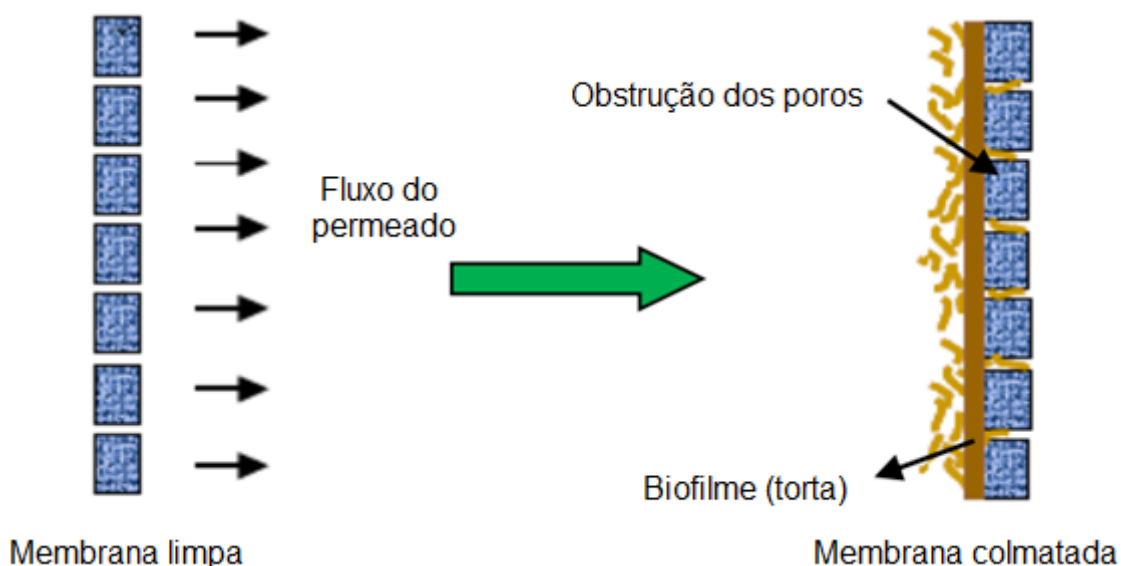
2.2.2.4 Pressão transmembrana (PTM)

O conceito de pressão transmembrana (PTM) se dá pela diferença de pressão, gerada por uma bomba, entre o interior e o exterior da membrana, para possibilitar a filtração do permeado (PARK; CHENG; LEE, 2015). Nas configurações de BRM com módulo submerso, a retirada do permeado é feita, em grande parte, sob fluxo constante, ocasionando um aumento da PTM em função do tempo de operação do reator, devido à deposição de sólidos, bloqueando os poros da membrana, o que ocasiona um aumento da resistência à filtração (JUDD; JUDD, 2011). Dessa forma, alguns estudos recomendam que módulos submersos sejam operados com pressões baixas, próximas a 0,5 bar, para que o fluxo de permeado seja mais estável (entre 5 e 25 L m⁻² h⁻¹) (BACHIN; AIMAR; FIELD, 2006; LE-CLECH; CHEN; FANE, 2006).

2.2.3 Incrustação das membranas

Um dos maiores obstáculos para popularização de processos por separações de membranas, como os BRMs, é a colmatação das membranas, ou seja, a perda de fluxo do permeado, ocasionada pelo aumento da PTM durante a etapa de filtração (KRZEMINSKI *et al.*, 2017). A colmatação, ou incrustação das membranas, se dá pela fixação de bactérias na superfície da membrana, formando um biofilme, conhecido como torta, como ilustrado na Figura 5 (BELLI, 2015). Essa condição faz com que seja necessário aumentar a PTM para manter o fluxo de permeado constante, de modo que seja possível superar essa obstrução dos poros e deposição da torta.

Figura 5 - Representação do processo de colmatção



Fonte: Adaptado de Belli (2015).

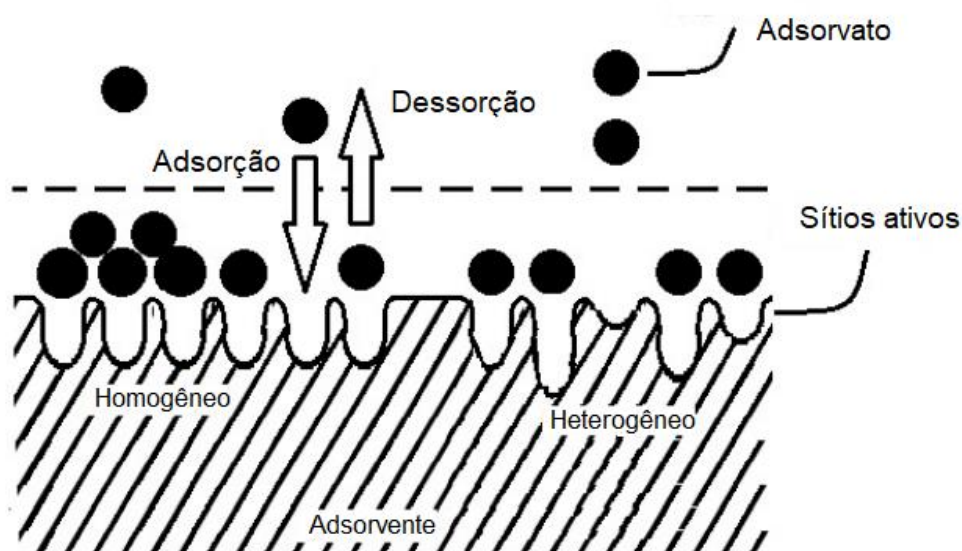
Há diversos fatores que propiciam o aumento da colmatção das membranas, como quanto aos aspectos operacionais e às características do licor misto e esgoto bruto (JUDD; JUDD, 2011). Alguns dos aspectos operacionais com maior influência são: a idade do lodo, o TDH, a TAM e o fluxo de permeado; ao passo que a concentração de sólidos suspensos totais (SST), a viscosidade, a relação A/M e a concentração de EPM e SMP são as características do licor misto que interferem no processo. A incrustação pode ser classificada em (i) reversível ou (ii) irreversível, no qual a primeira forma pode ser removida por meios físicos, como a retrolavagem ou o relaxamento da membrana, à medida que a irreversível se refere àquela que só pode ser removida por meio de uma limpeza química (JUDD, 2016).

2.3 ADSORÇÃO

A fim de reduzir os níveis de compostos tóxicos e outros poluentes, a adsorção vem sendo um dos processos mais eficientes para o tratamento de águas e efluentes industriais, garantindo que o seu despejo no corpo hídrico não cause alterações físicas, químicas e/ou biológicas, ocasionando a perda de biodiversidade e problemas de saúde pública (YUKSELER *et al.*, 2017). O processo de adsorção (Figura 6) é uma operação de transferência de massa,

que depende da habilidade e características de uma massa sólida concentrar constituintes dissolvidos de uma solução - líquida ou gasosa - em sua superfície, possibilitando a separação dos componentes desse fluido (NASCIMENTO *et al.*, 2020). A substância adsorvida é denominada de adsorvato, a superfície sólida em que o adsorvato se acumula é chamada de adsorvente e, por fim, o adsorvato é o fluido que está em contato com o adsorvente.

Figura 6 - Esquema do processo de adsorção



Fonte: Adaptado de Milhomem (2018).

A adsorção é um processo de superfície, em que as interações presentes são consequências de forças atrativas não compensadas na superfície do material adsorvente, em que a natureza das forças envolvidas distingue dois tipos de adsorção: (i) a adsorção física (fisissorção) e (ii) a adsorção química (quimissorção) (NÓBREGA, 2001).

Na adsorção física ocorrem interações de forças de Van der Waals entre o adsorvato e o adsorvente, resultando em uma ligação de longo alcance, fraca, não-específica e com baixos valores de adsorção (NÓBREGA, 2001). Seu valor entálpico é menor que 40 kJ.mol^{-1} , não sendo suficiente para romper as ligações químicas presentes na molécula adsorvente, tornando o processo reversível (RUTZ, 2007). Além disso, seu equilíbrio é atingido rapidamente, por não

dependem de energia de ativação e a adsorção ocorre em multicamadas (PESSÔA, 2019).

Já a adsorção química é um processo adsorvente-adsorvato mais intenso e específico, pois ocorre a transferência de elétrons, possibilitando a formação de uma ligação química entre ambos, mas limita-se à cobertura monocamada (NÓBREGA, 2001). Por ser uma interação de natureza iônica e/ou covalente, a entalpia envolvida no processo pode variar de 40 a 1.000 kJ mol⁻¹ (RUTZ, 2007). Em muitos casos, a quimissorção é um processo irreversível, pois o adsorvato sofre uma mudança química, lesionando sua integridade (PESSÔA, 2019). O Quadro 3 apresenta as principais diferenças entre a fisissorção e a quimissorção.

Quadro 3 - Diferentes aspectos entre a fisissorção e a quimissorção

Aspectos	Fisissorção	Quimissorção
Tipo de forças atuantes	Forças de Van der Waals	Forças comparáveis às ligações químicas
Calor de adsorção	~ 40 – 10 kJ mol ⁻¹	~ 40 – 1.000 kJ mol ⁻¹
Cinética de ativação	Rápida, não ativada, reversível e não há transferência de elétrons	Lenta, irreversível, ativada e ocorre a transferência de elétrons, formando ligação entre o adsorvato e o adsorvente.
Número de camadas	Multicamada	Monocamada
Reatividade química	Pequenas mudanças	Pode provocar mudanças na reatividade do adsorvato
Temperatura	Significante a baixas temperaturas	Possível em uma ampla faixa de temperatura

Fonte: Adaptado de Nóbrega (2001), Pessoa (2019) e Rutz (2007).

2.3.1 Fatores que influenciam no processo de adsorção

Há diversos fatores e condições experimentais que podem influenciar o fenômeno da adsorção, como a área superficial e porosidade do adsorvente, temperatura e pH do meio e as características do adsorvato (SANTOS, 2013).

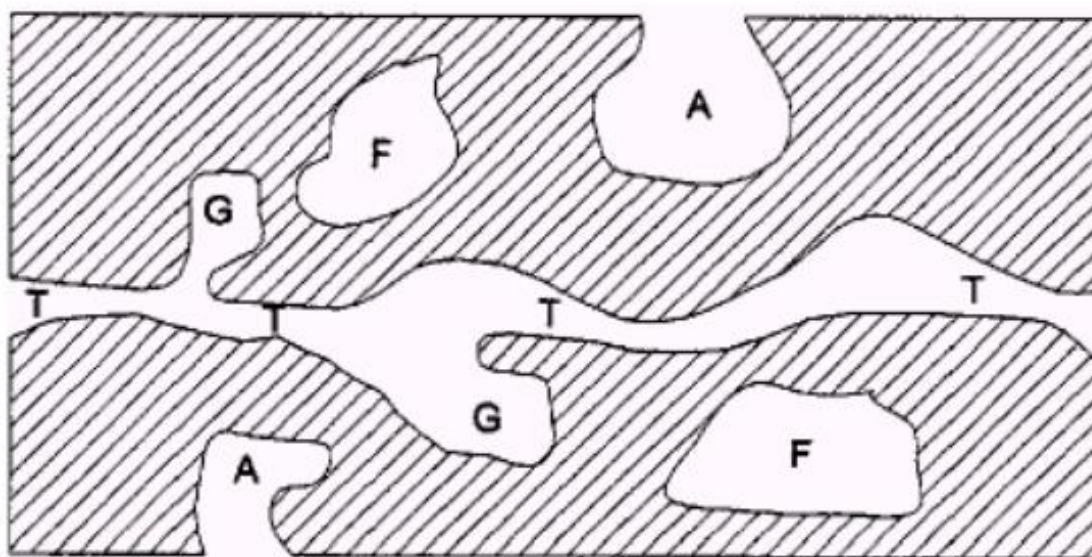
2.3.1.1 Área superficial e porosidade do adsorvente

Como a adsorção é um processo de superfície, visto que o adsorvato fica aderido na superfície do adsorvente, o aumento da área superficial irá beneficiar o processo de adsorção (ANDRADE, 2014). Entretanto, há dois tipos de área

superficial em um sólido: (i) a externa, representada pela superfície entorno da partícula e; (ii) a interna, formada pelos sulcos, poros e cavidades longitudinais, sendo essa a maioria total da área total dos sólidos. Contudo, a porosidade é outro importante aspecto para avaliar o desempenho do processo adsorptivo (COSTA *et al.*, 2021). Sendo assim, a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) estabelece uma classificação porosa dividida em dois tipos: (i) quanto à sua forma e (ii) quanto à sua dimensão (GREGG; SING, 1982; CLAUDINO, 2003).

Quanto à sua forma, é possível identificar os diferentes tipos de poros através da Figura 7. Os poros abertos (A), são os que possuem abertura com a superfície externa da partícula; os poros fechados (F), são os que ficam isolados, não havendo comunicação com a superfície externa; os poros de transporte (T), são poros abertos que permitem a passagem de um fluido e; os poros de gaiola (G), são poros limitados, que se formam a partir dos poros de transporte que não contribuem para o fenômeno (GREGG; SING, 1982; CLAUDINO, 2003).

Figura 7 - Esquema apresentando os diferentes tipos de poros em um sólido quanto à sua forma



Fonte: Claudino (2003).

Já quanto à dimensão dos poros, suas características e funções são sumarizadas no Quadro 4. Avaliando a função principal para cada tipo de poro

do adsorvente, no tratamento de efluente têxtil, o tipo ideal são os mesoporos, com diâmetro médio entre 2 nm e 50 nm.

Quadro 4 - Classificação de poros quanto à sua dimensão e função principal

Tipo de poro	Diâmetro médio	Função principal
Microporos	$\Phi_m < 2 \text{ nm}$	Contribuem para a maioria da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns.
Mesoporos	$2 \text{ nm} < \Phi_m < 50 \text{ nm}$	São importantes para a adsorção de moléculas grandes tais como corantes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos.
Macroporos	$\Phi_m > 50 \text{ nm}$	São normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é servir como meio de transporte para moléculas gasosas.

Fonte: Adaptado de Gregg e Sing (1982 *apud* CLAUDINO, 2003).

2.3.1.2 Temperatura

Segundo Cardoso (2017), a temperatura é um indicador que dirá se a adsorção está ocorrendo por um processo exotérmico ou endotérmico. O processo exotérmico é a ocorrência da diminuição da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura, o que faz com que as moléculas ganhem energia vibracional, aumentando a agitação e a força de repulsão entre o adsorvato e o adsorvente, promovendo um processo inverso, a dessorção. Em contrapartida, se a capacidade de adsorção aumenta com a elevação da temperatura, o processo é endotérmico, no qual pode ocorrer devido à provável expansão dos sítios ativos que proporcionam a adsorção (SALLEH *et al.*, 2011).

A influência da temperatura na adsorção vai depender do tipo de adsorvato presente na solução. Estudos de Salleh *et al.* (2011) indicam que a adsorção de corantes aniônicos é exotérmica, enquanto a adsorção de corantes catiônicos é endotérmica. Outrossim, Câmara (2010) relata que a adsorção física tende a ser um processo exotérmico. Rápó *et al.* (2019) verificaram que o aumento da temperatura da solução na faixa de 20, 30 e 40 °C diminuiu a eficiência do processo adsorativo do corante RBV-5R, caindo até 7,5%.

2.3.1.3 pH

Segundo Salleh *et al.* (2011), o pH de uma solução é responsável pelo controle da magnitude das cargas eletrostáticas que são transmitidas pelas moléculas do corante ionizado. Na maioria dos casos, em soluções de baixo pH, a porcentagem de remoção de corantes de caráter aniônico aumentará, enquanto para os corantes catiônicos diminuirá, devido ao aumento da carga positiva na interface de uma solução, em que a superfície do adsorvente parecerá carregada positivamente. Já para soluções de pH alto, a adsorção de corantes de caráter catiônicos aumenta, ao passo que diminui para os corantes aniônicos, pela diminuição da carga positiva na interface da solução, na qual a superfície do adsorvente parece carregada negativamente.

2.3.1.4 Características do adsorvato

Quanto maior a concentração inicial de adsorvato, maior é a competição da adsorção dessas moléculas na superfície do adsorvente, propiciando a formação de multicamadas em sua superfície, no caso da fisissorção, sendo que o número de camada é variado conforme as propriedades da superfície em questão (CARDOSO, 2017). Já na quimissorção, o processo comumente é irreversível, ocorrendo a saturação do adsorvente quando todos os locais ativos são ocupados.

2.3.2 Biocarvão como material adsorvente

Os materiais adsorventes são substâncias naturais ou sintéticas responsáveis por reter as partículas dos poluentes em sua superfície durante a adsorção, sendo, na maioria das vezes, no estado sólido, havendo diversas características associadas ao seu grau de adsorção e à sua estrutura porosa (MARÍN, 2015). O carvão ativado é o adsorvente comumente mais conhecido, principalmente por atributos, como grande área superficial e alta capacidade de adsorção, mas uma grande desvantagem de sua utilização se dá ao custo elevado, fazendo que processos que o utilizem sejam economicamente

inviáveis, limitando sua aplicação. Com isso, cada vez mais pesquisadores buscam utilizar adsorventes alternativos de baixo custo que possam substituir o carvão ativado, no qual destacam-se os materiais ambientalmente sustentáveis, como o biocarvão.

Segundo Fan *et al.* (2017), o biocarvão (ou *biochar*) é um carvão vegetal ou animal ativado proveniente da decomposição térmica (ou pirólise de biomassa, ou resíduos de biomassa). As principais matérias-primas da preparação do biocarvão têm sido resíduos florestais, resíduos agrícolas e a fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos. Dessa forma, como esses materiais residuais estão comumente disponíveis a um baixo custo ou até classificados como rejeitos industriais, podendo ser devidamente reciclados para a preparação de biocarvão, posteriormente utilizado na remoção de poluentes orgânicos em águas residuais (BUBBA *et al.*, 2020). É importante notar que a biomassa utilizada nesse processo é um produto residual e seu descarte envolve um custo, ao passo que o seu reaproveitamento é caracterizado como uma abordagem moderna de gestão de recursos, proporcionando dupla sustentabilidade ao processo.

O biocarvão pode ser aplicado de duas formas: (i) granular ou (ii) em pó. Segundo Henrique *et al.* (2022), o biocarvão na forma granular possui uma estrutura rígida, o que permite que o material seja regenerado, sendo utilizado principalmente em colunas, em diversas configurações: verticais ou horizontais; com operação em série ou paralelo e; com fluxo ascendente ou descendente. Já para o biocarvão em pó, a regeneração não é indicada e sua aplicação é recomendada em processos de tratamento de águas e efluentes, assim como em BRMs, por serem processos em que há variação na concentração da alimentação e a regeneração não é indicada (HENRIQUE *et al.*, 2022).

Bridgwater (2012) descreve que a produção do biocarvão acontece a partir da pirólise, na ausência parcial ou total de oxigênio e o calor aplicado tem a finalidade de quebrar as ligações químicas da biomassa em três tipos de produtos: (i) líquidos (bio-óleos); (ii) sólidos (biocarvão) e; (iii) gasosos. As temperaturas mais baixas e os tempos de residência de vapor mais longos favorecem a produção do biocarvão, resultando em uma significativa economia energética (BRIDGWATER, 2012). Além disso, o biocarvão é um material rico

em carbono, com alta estrutura porosa, grande área superficial, grupos funcionais, fácil separação e baixo custo, tornando esse material uma alternativa de adsorvente possivelmente viável para as indústrias realizarem o tratamento de seus efluentes (FAZAL *et al.*, 2020).

2.3.3 Cinética de adsorção

A definição de cinética de adsorção é dada pela taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa dos componentes contidos em uma solução líquida para o interior da partícula do adsorvente, a qual depende da interação adsorvato-adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2020). Estudos cinéticos são utilizados para escolher as melhores condições de operação de processos que utilizam a adsorção em grande escala (YAGUB *et al.*, 2014), no qual os modelos cinéticos lineares comumente utilizados para analisar o mecanismo de adsorção são os de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

2.3.3.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

Esse modelo representa uma análise simples da cinética de adsorção, em que a velocidade de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos livres no adsorvente, descrito pela Equação 1 (LAGERGREN, 1898).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

onde q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}) e k_1 a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

Após a integração e reajuste da Equação 1, aplicando as condições de contorno quando (i) $q_t = 0$, $t = 0$ e; (ii) $q_t = q_e$, $t = t$; obtém-se a Equação 2 na forma não linear.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

A constante da taxa de adsorção (k_1) pode ser obtida pelo gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

2.3.3.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem considera que a etapa da taxa limite de adsorção envolve forças de valência por meio de compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e adsorvato, no qual é representado pela Equação 3 (HO; MCKAY, 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

onde k_2 é a constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

Integrando, rearranjando a Equação 3 e aplicando as mesmas condições de contorno no modelo anterior, obtém-se a forma não linear do modelo de pseudo-segunda ordem, como mostra a Equação 4.

$$q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e \cdot t} \quad (4)$$

Os valores de q_e e k_2 podem ser obtidos pelo intercepto e a inclinação da curva do gráfico (t/q_t) versus t (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

2.3.4 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são responsáveis por representar a capacidade teórica de adsorção de um material adsorvente para um determinado contaminante por meio de testes em batelada, ou seja, são definidas por equações matemáticas usadas para descrever - por uma análise quantitativa - o comportamento da adsorção de um poluente na superfície de um sólido, em temperatura constante (MARÍN, 2015). Segundo Florido (2011), as isotermas são representações da quantidade de soluto adsorvido por quantidade de adsorvente (q_e) em função da concentração de adsorvato (C_e) em solução. Assim como a cinética de adsorção, há vários modelos publicados na literatura para descrever os dados experimentais das isotermas de adsorção, sendo os mais comuns os modelos de Langmuir e Freundlich (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

2.3.4.1 Isoterma de Langmuir

No início do século XX, Langmuir propôs uma teoria para a adsorção de moléculas de gás sobre a superfície de um sólido (MOTA, 2020). Desde então, a isoterma de Langmuir é um dos modelos mais aplicados em estudos de adsorção, dada pela simplicidade de aplicação e capacidade de representação dos casos reais (MARRAKCHI *et al.*, 2016). Este modelo assume que a adsorção ocorre em monocamadas, não tendo interação intermolecular e pressupõe que todos os sítios ativos são uniformes e equivalentes, não havendo sítios preferenciais (WOODARD, 2001). Sua forma não linear é representada na Equação 5.

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (5)$$

onde K_L é a constante de Langmuir relacionada com a energia de adsorção ($L \cdot mg^{-1}$), q_{max} corresponde à capacidade máxima de adsorção ao adsorvente e C_e a concentração de equilíbrio de adsorvato em solução ($mg \cdot L^{-1}$).

2.3.4.2 Isoterma de Freundlich

Da mesma forma, no início do século XX, Freundlich propôs um modelo exponencial atribuindo a formação de multicamadas de adsorvente em superfície heterogênea, ou seja, sem a uniformidade dos sítios ativos (NASCIMENTO *et al.*, 2020). Assim, os sítios possuem níveis diferentes de energia e a quantidade de camadas formadas não é especificada (ALLEN; MCKAY; PORTER, 2004). A isoterma de Freundlich está representada na Equação 6.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (6)$$

onde K_F é a constante de Freundlich que indica a capacidade de adsorção do processo $[(\text{mg L}^{-1} \text{ mg}^{-1})^{1/n}]$, $1/n$ a constante em relação à heterogeneidade da superfície (adimensional).

2.4 BIORREATOR À MEMBRANA COM ADIÇÃO DE BIOCARVÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTE

Os processos biológicos são amplamente utilizados no tratamento de efluentes têxteis, devido à simplicidade, baixo custo, versatilidade e menor impacto ambiental, quando comparado com outras tecnologias (RAMIREZ-PEREDA *et al.*, 2020). Entretanto, a mineralização de contaminantes não-biodegradáveis é dificilmente alcançada, o que faz com que outros processos de tratamento sejam aplicados para que não haja o despejo de efluente com contaminantes que possuem alto potencial de poluição. Com isso, a aplicação de biocarvão em processos biológicos vem sendo utilizada, principalmente para controle e minimização da incrustação e na remoção de poluentes tóxicos e de difícil biodegradabilidade, em diversos tipos de efluentes (SANTOS, 2013).

Lei *et al.* (2021) aplicaram biocarvão em pó derivado de espiga de milho em um BRM anaeróbio para o tratamento de esgoto doméstico, com o objetivo de potencializar a eficiência de remoção de poluentes e reduzir o processo de colmatação das membranas. A pesquisa obteve um aumento na remoção de DQO de 60 para 86,6%, além de uma considerável diminuição da PTM, visto que

com o reator sem o biocarvão, a PTM máxima (30 kPa) foi alcançada em 22 dias de operação, ao passo que com o biocarvão a PTM não ultrapassou 5 kPa durante toda a estratégia operacional (30 dias).

Chen *et al.* (2020) analisaram a eficiência do tratamento de efluente farmacêutico na remoção de halogênio orgânico adsorvível, composto tóxico comumente presente neste tipo de efluente, e na redução da incrustação, após a adição de biocarvão em BRM anaeróbio. Foi observado que a eficiência de remoção de halogênio melhorou de 56,2 para 73,2% com a adição do biocarvão em pó no reator e a incrustação da membrana diminuiu 56%.

Cheng *et al.* (2021) também utilizaram um BRM anaeróbio, mas com a aplicação de biocarvão em pó derivado de casca de pomelo, um tipo de laranja, para o tratamento de efluentes da indústria de suínos, a fim de melhorar a remoção de antibióticos presentes no efluente. Os resultados mostraram que a adição de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de biocarvão pode aumentar em mais de 30% a remoção dos antibióticos estudados, além da diminuição na produção de EPS e SMP, reduzindo os impactos da incrustação das membranas.

Para o tratamento de efluente têxtil, não foram encontrados estudos recentes que aplicasse um biocarvão em um BRM, sendo o mais próximo o trabalho de Hai *et al.* (2011) que adicionou carvão ativado granular em um BRM com foco na remoção do corante Reativo Laranja 16, presente em efluente têxtil. Foram aplicadas diversas massas de carvão ativado no reator ao longo dos dias, no qual alcançaram 96% de remoção do corante com 30 g de carvão aplicado, chegando à remoção completa (100%) do corante com a aplicação de 120 g de carvão no sistema. Além disso, a incrustação das membranas quase não foi observada, com a PTM não ultrapassando 3 kPa, mesmo com a menor quantidade de massa adicionada (30 g).

O Quadro 5 sintetiza os estudos descritos neste item, a fim de sumarizar as informações e facilitar a comparação dos trabalhos que delinearam melhorias no tratamento de efluentes com o uso de biocarvão (ou carvão).

Quadro 5 - Estudos encontrados na literatura visando melhorias no tratamento de efluentes com o uso de biocarvão

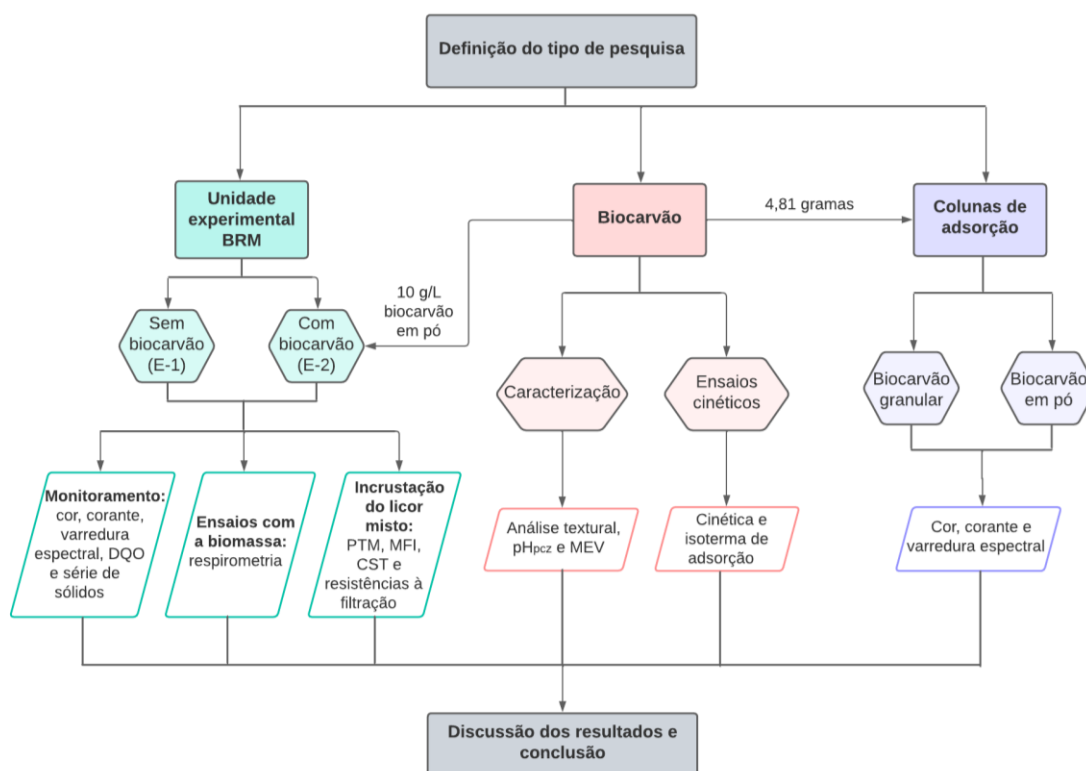
Tipo de sistema	Tipo de efluente	Aplicação de biocarvão	Resultados alcançados	Autores
BRM anaeróbio	Esgoto doméstico	Biocarvão em pó derivado de espiga de milho	Aumento da eficiência de remoção de DQO (60 para 86,6%), diminuição da PTM, não ultrapassando 5kPa	Lei <i>et al.</i> (2021)
BRM anaeróbio	Efluente da indústria farmacêutica	Biocarvão em pó	Aumento na eficiência de remoção de halogênio (56,2 para 73,2%)	Chen <i>et al.</i> (2020)
BRM anaeróbio	Efluente da indústria de suínos	Biocarvão em pó derivado da casca de pomelo	Aumento em mais de 30% na remoção dos antibióticos estudados e diminuição na produção de EPS e SMP, reduzindo os impactos da incrustação das membranas	Cheng <i>et al.</i> (2021)
BRM convencional	Efluente da indústria têxtil	Carvão ativado granular	Eficiência de remoção do corante Reativo Laranja 16 de 96% e baixa incrustação das membranas, com a PTM não ultrapassando a 3 kPa	Hai <i>et al.</i> (2011)

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

3 METODOLOGIA

Esta pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Saneamento do Departamento de Engenharia Civil da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), *campus* Alto Vale, com apoio do Laboratório de Reuso das Águas (LaRA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). A pesquisa foi conduzida tendo por base três finalidades gerais: (i) avaliar o desempenho do processo de tratamento utilizando o biocarvão diretamente no licor misto do BRM; (ii) caracterizar o biocarvão e modelar os estudos cinéticos de adsorção e; (iii) estudar o uso do biocarvão no pós-tratamento do permeado do BRM em colunas de adsorção. Para melhor entendimento, tem-se abaixo o fluxograma geral da pesquisa, contendo as etapas da metodologia (Figura 8).

Figura 8 - Fluxograma geral da pesquisa



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

3.1 TIPO DE PESQUISA

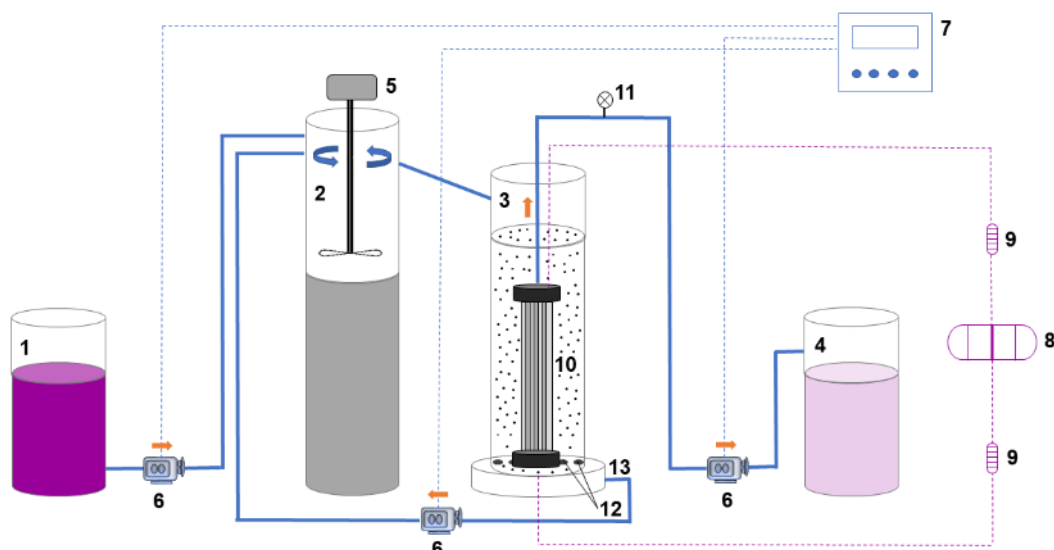
Este trabalho se classifica como uma pesquisa de alcance explicativo, que, de acordo com Gil (2017), tem como objetivo principal identificar os fatores que determinam ou contribuem para a ocorrência dos fenômenos em estudo. Além disso, é considerada uma pesquisa quantitativa de experimento puro, pois há controle das variáveis independentes e quantificação das variáveis dependentes. Segundo Lakatos e Marconi (2017), essa abordagem garante a validação interna dos dados obtidos a partir da construção da realidade de tratamento em escala laboratorial.

Neste estudo, foi adotada a amostragem probabilística para avaliar o desempenho do uso associado do biocarvão no BRM e da coluna de adsorção. Essa abordagem consiste na seleção aleatória das amostras a serem analisadas, para que não haja manipulação e/ou interferência nos dados finais, além da maior credibilidade dos resultados (MINEIRO, 2020).

3.2 UNIDADE EXPERIMENTAL: BIORREATOR A MEMBRANA (BRM)

Os estudos no BRM foram conduzidos em uma unidade piloto, composta por um tanque anóxico (24,75 L) seguido de um tanque aeróbio (35 L). A referida unidade experimental (Figura 9 e Figura 10) foi operada em regime de fluxo contínuo, em que o efluente sintético alimentava o tanque anóxico e deste passava por gravidade ao tanque aeróbio. Junto ao tanque anóxico foi instalado um agitador eletrônico (Fisatom, 713D) para garantir a mistura do efluente sintético com a biomassa. O BRM operava com um módulo de membranas (ZW10-Zenon/Suez Environnement) submerso no licor misto do tanque aeróbio, que promovia o processo de filtração. A partir do BRM, fazia-se a recirculação interna de licor misto em direção ao tanque anóxico, utilizando-se de uma bomba peristáltica nesse processo de recalque.

Figura 9 - Representação esquemática da unidade experimental



1: Reservatório do esgoto; 2: Tanque anóxico; 3: BRM; 4: Reservatório do permeado; 5: Misturador; 6: Bomba peristáltica; 7: Painel de controle; 8: Soprador de ar; 9: Rotâmetro; 10: Módulo de membrana; 11: Vacuômetro digital; 12: Aspersor de ar do BRM; 13: Linha de recirculação e descarte de lodo.

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Figura 10 - Unidade experimental



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

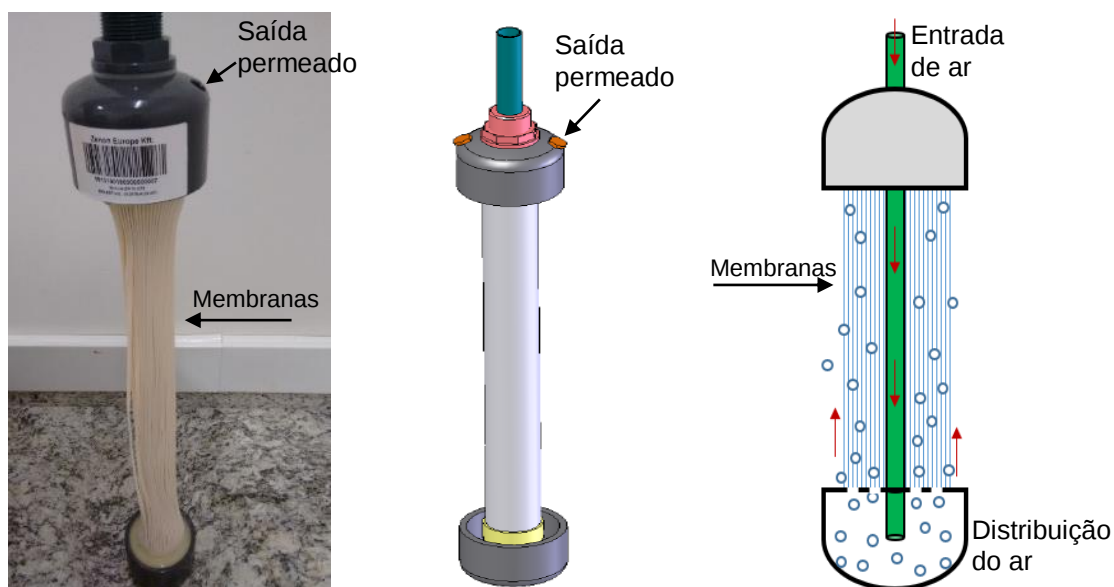
O painel de controle era responsável pela automação da operação do sistema, controlando a intermitência da alimentação e filtração. Foram utilizadas bombas peristálticas eletrônicas (Watson Marlow, modelos 505 e 520) para a

alimentação, recirculação do lodo e produção de permeado. A linha de recirculação do lodo era feita pela parte inferior do reator aeróbio à superior do tanque anóxico. O descarte do lodo, para controlar a idade do lodo do sistema, era feito pela mesma linha da sua recirculação.

A aeração do BRM era realizada por meio de um soprador de ar (Gardner Denver LP 80 HN), conectado a dois dispositivos distintos: (i) aspersor de ar instalado na base do reator, que fornecia oxigênio ao processo biológico e; (ii) dispositivo de aeração do próprio módulo de membranas, que visava minimizar a colmatação das membranas. Os dois dispositivos de aeração foram operados com vazão de 8 L min^{-1} , controlada por dois rotômetros e válvulas independentes.

O módulo de membrana de ultrafiltração utilizado no sistema é do tipo fibra oca (Figura 11 e Tabela 4), com sentido de filtração de fora para dentro da fibra. Nessa modalidade, os sólidos suspensos ficam retidos do licor misto e o permeado flui pelos poros da membrana em direção à tubulação central localizada na parte superior do módulo. O controle e análise da PTM foi realizado por um vacuômetro digital (VDR 920), para realizar os cálculos da velocidade de colmatação (VC) da membrana.

Figura 11 - Imagem e representações esquemáticas do módulo de membranas utilizado



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

Tabela 4 - Especificações técnicas do módulo de membranas Zenon

Propriedade	Especificações
Modelo/Fabricante	ZW10-Zenon/Suez Environnement
Material da membrana	Polímero orgânico
Tipo da membrana	Fibra oca
Comprimento do módulo	69,2 cm
Diâmetro de poros	0,04 μm
Classificação	Ultrafiltração
Área filtrante	0,93 m^2

Fonte: Adaptado com as informações repassadas pelo fornecedor.

3.2.1 Funcionamento e operação do reator

O reator operou com base no processo Ludzack-Ettinger modificado (MLE), ou seja, com o tanque anóxico precedendo o tanque aeróbio. Para maximizar a remoção do corante no ambiente redutor do tanque anóxico, optou-se por utilizar uma taxa de recirculação do licor misto de 500% da vazão de alimentação (TAN; NG, 2008).

A filtração foi conduzida de maneira intermitente, com 9 minutos filtrando e 1 minuto sem filtração (desligado). A mesma intermitência foi empregada para a alimentação, a fim de garantir que o conteúdo do licor misto não extravase o reator. Com o intuito de minimizar o processo de colmatação das membranas, a aeração do BRM não foi interrompida durante a intermitência da filtração, mantendo assim as forças de cisalhamento durante o período de relaxamento da filtração (BELLI *et al.*, 2021; WU *et al.*, 2008).

As condições de operação do reator estão expressas na Tabela 5, sendo os valores adotados para os aspectos operacionais definidos conforme a capacidade e limitações da unidade experimental, visando uma maior eficiência do reator quanto à remoção da matéria carbonácea e corante.

Tabela 5 - Parâmetros operacionais do BRM

Parâmetro	Unidade	Valor
TDH _{Total}	h	28,17
θ_c	d	30
Q _E	L h ⁻¹	2,13
Q _R	L h ⁻¹	10,65
J	L m ⁻² h ⁻¹	2,29
TAM	m ³ m ⁻² h ⁻¹	1,03

TDH_{Total}: Tempo de detenção hidráulica total (tanque anóxico + tanque aeróbio); θ_c : Idade do lodo; Q_E: Vazão de entrada; Q_R: Vazão de recirculação do lodo; J: Fluxo de filtração; TAM: Taxa de aeração na membrana.

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

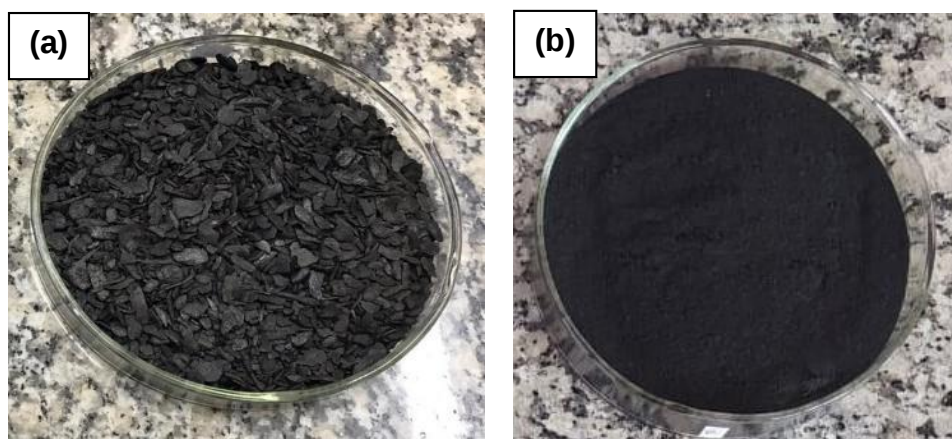
A idade do lodo foi mantida em 30 dias, por ser apontado como um valor ideal por Jegatheesan *et al.* (2016) em uma revisão acerca do uso de BRMs para o tratamento de efluente têxtil. Em consequência do alto valor de TDH e algumas limitações da unidade experimental, o estudo fixou um fluxo de filtração baixo (2,29 L m⁻² h⁻¹), sendo um valor adequado ao comparar com a vazão de alimentação do sistema. Por fim, a TAM foi fixada em 1,03 m³ m⁻² h⁻¹, valor próximo ao adotado por Rahimi *et al.* (2011).

3.2.1.1 Estratégias operacionais

O reator foi operado de maneira contínua durante um período de 100 dias, dividido em duas estratégias operacionais de 50 dias cada. Na primeira estratégia operacional (E-1), a unidade experimental foi conduzida sem a adição do biocarvão no BRM, enquanto na segunda estratégia (E-2), promoveu-se a adição de biocarvão em pó no reator. Demais parâmetros operacionais empregados em cada estratégia são apresentados na Tabela 5.

A concentração e forma de aplicação do biocarvão basearam-se nos resultados reportados por Lunelli (2021), que investigou o uso do biocarvão como material adsorvente de azo corante de efluente têxtil. De acordo com a referida pesquisa, a concentração de 10 g L⁻¹ de biocarvão em pó apresentou melhores resultados, sendo essa a concentração adotada na presente pesquisa. A Figura 12 apresenta imagens do biocarvão *in natura* (coletado na indústria) e a sua forma em pó adicionada ao BRM).

Figura 12 - Biocarvão (a) *in natura* e (b) em pó (após moagem)



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

3.2.2 Inoculação e alimentação do reator

A inoculação do BRM foi realizada através da coleta de licor misto da Estação de Tratamento de Efluente de uma indústria têxtil, da cidade de Presidente Getúlio/SC, que possui sistema de tratamento de efluentes com processos físico-químico e biológico. O licor misto foi coletado da linha de recirculação do sistema de lodos ativados, tratamento biológico utilizado pela indústria.

A unidade experimental era alimentada com efluente têxtil sintético produzido no próprio laboratório, composto basicamente por fonte de carbono orgânico, macro e micronutrientes e o azo corante RBV-5R (especificações na Tabela 2). As concentrações dos compostos utilizados na produção do efluente estão dispostas na Tabela 6, as quais foram adaptadas de Çinar *et al.* (2008).

Tabela 6 - Composição do efluente têxtil sintético

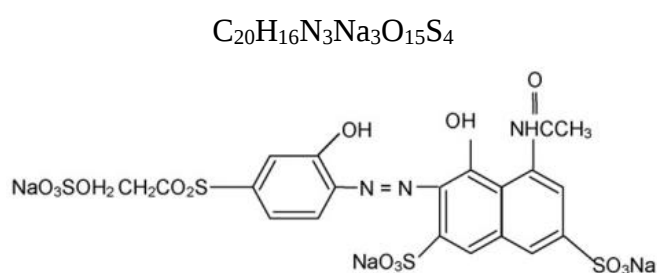
(continua)		
Composto	Fórmula química	Concentração (mg L ⁻¹)
Cloreto de amônio	NH ₄ Cl	230
Bicarbonato de sódio	NaHCO ₃	668
Fosfato monopotássico	KH ₂ PO ₄	47
Sacarose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	1.339
Cloreto de sódio	NaCl	126
Azo corante RBV-5R	C ₂₀ H ₁₆ N ₃ Na ₃ O ₁₅ S ₄	50

(conclusão)		
Cloreto de ferro (III)	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,25
Cloreto de manganês	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,12
Cloreto de zinco	ZnCl_2	0,01258

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

A Figura 13 apresenta a estrutura molecular do corante RBV-5R, bem como uma imagem do efluente sintético contendo o referido corante que alimentava a unidade experimental.

Figura 13 - Estrutura molecular do RBV-5R e imagem do efluente sintético produzido para alimentar a unidade experimental



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

3.2.3 Preparo e aplicação do biocarvão no reator

O material adsorvente utilizado nos ensaios desta pesquisa é o biocarvão, proveniente da usina termelétrica da Engie Brasil, produtora privada de energia elétrica. A referida termelétrica, localizada na cidade de Lages possui uma unidade geradora com capacidade de 28 MW e realiza queima de biomassa residual da madeira utilizada na região (ENGIE BRASIL, 2022).

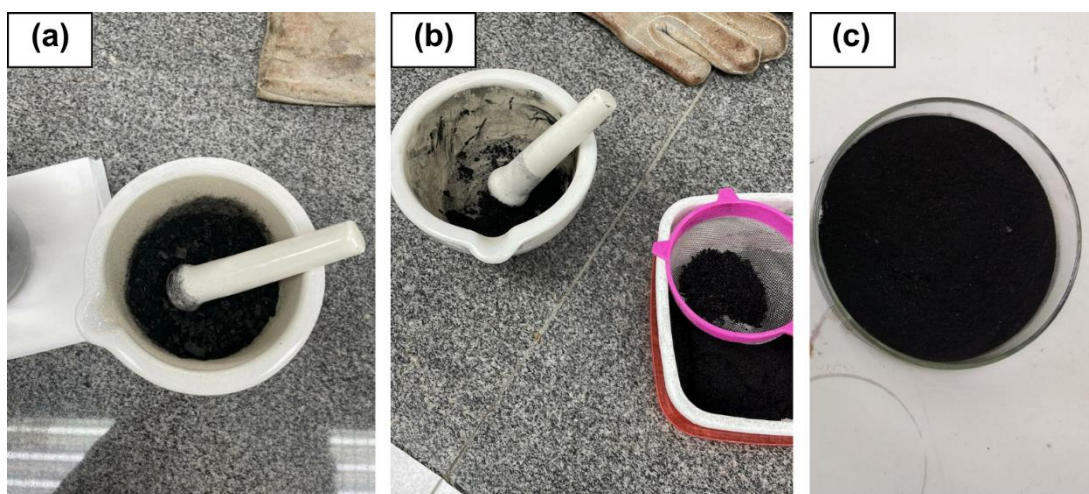
O biocarvão é obtido a partir da combustão da biomassa desses resíduos florestais, em que as cinzas resultantes passam por um lavador de gases e são conduzidas ao pátio da usina, sendo armazenadas e, posteriormente,

descartadas. As temperaturas do processo podem variar de 900 a 1.000 °C, produzindo um material com alto potencial de adsorção, no qual, aproximadamente, duas toneladas por dia desse material são descartadas como resíduos (RODRIGUES, 2021). O biocarvão em questão não é mais aproveitado durante o processo industrial, podendo ser classificado como um material residual de baixo custo passível de reutilização.

Como o biocarvão contém um alto teor de umidade, foi feita a secagem do material para minimizar possíveis interferências em sua pesagem. O processo de secagem foi realizado em estufa laboratorial Fanen Retilínea, com a temperatura entre 70 e 80 °C em um período de 24 horas.

Após a secagem do biocarvão, o material passou por um processo de trituração, com auxílio de grau e pistilo, para obtê-lo na forma em pó (Figura 14). Em seguida, a fim de se ter uma homogeneidade na dimensão das partículas, o material triturado passou por um peneiramento simples, resultando no material adicionado no reator.

Figura 14 - Processo de (a) moagem e (b) peneiramento para (c) obtenção do biocarvão em pó



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

É importante destacar que o biocarvão era adicionada diariamente no reator de forma a compensar a perda deste material adsorvente junto ao descarte diário do lodo. Considerando que a concentração de biocarvão no BRM era de 10 g L⁻¹ (item 3.2.1.1) e que se descartava diariamente o volume de lodo

de 1,993 L (item 3.2.4), então a massa de biocarvão repostada no BRM era equivalente a 19,93 g dia⁻¹.

3.2.4 Controle da idade do lodo do reator

A idade do lodo do BRM foi controlada através do descarte diário do licor misto. O volume de lodo descartado foi calculado a partir da Equação (7).

$$\theta_c = \frac{V_{reator}}{Q_{descarte}} \quad (7)$$

onde θ_c corresponde à idade do lodo (d), V_{reator} é o volume útil total do reator (L) e $Q_{descarte}$ a vazão diária de descarte de lodo (L d⁻¹).

Para manter a idade do lodo em 30 dias em um reator com volume total de 59,79 litros (tanque anóxico + aeróbio), o volume de descarte diário foi calculado em 1,993 litros. O descarte era feito na linha de recirculação de lodo, diariamente, de maneira manual. Porém, quando grandes alíquotas do licor misto eram retiradas do reator para realizar ensaios e análises, este volume era contabilizado como parte do volume diário a ser descartado.

3.2.5 Limpeza das membranas

A limpeza das membranas foi realizada apenas no final de cada estratégia operacional (E-1 e E-2), pois ela deve ser feita quando a PTM atinge o valor crítico de 0,7 bar. Dessa forma, o módulo de membranas era retirado do reator e transferido para um recipiente a parte, no qual era submetido à filtração de hipoclorito de sódio 2% (solução oxidante) e ácido cítrico em 20 g L⁻¹ (solução ácida) por uma hora para cada solução. Após a limpeza, o módulo de membranas era retornado ao reator e sua operação retomada.

3.2.6 Monitoramento da unidade experimental

O monitoramento do sistema foi realizado para verificar a eficiência global de tratamento, a partir da amostragem de quatro pontos distintos da unidade experimental: reservatório de efluente bruto (1), tanque anóxico (2), BRM (3) e reservatório do permeado (4). Dessa forma, foi possível observar o desempenho de cada etapa de tratamento. As amostras eram previamente filtradas em membrana de acetato de celulose de 0,45 µm e preservadas para posterior análise dos parâmetros descritos no Quadro 6. As coletas para monitoramento da eficiência do reator eram feitas semanalmente.

Quadro 6 - Parâmetros analisados em diferentes pontos amostrais

Pontos amostrais	Parâmetros analisados
Reservatório do esgoto (1)	DQO, turbidez, série de sólidos, cor verdadeira e corante
Tanque anóxico (2)	DQO, ORP, série de sólidos, cor verdadeira e corante
BRM (3)	DQO, ORP, série de sólidos, cor verdadeira e corante
Reservatório do permeado (4)	DQO, turbidez, série de sólidos, cor verdadeira e corante

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Além disso, foi feito um monitoramento diário da unidade experimental, analisando a temperatura, pH, oxigênio dissolvido, condutividade, PTM e consumo energético. Ainda, foi feita a varredura espectral de todos os pontos amostrais no fim de cada estratégia operacional. Para avaliar estatisticamente os resultados antes e depois da aplicação do biocarvão no BRM, foi utilizado o Teste t de Student, considerando um nível de significância de 5% ($p < 0,05$). No Quadro 7 estão descritos todos os métodos analíticos utilizados para monitorar a eficiência da unidade experimental.

Para analisar a remoção do corante, utilizou-se o comprimento de onda de 560 nm, no qual o corante RBV-5R apresentou maior absorção na faixa visível do espectro, ao analisar a varredura espectral do efluente têxtil sintético. Yurtsever, Sahinkaya e Çinar (2020) e Rápó *et al.* (2019) também avaliaram a concentração de corante no comprimento de onda de cerca de 560 nm, sendo o valor utilizado na pesquisa.

Quadro 7 - Métodos analíticos e periodicidade de cada parâmetro monitorado

Parâmetro	Metodologia	Periodicidade
DQO	Método colorimétrico de refluxo fechado, com Kit HACH (método 8000) e leitura em espectrofotômetro Hach DR/3900	Semanal
Turbidez	Método nefelométrico em turbidímetro portátil	Semanal
Série de sólidos suspensos e dissolvidos	Método gravimétrico	Semanal
Cor verdadeira	Filtração em membrana 0,45 µm e leitura em espectrofotômetro Hach DR/3900	Semanal
Concentração de corante RBV-5R	Filtração em membrana 0,45 µm e leitura em espectrofotômetro Hach DR/3900	Semanal
OD e temperatura	Oxímetro portátil YSI-55	Diária
pH	Método potenciométrico e leitura em pHmetro Orion Star A2215	Diária
Potencial de oxirredução	Leitura em pHmetro multiparâmetros Orion Star A2215	Semanal
PTM	Diferença de pressão medida pelo vacuômetro VDR-920	Diária
Varredura espectral	Espectrofotômetro Hach DR/5000	1 vez por estratégia

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

3.2.7 Determinação da taxa de consumo de oxigênio (TCO) do licor misto por bactérias heterotróficas

O comportamento da biomassa aeróbia foi avaliado mediante o ensaio de respirometria, buscando quantificar a taxa de consumo de oxigênio via bactérias heterotróficas (OCHOA *et al.*, 2002). A determinação da taxa de consumo de oxigênio (TCO) é feita para caracterizar a atividade da biomassa presente no reator, em que o líquido reacional é observado em duas condições: (i) respiração endógena (TCO_{Endógena}), sendo a energia necessária para manter as funções celulares (sem adição de substrato) e (iii) respiração exógena heterotrófica (TCO_{Heterotrófica}), que refere-se à atividade dos microrganismos heterotróficos avaliado pelo decaimento do OD após a adição de fonte de carbono (BELLI *et al.*, 2021). A representação esquemática do aparato experimental está ilustrada na Figura 15.

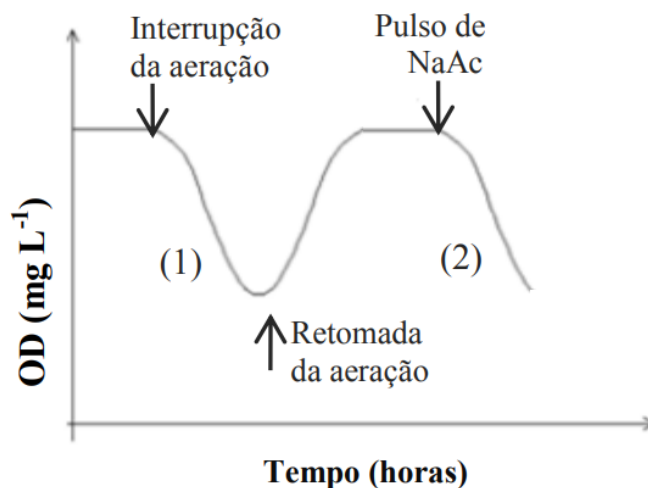
Figura 15 - Aparato experimental e metodologia utilizada para obter as TCOs



Fonte: Adaptado de Ravadelli (2021).

Os ensaios são realizados com o auxílio de um respirômetro, contendo uma sonda de oxigênio dissolvido (YSI ProODO) registrando o decaimento do OD a cada 5 segundos, uma barra magnética para mistura e sistema de aeração para fornecimento de oxigênio. Após a coleta de 1.000 mL de lodo do reator aeróbio e seu acondicionamento no respirômetro, o ensaio inicia-se com a sequência metodológica representada na Figura 16, com a determinação da TCO_{Endógena}, no início do ensaio; e da TCO_{Heterotrófica}, após o pulso de 100 mg L⁻¹ de acetato de sódio (NaAc). Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Figura 16 - Representação do procedimento respirométrico para determinação da (1) TCO_{Endógena} e (2) TCO_{Heterotrófica}



Fonte: Adaptado de Belli (2015).

As TCOs são obtidas por meio de regressão linear da reta, ao plotar os valores de oxigênio dissolvido (mg L^{-1}) em função do tempo de ensaio. Para obter um parâmetro mais consistente, foi avaliada a velocidade específica de consumo de oxigênio ($\text{TCO}_{\text{Específica}}$) ($\text{mgO}_2 \text{ gSSV}^{-1} \text{ h}^{-1}$), para normalizar a concentração de biomassa da amostra utilizada no ensaio (VANROLLEGHEM, 2002). Para isso, é necessário dividir a TCO pelo teor de SSV da amostra analisada.

3.2.8 Avaliação do potencial de incrustação do licor misto

Para avaliar o potencial de incrustação do licor misto, foram realizados quatro ensaios, a fim de verificar a filtrabilidade do licor misto (itens 3.2.8.1 e 3.2.8.2) e a desidratabilidade do lodo (item 3.2.8.3). A frequência e a referência adotada das análises realizadas estão descritas no Quadro 8.

Quadro 8 - Frequência e referência adotada das análises realizadas para avaliar o potencial de incrustação do licor misto

Análise	Frequência	Referência
RET	Semanal	Boerlage <i>et al.</i> (2003)
Resistências à filtração	1x por estratégia	Pan <i>et al.</i> (2010)
CST	Semanal	APHA (2012)

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

3.2.8.1 Resistência específica da torta (RET)

Para determinação da resistência específica da torta, fez-se uso do ensaio conhecido como índice de incrustação da membrana (do inglês, *membrane fouling index* – MFI), o qual fornece indicações sobre a filtrabilidade do licor misto (DALBOSCO, 2021). Zhang *et al.* (2008) relatam que um maior potencial de incrustação está associado a altos valores de MFI, enquanto baixos valores representam uma maior facilidade da membrana na etapa de filtração.

Os ensaios para determinar os valores de MFI foram executados em unidade de filtração de acrílico, com volume de 250 mL, operado em fluxo perpendicular à membrana (acetato de celulose plana com porosidade de 0,20 μm e área superficial de 0,001 m^2) com pressão constante de 0,5 bar. O

experimento era iniciado com o licor misto coletado junto ao tanque aeróbio do BRM.

Durante um período de 20 minutos de filtração, o permeado era coletado em um bquer posicionado sob uma balança analítica, em que os seus pesos acumulados eram anotados a cada 30 segundos de ensaio e, na tabulação dos dados, convertidos em volume para calcular o fluxo de filtração durante o ensaio. Os resultados do MFI são apresentados graficamente, sendo o coeficiente angular da reta obtida pela relação entre tempo/volume (t/V) versus o volume acumulado.

Uma vez determinado o valor do MFI, é possível calcular a resistência específica da torta (RET) para o ensaio utilizando o licor misto *in natura*. A RET consiste na resistência da torta (biofilme) normalizada pela massa de biossólidos depositado sobre a área da membrana (BELLI *et al.*, 2019). A RET é obtida a partir da Equação 8 (WANG; LI; HUANG, 2007):

$$RET = \frac{2000A^2\Delta P t/V}{\mu C} \quad (8)$$

onde *RET* corresponde à resistência específica da torta ($m \text{ kgSST}^{-1}$), *A* é a área de filtração da membrana (m^2), ΔP a pressão aplicada (kPa), μ a viscosidade dinâmica do permeado (Pa s), *C* o teor de SST ($kg \text{ m}^{-3}$), *t* o tempo de filtração (s) e *V* o volume de permeado (m^3).

3.2.8.2 Determinação das resistências à filtração

O objetivo de determinar as resistências à filtração é avaliar as diferentes contribuições das frações do licor misto na incrustação da membrana, como a: (i) resistência causada pela fração solúvel (R_{sol}); (ii) resistência devido à fração coloidal (R_{col}) e; (iii) resistência causada pela fração dos sólidos em suspensão (R_{ss}). Para isso, o ensaio foi realizado no fim de cada estratégia operacional, retirando amostras do licor misto do BRM. Os ensaios de filtração foram realizados utilizando-se módulo de membranas de microfiltração em

conformação de fibra oca (Figura 17), cujas especificações técnicas são descritas na Tabela 7.

Figura 17 - Vista (a) frontal e (b) lateral do módulo de membranas de microfiltração Polymem



Fonte: A autora (2023).

Tabela 7 - Especificações técnicas do módulo de membranas Polymem

Propriedade	Especificações
Modelo/Fabricante	Société Polymem
Material da membrana	Polisulfona
Tipo da membrana	Fibra oca
Número de fibras	72
Comprimento das fibras	20 cm
Comprimento do módulo	25 cm
Diâmetro de poros	0,08 μm
Área filtrante	0,09 m^2

Fonte: Adaptado com as informações repassadas pelo fornecedor.

O ensaio foi realizado com a temperatura próxima a 22 °C, bomba peristáltica operando em 37 rpm, sob fluxo de filtração de 15,33 $\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$, vazão de ar da membrana de 8 L min^{-1} e com uma TAM de 5,3 $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$. Para determinar a R_{col} , R_{sol} e R_{ss} , faz-se necessário identificar outros tipos de resistências que atuam paralelamente e, a partir destas, aplicar equações matemáticas para encontrar as resistências desejadas no ensaio. Dessa forma, deve-se determinar a resistência da própria membrana (R_{membrana}) em filtração

com água destilada; a resistência total (R_{total}) em filtração do licor misto e; a resistência da torta (R_{torta}), obtida pela subtração da R_{total} e da $R_{membrana}$.

Para definir as diferentes resistências que atuam sobre a membrana, será utilizado um procedimento adotado por Pan *et al.* (2010) dividido em seis etapas, empregando-se a cada uma delas os princípios da lei de Darcy (Equação 9), usualmente empregado para descrição de fluxos em capilares ou meios porosos, como os que ocorrem em processos de separação por membranas.

$$R_{Total} = \frac{\Delta P}{\mu F} \quad (9)$$

onde R_{Total} corresponde à resistência total (m^{-1}), ΔP a diferença de pressão (Pa), μ a viscosidade dinâmica do fluido (Pa s) e F o fluxo de filtração ($m^3 m^{-2} s^{-1}$).

A Figura 18 apresenta a imagem do aparato experimental utilizado durante o ensaio para determinação das resistências à filtração em questão.

Figura 18 - Aparato experimental utilizado para determinação das resistências à filtração



Fonte: A autora (2023).

3.2.8.3 Tempo de sucção capilar (CST)

O tempo de sucção capilar (do inglês, *capillary suction time* – CST) é uma medida quantitativa para a taxa de liberação de água presente no lodo analisado, avaliando a desidratabilidade do lodo (KHAN *et al.*, 2008). Nos últimos anos, esse parâmetro vem sendo empregado para avaliar o potencial de filtração do licor misto e a capacidade de desaguamento do lodo, representado por baixos valores de CST (LAERA *et al.*, 2009). A determinação foi realizada com o aparelho Triton Eletronics Limited (modelo 304M CST), no qual 30 mL de uma amostra de licor misto era inserida em um reservatório cilíndrico no centro do aparelho, sob um papel filtro padrão, no qual o CST é determinado a partir do tempo necessário para a água percorrer uma distância fixa entre dois eletrodos, obtido por meio de um sensor de condutividade. Para uma melhor interpretação sobre a real capacidade de filtração do licor misto, o valor obtido do CST foi normalizado pelo teor de SST do reator e denominado CSTn (NG; TAN; ONG, 2006).

3.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIOCARVÃO

Na Tabela 8 e a Tabela 9 são apresentados os valores médios da composição orgânica e inorgânica do biocarvão, baseado em estudo anterior desenvolvido por Henne (2018).

Tabela 8 - Composição elementar química orgânica do biocarvão e o teor de carbono

Parâmetro	Valor médio (%)
Teor de umidade	88,40
Carbono	76,45
Hidrogênio	2,38
Enxofre	0,22
Nitrogênio	0,16
Teor de carbono volátil	35,57
Teor de carbono fixo	64,43

Fonte: Adaptado de Henne (2018).

Tabela 9 - Composição elementar inorgânica e na forma de óxidos

Composição elementar inorgânica		Composição elementar inorgânica na forma de óxidos	
Parâmetro	Valor médio (%)	Parâmetro	Valor médio (%)
Al	0,19	Al ₂ O ₃	0,39
Ca	0,42	CaO	0,59
Cr	0,00	Cr ₂ O ₃	0,00
Cu	0,002	CuO	0,003
Fe	0,129	Fe ₂ O ₃	0,16
K	0,22	K ₂ O	0,28
Mg	0,15	MgO	0,26
Mn	0,04	MnO	0,05
Na	0,0003	NaO ₂	0,0004
P	0,03	P ₂ O ₃	0,06
Pb	0,0001	PbO	0,0001
Si	3,32	SiO ₂	7,09
Zn	0,007	ZnO	0,004

Fonte: Adaptado de Henne (2018).

Em complementação a determinação da sua composição, o biocarvão foi caracterizado também em relação às análises apresentadas no Quadro 9. A análise textural e a análise de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas pelo Laboratório de Caracterização Microestrutural (LACAMI) da Sociedade de Assistência aos Trabalhadores do Carvão (SATC), que dispõem dos equipamentos necessários.

Quadro 9 - Análises realizadas para caracterizar o material adsorativo, bem como as amostras analisadas e o laboratório responsável

Análise	Amostras analisadas	Laboratório de análise
Análise textural (método BET)	Biocarvão granular e em pó, ambos <i>in natura</i>	LACAMI SATC
Ponto de carga zero (pH _{pcz})	Biocarvão granular e em pó, ambos <i>in natura</i>	Laboratório de Saneamento Udesc Alto Vale
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	Biocarvão em pó <i>in natura</i> e saturado	LACAMI SATC

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Apresenta-se a seguir uma breve descrição de cada uma dessas técnicas analíticas citadas:

- Análise Textural (método B.E.T.): a análise textural tem como principal objetivo avaliar a área superficial do material, o tamanho e volume total

dos poros, que são fatores importantes do processo de adsorção de substâncias (RODRIGUES, 2021). Essa análise foi realizada a partir da determinação da porosidade através da técnica de adsorção de nitrogênio em baixas temperaturas, utilizando um equipamento da marca *Quantachrome*, modelo *Quadrasorb evo*, com o software de processamento *QuadraWin*. O gás adsorvente utilizado é o gás Nitrogênio 5.0.;

- Ponto de Carga Zero (pH_{pcz}): é o valor de pH em que a adsorção de íons determinantes de potencial (H^+ e OH^-) é igual (PEREZ *et al.*, 2017). O pH_{pcz} , foi obtido por meio de uma adaptação da metodologia descrita por Postai *et al.* (2016). Nesse método, 0,2 g de biocarvão foram adicionados a 20 mL de uma solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹. Para determinar o pH_{pcz} , foram ajustados valores de pH iniciais em 12 pontos diferentes (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12), utilizando soluções de HCl ou NaOH a 0,1 mol L⁻¹. O sistema foi agitado continuamente a 120 rpm em um banho-maria Dubnoff (marca novatecnica, modelo NT232), durante 24 horas, a uma temperatura de 25 ± 2 °C. Após esse período, o pH final das soluções foi medido com o auxílio de um pHmetro de bancada (marca BEL, modelo W3B) e construído um gráfico de pH_{final} em função do $\text{pH}_{\text{inicial}}$. O ponto da curva em que o $\text{pH}_{\text{inicial}}$ é igual ao pH_{final} , ou seja, quando $\text{pH}_{\text{inicial}} - \text{pH}_{\text{final}} = 0$, foi identificado como o pH do ponto de carga zero (pH_{pcz});
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): a MEV consiste na varredura da superfície da amostra por um feixe de elétrons, fazendo com que a interação proporcione informações referentes a topografia, morfologia e identificação dos elementos químicos presentes no material (ALENCAR *et al.*, 2012). As amostras foram recobertas com ouro-paládio em um metalizador, modelo SC7620, marca *Quorum*. As imagens foram obtidas no MEV modelo EVO MA10, marca *Zeiss*, com ampliações variando entre 500 e maior que 10.000 vezes.

3.4 DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO AZO CORANTE

Para analisar a cinética de adsorção, foram conduzidos ensaios com o biocarvão em duas formas de aplicação: (i) granular e; (ii) em pó. Para tal, foi preparada uma solução de corante RBV-5R com concentração de 50 mg L⁻¹, em volume de 50 mL, a qual foi adicionada uma massa de biocarvão de 0,5 g de biocarvão (concentração de 10 g L⁻¹, como no reator) (MOTA, 2020). Os ensaios foram conduzidos em erlenmeyers dispostos em um banho-maria Dubnoff digital (Novatécnica, modelo NT232), sob agitação constante a 150 rpm e temperatura ambiente (cerca de 25 °C).

O ensaio foi realizado até atingir o equilíbrio nas concentrações do corante. As alíquotas retiradas de cada amostra eram filtradas em membrana de acetato de celulose com porosidade de 0,20 µm para posterior leitura em espectrofotômetro Hach modelo DR/3900. As quantidades de RBV-5R adsorvidas no biocarvão foram determinadas fazendo-se uso da Equação 10.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (10)$$

em que q_e é a quantidade do corante adsorvido por unidade de massa adsorvente (mg g⁻¹), C_i e C_e representam, respectivamente, a concentração inicial e a de equilíbrio do adsorvente em solução (mg L⁻¹), V o volume da solução (L) e m é a massa de adsorvente utilizada (g).

Os resultados obtidos foram utilizados para determinar as constantes das cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem, aplicando as Equações 1 e 2, respectivamente, e fazendo-se uso do aplicativo OriginPro 2023b.

Já para a obtenção da isoterma de adsorção (25°C), foram variadas as concentrações do corante RBV-5R de 20 a 150 mg L⁻¹ (PINTO, 2010). Assim como feito para os ensaios cinéticos, utilizou-se também a massa 0,5 g de biocarvão (sob as duas formas de aplicação) e 50 mL da solução para cada concentração. Da mesma forma, os frascos foram colocados sob agitação a 150 rpm durante um intervalo de tempo de equilíbrio, encontrado na cinética de

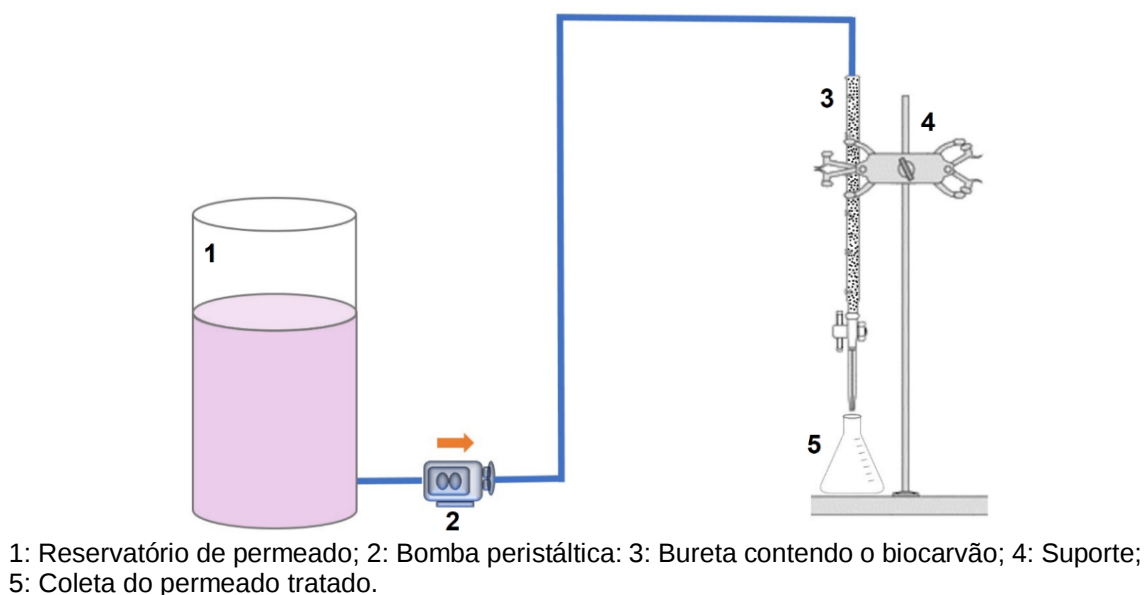
adsorção. Finalizada essa etapa, as amostras eram filtradas e submetidas à leitura no espectrofotômetro, no qual as concentrações eram utilizadas para construir a isoterma de Langmuir (Equação 5) e a de Freundlich (Equação 6), com auxílio do aplicativo OriginPro 2023b.

3.5 ENSAIOS EM COLUNA DE ADSORÇÃO

Além do uso do biocarvão no licor misto do BRM, a pesquisa avaliou também a utilização do material como um polimento para o permeado do BRM obtido na estratégia E-1, período em que o reator operou sem adição do biocarvão. Dessa forma, a utilização do biocarvão em colunas de adsorção remete a ideia de um tratamento terciário do efluente do BRM.

Para avaliar a eficiência da adsorção dos poluentes restantes e estimar a remoção de cor verdadeira e corante, foram realizados ensaios de bancada com a utilização de uma coluna preenchida com biocarvão. Para a realização dos ensaios adsorptivos, utilizou-se um volume de permeado do BRM previamente armazenado durante a estratégia E-1. Para garantir uma vazão de alimentação constante na coluna de adsorção, fez-se uso de uma bomba peristáltica. A Figura 19 traz a representação esquemática da unidade utilizada nos ensaios de coluna de adsorção.

Figura 19 - Representação esquemática do ensaio de coluna de adsorção



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Os experimentos foram conduzidos em duas modalidades: (i) com biocarvão granular e (ii) com biocarvão em pó. Para essa última, foi feita uma mistura de biocarvão em pó com areia, para que o permeado pudesse percolar na coluna. Nos dois ensaios foi posicionado um pedaço de esponja na parte inferior da bureta, para não haver o escape do biocarvão. A massa do biocarvão utilizada foi de 4,81 gramas, por ser a massa necessária para preencher a bureta utilizada nos ensaios, enquanto que a concentração de corante do permeado do BRM (alimentação da coluna) foi de $7,5 \text{ mg L}^{-1}$ para as duas modalidades do ensaio. O biocarvão utilizado na forma granular passou apenas pela secagem do material, ao passo que o em pó teve adicionalmente o processo de trituração descrito no item 3.2.3.

3.5.1 Parâmetros operacionais para os ensaios de adsorção em coluna

Os parâmetros operacionais foram definidos conforme a limitação do aparato utilizado nos ensaios, principalmente quanto ao fluxo do permeado, em que foi utilizada a menor rotação por minuto da bomba peristáltica (2 rpm). O tempo total de ensaio foi definido a partir da condução da primeira modalidade do experimento, com biocarvão granular, em que o critério de parada foi estabelecido pela saturação da coluna, ou seja, quando a amostra atingisse a concentração de corante próxima à condição inicial (permeado). Com isso, foram retiradas alíquotas em diferentes tempos amostrais até a saturação da coluna de adsorção. Demais parâmetros operacionais estão expressos na Tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetros operacionais adotados na coluna de adsorção

Parâmetro	Unidade	Valor
TDH	min	20
Tempo de ensaio	h	60
Vazão na coluna	mL min^{-1}	6
Carga aplicada de corante	mg h^{-1}	1,087
Concentração inicial de corante	mg L^{-1}	7,5
Concentração inicial de cor verdadeira	mg L^{-1}	199

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

O ensaio de coluna teve como principal objetivo determinar o comportamento da adsorção de cor verdadeira e corante. Para isso, foram

retiradas amostras e submetidas à leitura de absorbância em espectrofotômetro Hack modelo DR/3900. Para a remoção de corante, utilizou-se o comprimento de onda de 560 nm e, para a cor verdadeira, as amostras foram analisadas sob comprimento de onda de 455 nm, seguindo os procedimentos descritos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater da American Public Health Association* (APHA, 2012). Ainda, foi feita a varredura espectral de todas as amostras coletadas nas duas modalidades aplicadas (biocarvão granular e em pó), com auxílio de espectrofotômetro Hack modelo DR/5000.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação e discussão dos resultados obtidos nesta pesquisa foi dividida em quatro itens. O item 4.1 aborda a caracterização do biocarvão utilizado com o intuito de verificar suas propriedades físico-químicas e inferir sobre os mecanismos de adsorção envolvidos. Este item também discute os resultados oriundos dos ensaios cinéticos e das isotermas de adsorção. O item 4.2 discorre sobre a influência do biocarvão no desempenho do reator, analisando os parâmetros avaliados em seu monitoramento. O item 4.3 disserta sobre a avaliação do potencial de incrustação do licor misto e, por fim, o item 4.4 avalia a utilização de biocarvão na forma granular e em pó em ensaios de coluna de adsorção, como pós-tratamento do BRM.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO

Para verificar as características dos poros presentes no biocarvão, foi realizada a análise textural com o biocarvão granular e em pó. Já para caracterizar o biocarvão em pó *in natura* e após a coluna de adsorção contendo efluente têxtil, foi realizada a análise de MEV. Por fim, para entender melhor sobre os processos presentes na adsorção, foi analisado os estudos cinéticos e isotermas envolvendo o biocarvão com o RBV-5R.

4.1.1 Análise textural (método BET)

Os resultados oriundos da análise textural revelaram que o biocarvão utilizado nesta pesquisa apresentou valores relativamente altos de área superficial, de 426,445 e 481,047 m² g⁻¹, para o biocarvão na forma granular e em pó, respectivamente (Tabela 11).

Tabela 11 - Análise textural do biocarvão na forma granular e em pó

Amostras	Área superficial BET (m ² g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro dos poros (Å)	Diâmetro dos poros (nm)
Biocarvão granular	426,445	0,2160	17,9668	1,7966
Biocarvão em pó	481,047	0,2437	20,2624	2,0266

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Os valores abordados são considerados altos, visto que não possuem ativação química para aumentar a área superficial do material, se aproximando dos valores encontrados para o carvão ativado, que variam entre 500 - 1.500 m² g⁻¹ (GISI *et al.*, 2016; LUCENA, 2021). Pessôa (2019) observou um aumento significativo na área superficial do biocarvão feito do caroço de açaí de 1,942 para 491,9 m² g⁻¹ após a ativação química com hidróxido de sódio. Alguns estudos que utilizaram o biocarvão como material adsorativo relataram valores bem abaixo do observado nesta pesquisa, como de 3,94 m² g⁻¹ para biocarvão feito a partir de lodo de esgoto doméstico (RAVINDIRAN *et al.*, 2023), 25 m² g⁻¹ do resíduo siderúrgico (LUCENA, 2021), 34,02, m² g⁻¹ do lodo industrial da indústria têxtil (SINGH; SRIVASTAVA, 2022), e 174,67 m² g⁻¹ do caule de bambu (TULASHIE *et al.*, 2023).

Os valores da área superficial do biocarvão (Tabela 11) são justificados a partir da alta temperatura de combustão num curto espaço de tempo no interior da fornalha (900 a 1.000 °C) (HENNE, 2018), pois o aumento das temperaturas resulta no aumento da área superficial BET, devido à liberação de substâncias voláteis, além da formação de canais na estrutura durante o processo (GUILHEN, 2018; RODRIGUES, 2021). Guilhen (2018) constatou o aumento da área superficial BET da biomassa de madeira a partir do aumento da temperatura de pirólise, de 200 a 600 °C, resultando no aumento da área de 2,3 para 392,0 m² g⁻¹. O mesmo comportamento foi visto por BUBBA *et al.* (2020) em biocarvões a base de serragem, observando uma área superficial de 319 e 419 m² g⁻¹ para temperaturas de pirólise de 650 e 850 °C, respectivamente.

Além disso, os resultados revelaram que o biocarvão em pó apresentou uma área superficial 12,8% maior em relação ao biocarvão granular. Delgado *et*

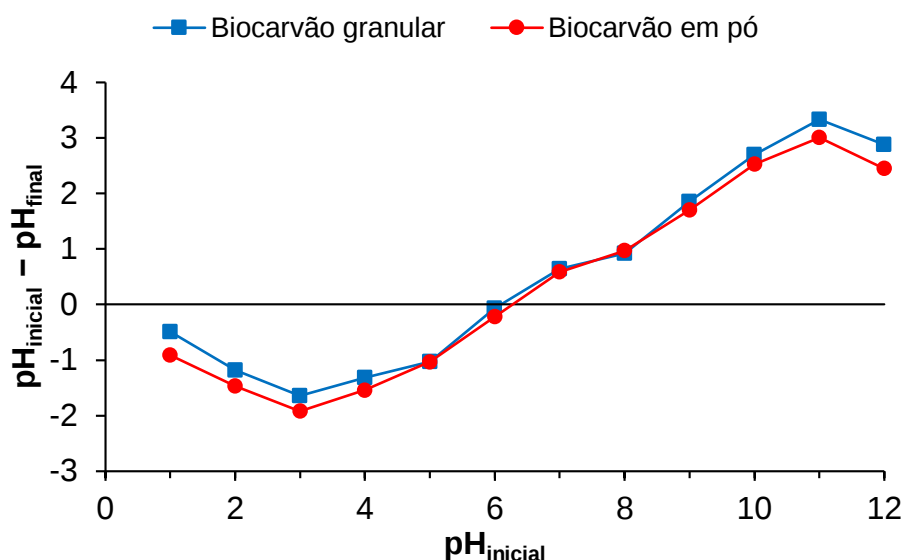
al. (2019) relatam que partículas em pó possuem uma área superficial externa superior ao comparado com materiais granulares, potencializando a capacidade adsorptiva da substância. Entretanto, este aumento não foi tão significativo quanto ao encontrado em alguns trabalhos, como o de Sonobe (2018), que encontrou um aumento de 40% da área do carvão ativado em pó em relação ao granular.

O diâmetro dos poros do biocarvão granular foi de 1,7966 nm e 2,0266 nm em pó (Tabela 11). Segundo a classificação de poros da IUPAC (GREGG; SING, 1982) quanto ao diâmetro médio do material, o biocarvão granular é composto por microporos ($d < 2$ nm) e o em pó por mesoporos ($2 < d < 50$ nm). Os valores observados estão no limite das faixas de classificações estipuladas pela IUPAC, mas, de acordo com a classificação de Dubinin (1979), os dois materiais se enquadram na categoria de supermicroporos ($1,2 < d < 3,0$ nm), caracterizada como uma categoria de transição entre o micro e mesoporo (RODRIGUES, 2021).

4.1.2 Ponto de carga zero (pH_{pcz})

A partir da Figura 20, pode-se verificar que o pH_{pcz} do biocarvão nas duas formas de aplicação foram muito próximos, de 6,32 para o granular e 6,39 para o em pó, resultado já esperado visto que a maior diferença entre as duas amostras se dá pela sua forma e dimensões, pois sua composição química se mantém. Tal comportamento também foi observado em outros trabalhos que visaram encontrar o pH_{pcz} de biocarvões feitos a partir da serragem de madeira (BUBBA *et al.*, 2020; PINTO, 2010).

O resultado obtido sugere que, ao ajustar o pH do efluente para um valor inferior a 6,39, no caso do biocarvão em pó, a superfície do adsorvente se torna predominantemente positiva, favorecendo a adsorção de espécies aniônicas. Por outro lado, quando o pH é mantido acima desse valor, a superfície do adsorvente se torna negativa, favorecendo a adsorção de espécies catiônicas. Essa relação entre o pH e a carga superficial do adsorvente desempenha um papel crucial na efetividade do processo de adsorção (LUCENA, 2021; TANG *et al.*, 2019).

Figura 20 - pH_{pcz} do biocarvão granular e em pó

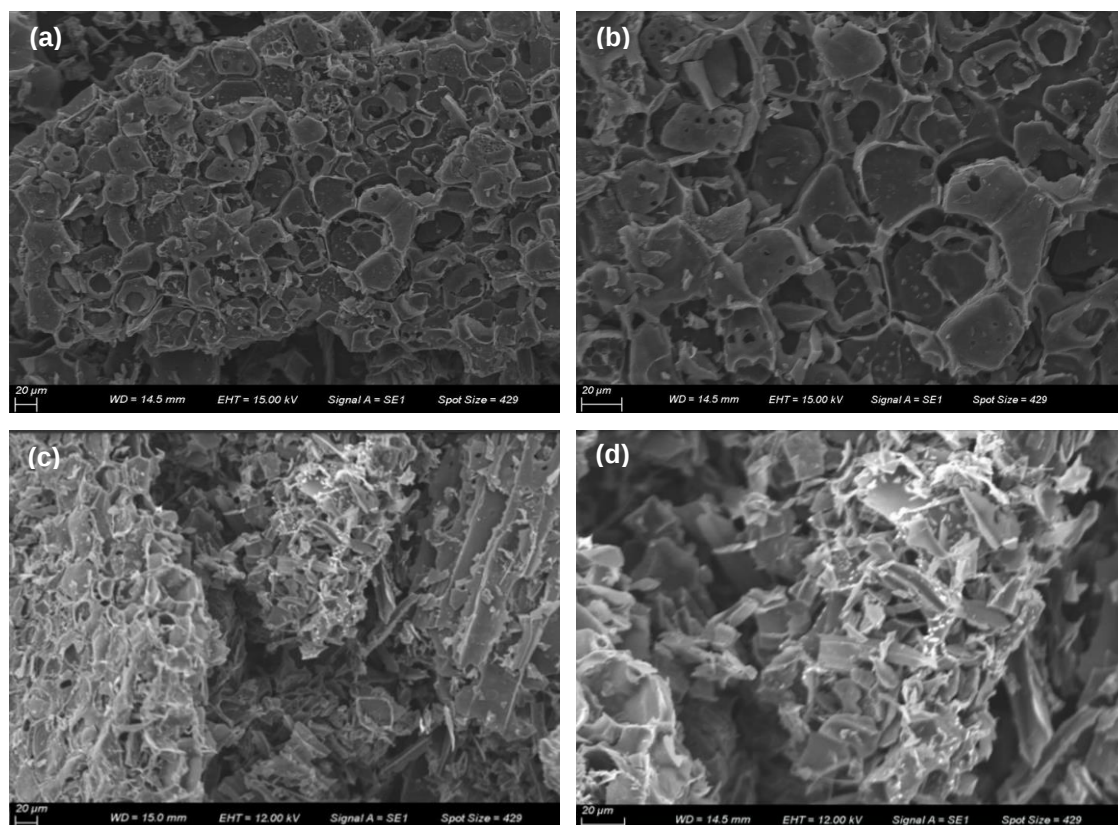
Fonte: Elaborado pela autora (2023).

O valor do pH_{pcz} é menor do que o pH medido nos tanques anóxico e aeróbio do reator, cujo qual variou entre 7,0 a 7,4. Dessa forma, pode-se inferir que há predominância de cargas negativas no biocarvão, o que pode favorecer a adsorção de cátions e, por outro lado, dificultar a adsorção de ânions. Isso afeta diretamente o desempenho da adsorção do azo corante RBV-5R, pois ele é classificado como um corante reativo de caráter aniônico (RÁPÓ *et al.*, 2019), o que pode resultar em uma força de repulsão eletrostática (RODRIGUES, 2021).

4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia do biocarvão em pó antes e após o processo de adsorção foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), cujas fotomicrografias nas ampliações de 500 e 1.000 vezes estão apresentadas na Figura 21.

Figura 21 - Fotomicrografias do biocarvão em pó *in natura* com (a) ampliação de 500x e (b) de 1.000x; e do biocarvão em pó saturado com (c) ampliação de 500x e (d) de 1.000x



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Por meio da análise das imagens obtidas pelo MEV do biocarvão em pó *in natura* (Figura 21a e 21b), pode-se observar uma estrutura mesoporosa nitidamente definida, caracterizada pela presença de cavidades e fendas. Essa configuração favorece o processo de adsorção devido à superfície irregular, permitindo que as moléculas das substâncias poluentes sejam retidas nas mencionadas cavidades (FREITAS, 2020). Já nas Figuras 21c e 21d, há uma alteração na estrutura do biocarvão devido à presença de uma camada orgânica na superfície do biocarvão e demais poluentes aderidos, o mesmo visto por Bertolini (2014), resultando em uma densa compactação dos poros, dado ao preenchimento das cavidades encontradas no biocarvão *in natura* (LIN *et al.*, 2011).

4.1.4 Estudos cinéticos de adsorção

Os resultados relativos à cinética de adsorção são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Cinética de adsorção do azo corante RBV-5R utilizando o biocarvão granular e em pó e o seu respectivo percentual de remoção

t (min)	Biocarvão granular			Biocarvão em pó		
	C _t (mg L ⁻¹)	R (%)	q _t (mg g ⁻¹)	C _t (mg L ⁻¹)	R (%)	q _t (mg g ⁻¹)
0	52,21	0	0	55,49	0	0
1	47,76	8,52	0,445	43,12	22,29	1,237
3	46,00	11,89	0,621	40,51	27,00	1,498
5	43,19	17,28	0,902	37,18	33,00	1,831
7	39,89	23,60	1,232	33,26	40,06	2,223
14	35,37	32,25	1,684	25,38	54,26	3,011
21	32,99	36,81	1,922	23,15	58,28	3,234
28	28,44	45,53	2,377	20,78	62,55	3,471
35	26,30	49,63	2,591	19,21	65,38	3,628
42	23,28	55,41	2,893	18,08	67,42	3,741
55	22,07	57,73	3,014	17,21	68,99	3,828
85	19,00	63,61	3,321	15,71	71,69	3,978
100	17,31	66,85	3,490	15,26	72,50	4,023
120	17,19	67,08	3,502	15,10	72,79	4,039
150	17,06	67,32	3,515	14,93	73,09	4,056
180	16,99	67,46	3,522	14,60	73,69	4,089

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Os resultados indicam que o tempo de contato para atingir o equilíbrio foi diferente para cada forma de aplicação do biocarvão. Com o biocarvão granular, observa-se um equilíbrio quando a remoção está por volta de 67%, com tempo de contato de 100 minutos, resultando na capacidade adsorptiva de 3,5 mg g⁻¹. Já para o biocarvão em pó, o tempo de contato no equilíbrio foi de 85 minutos, atingindo a remoção de cerca de 73% com capacidade adsorptiva de 4,1 mg g⁻¹.

Os percentuais de remoção não foram relativamente satisfatórios, pois, ao comparar com a literatura, esses percentuais máximos de remoção podem alcançar bons resultados, como 92,22% (ULLAH *et al.*, 2022), 93,8% (ISMANTO *et al.*, 2023) e 97,18% (BELLO; SIANG; AHMAD, 2011). Porém, esses valores foram ajustados após encontrar o comportamento ideal para diversos parâmetros, como o pH, tempo de contato e a concentração do adsorvente. Nesta pesquisa, os baixos valores de remoção são justificados pela repulsão

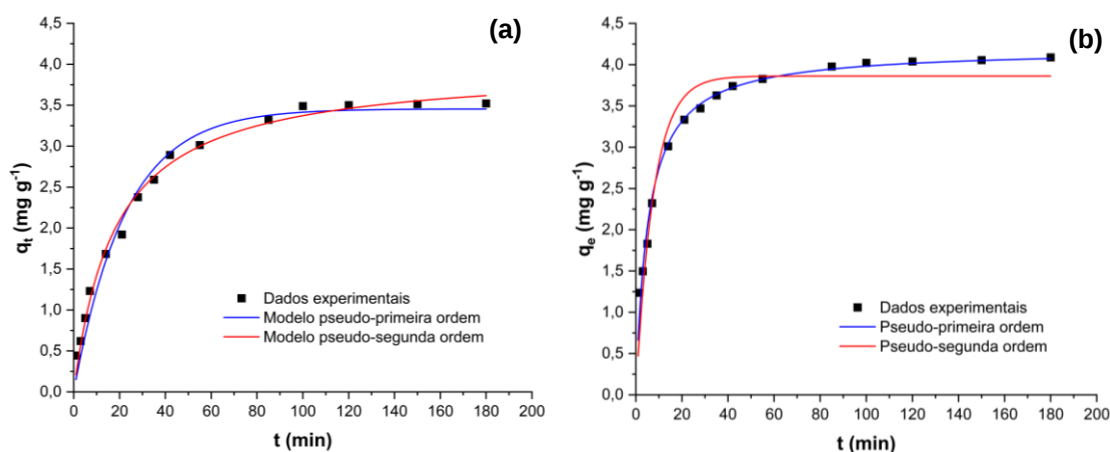
eletrostática na adsorção das moléculas do azo corante, como relatado no item 4.1.2, pois o pH das amostras foram $\sim 7,0$.

É importante ressaltar que o desempenho de adsorção é praticamente instantâneo, principalmente para as partículas do adsorvente em pó, visto que em 1 minuto de ensaio a remoção foi de 22,29%. Com isso, pode-se verificar que a atuação do biocarvão alcança níveis satisfatórios de imediato, mas, ao longo do tempo, há a diminuição gradual do crescimento da taxa de adsorção até a saturação do material.

Em trabalho anterior desenvolvido por Lunelli (2021), observou-se que o biocarvão em pó foi efetivo para a remoção total de corante quando submetido a ensaios de adsorção com concentração do corante RBV-5R de $7,5 \text{ mg L}^{-1}$ 60 minutos. Assim, pode-se inferir que o biocarvão tenha maior aplicabilidade para o tratamento terciário de efluentes têxteis contendo corantes aniônicos.

Para verificar o tipo de adsorção envolvida no processo, foram aplicados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Os perfis e os parâmetros cinéticos obtidos são apresentados na Figura 22 e Tabela 13, respectivamente.

Figura 22 - Aplicação dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para o biocarvão (a) granular e (b) em pó



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Os parâmetros cinéticos revelaram que o modelo de pseudo-segunda ordem teve um melhor ajuste nos dados para descrever o comportamento do sistema de adsorção estudado, com valores de R^2 de 0,9898 (granular) e 0,9705

(em pó). Este modelo baseia-se na premissa de que a etapa limitante de velocidade no processo de adsorção é devido à adsorção química, a qual pode envolver forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o corante e o adsorvente (ZHANG *et al.*, 2019). Em solução aquosa, o corante aniônico é inicialmente dissolvido e os grupos sulfonatos do corante ($\text{C-SO}_3\text{Na}$) se dissociam, produzindo ânions sulfonatos (C-SO_3^-) (PÉREZ-CALDERÓN; SANTOS; ZARITZKY, 2018). O adsorvente utilizado neste estudo possui superfície carregada negativamente, ou seja, não se espera um compartilhamento ou troca significativa de elétrons entre eles e o corante. Portanto, é improvável que ocorra apenas quimissorção no processo de adsorção.

Tabela 13 - Parâmetros cinéticos da adsorção de RBV-5R no biocarvão granular e em pó, conforme o modelo matemático de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem

Biocarvão	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
	q_e (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	q_e (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
Granular	3,455 ± 0,078	0,044 ± 0,003	0,9776	3,979 ± 0,083	0,014 ± 0,001	0,9898
Em pó	3,861 ± 0,097	0,130 ± 0,016	0,9171	4,194 ± 0,077	0,045 ± 0,005	0,9705

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Carvalho (2010) encontrou o mesmo comportamento ao aplicar a cinética de adsorção em biocarvão e corantes aniônicos, em que, junto a outros pesquisadores, acreditam que não há evidências experimentais suficientes para afirmar que a adsorção ocorre exclusivamente por meio de quimissorção. Segundo os autores, essa afirmação não pode ser feita, mesmo quando o coeficiente de determinação (R^2) se aproxima de 1 e há concordância entre os resultados experimentais com os obtidos pela equação do modelo de pseudo-segunda ordem. Com isso, eles sugerem que, possivelmente, há a participação da adsorção física no processo (CARVALHO, 2010).

Diversas pesquisas também encontraram o melhor ajuste pelo modelo de pseudo-segunda ordem na adsorção de RBV-5R, utilizando o biocarvão a partir de resíduos de café ($R^2 = 0,8955$) (ISMANTO *et al.*, 2023), resíduos agrícolas ($R^2 = 0,9981$) (LAI, 2021), bagaço de cana-de-açúcar ($R^2 = 0,9800$) (ULLAH *et*

al., 2022), casca de cacau ($R^2 = 0,9600$) (BELLO; SIANG; AHAMD, 2011), casca de ovo calcinada ($R^2 = 0,9999$) (RÁPÓ *et al.*, 2019) e serragem de madeira modificada com anidrido succínico ($R^2 = 0,9990$) (PINTO, 2010), o que corrobora com os resultados obtidos na presente pesquisa.

4.1.4.1 Isotermas de adsorção

Os resultados obtidos nos ensaios de isoterma foram expressos por meio de parâmetros representativos da adsorção, como C_i (concentração inicial da solução de corante), C_e (concentração da solução de corante no tempo de equilíbrio), R (percentual de remoção/adsorção do corante naquele instante) e q_e (quantidade adsorvida do corante no equilíbrio). Todos esses resultados estão apresentados de forma detalhada na Tabela 14.

Tabela 14 - Isotermas de equilíbrio de adsorção do azo corante RBV-5R utilizando o biocarvão granular e em pó para o tempo de contato (t_c) de 100 e 85 minutos, respectivamente, bem como o percentual de remoção de corante

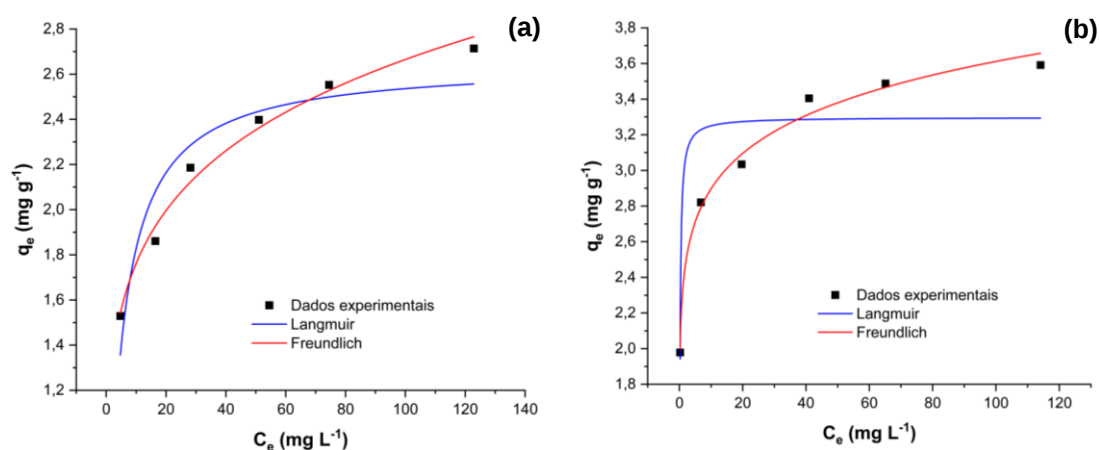
C_i (mg L ⁻¹)	Biocarvão granular ($t_c = 100$ min)			Biocarvão em pó ($t_c = 85$ min)		
	C_e (mg L ⁻¹)	R (%)	q_e (mg g ⁻¹)	C_e (mg L ⁻¹)	R (%)	q_e (mg g ⁻¹)
20	4,71	76,45	1,529	0,21	98,95	1,979
35	16,39	53,17	1,861	6,79	80,60	2,821
50	28,14	43,72	2,186	19,65	60,70	3,035
75	51,02	31,97	2,398	40,95	45,40	3,405
100	74,47	25,53	2,553	65,12	34,88	3,488
150	122,86	18,09	2,714	114,08	23,95	3,592

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Para concentrações mais baixas, o material alcança altos níveis de remoção, sobretudo o biocarvão em pó, resultando na remoção de azo corante de 98,95%, na amostra de 20 mg L⁻¹, após 85 minutos, enquanto o biocarvão granular apresentou uma remoção de 76,45% da amostra citada, ao atingir o tempo de equilíbrio de 100 minutos. Por outro lado, ao passo que a concentração do corante é aumentada, observa-se uma brusca diminuição no percentual de remoção do corante, alcançando apenas 18,09 e 23,95%, para o biocarvão granular e em pó, respectivamente, para a concentração de corante de 150 mg L⁻¹.

Na Figura 23a-b, são apresentadas as curvas contendo os dados experimentais e a aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich, para as duas formas do biocarvão. Notavelmente, o modelo de Freundlich teve o melhor ajuste aos dados para as duas formas de aplicação do material, tendo em vista o melhor R^2 obtido por esse modelo em comparação ao de Langmuir. Conforme os parâmetros isotérmicos apresentados na Tabela 15, o modelo de Freundlich resultou em um R^2 de 0,9836 para o biocarvão granular e 0,9881 para o em pó.

Figura 23 – Curvas dos dados experimentais com a aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich, para o biocarvão (a) granular e (b) em pó



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Além de obter um maior ajuste aos dados, este modelo de Freundlich traz a constante n , que está relacionada à heterogeneidade da superfície, sendo de 5,57 (granular) e 9,44 (em pó). Para valores na faixa entre 1 e 10, a natureza da adsorção tende a ser favorável, sendo que quanto mais próximo de 10, maior é a afinidade entre adsorvente e adsorvato (MOTA, 2020).

Tabela 15 - Parâmetros isotérmicos da adsorção de RBV-5R no biocarvão granular e em pó, ajustado nos modelos de Langmuir e Freundlich

Biocarvão	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
	$q_{\max}$ (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})	R^2	K_F ($\text{mg L g}^{-1} \text{mg}^{-1})^{1/n}$)	n (adimensional)	R^2
Granular	$2,650 \pm 0,121$	$0,223 \pm 0,063$	0,8531	$3,979 \pm 0,083$	$5,57 \pm 0,35$	0,9836
Em pó	$3,298 \pm 0,139$	$6,822 \pm 2,722$	0,7473	$2,324 \pm 0,046$	$9,44 \pm 0,59$	0,9881

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

O modelo de isoterma de Freundlich é amplamente utilizado para descrever o processo de adsorção reversível e não ideal em sistemas com soluto único, indicando que a adsorção ocorre em multicamadas (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020). Considerando que o mecanismo responsável pela adsorção é a quimissorção (indicado nos estudos cinéticos), é razoável inferir que a primeira camada ocorra a adsorção química, enquanto as camadas subsequentes são formadas via fisissorção. Essa consideração é aplicável, principalmente quanto a adsorção física (FREITAS, 2020), visto que fotomicrografias apresentaram uma estrutura com cavidades e fendas (Figura 21).

Existem relatos na literatura de pesquisadores que mencionam a possibilidade dos dois mecanismos, quimissorção e fisissorção, atuarem simultaneamente na adsorção (BHATTACHARYYA; SHARMA, 2004; GONG *et al.*, 2005). Esse comportamento pode ser explicado pela natureza da superfície do material, que apresenta grupos funcionais ativos e uma distribuição não uniforme.

Essas características podem levar a diferenças nos níveis de energia dos sítios ativos disponíveis na superfície do adsorvente, o que influencia sua capacidade de adsorção. Sítios ativos com níveis de energia mais elevados tendem a favorecer a formação de ligações químicas fortes (quimissorção), enquanto sítios ativos com níveis de energia mais baixos tendem a promover interações mais fracas, como interações eletrostáticas ou de van der Waals, caracterizando a fisissorção (ACHAK *et al.*, 2009).

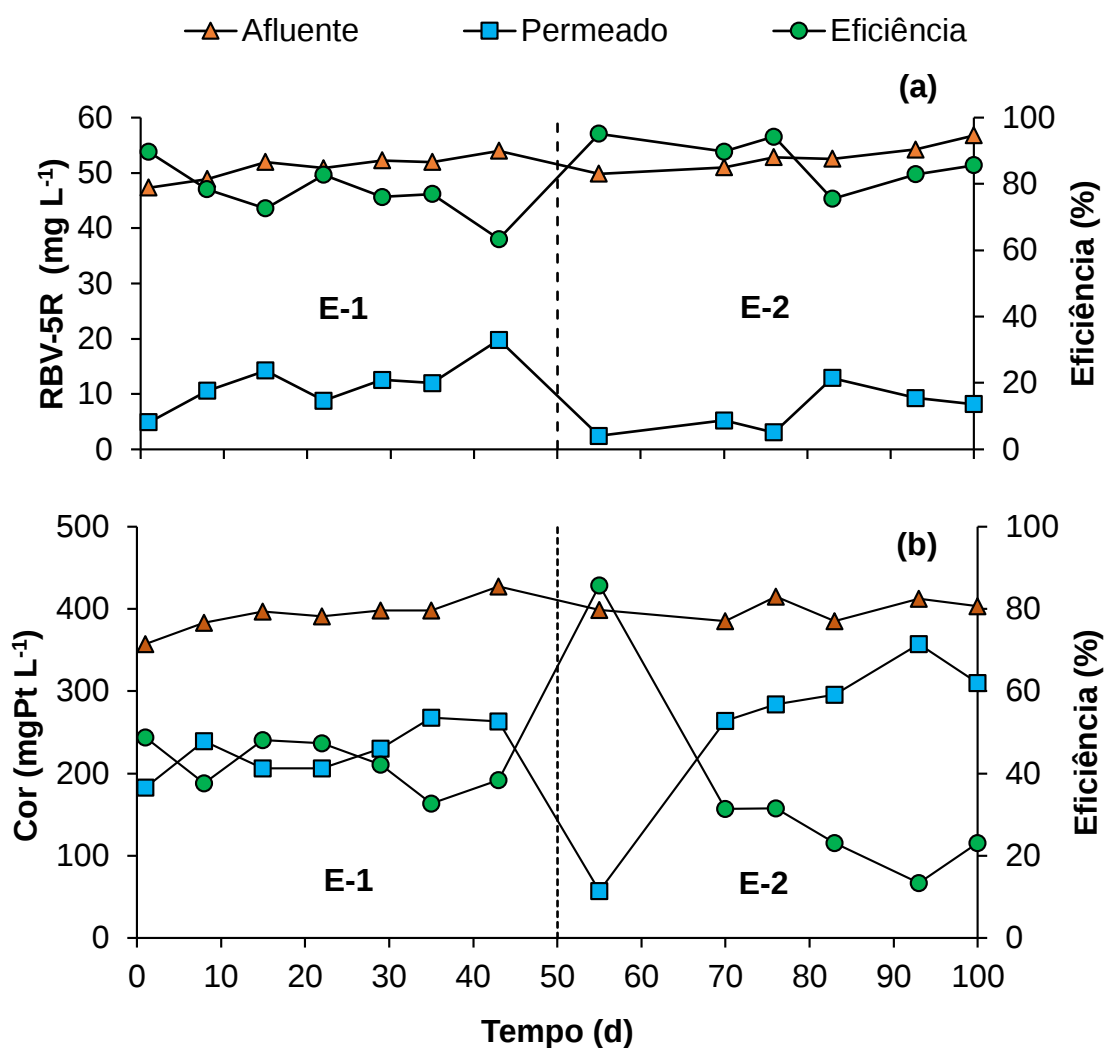
Diversos pesquisadores que promoveram a adsorção do azo corante RBV-5R encontraram o melhor ajuste ao modelo de Freundlich, mesmo tendo o ensaio cinético ajustado no modelo de pseudo-segunda ordem, tal como a presente pesquisa (BELLO; SIANG; AHMAD, 2011; CARVALHO, 2010; PINTO, 2011; RODRIGUES, 2011; ULLAH *et al.*, 2022).

4.2 INFLUÊNCIA DO BIOCARVÃO NO DESEMPENHO DO BRM

4.2.1 Remoção de azo corante RBV-5R e cor

A Figura 24 apresenta as concentrações de corante e cor na entrada (afluente) e saída (permeado) da unidade de tratamento para todo o período experimental das duas estratégias operacionais, bem como as respectivas eficiências de remoção.

Figura 24 - Concentrações de (a) corante e (b) cor, no esgoto e no permeado, e suas respectivas eficiências de remoção ao longo dos dias operacionais



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Para a primeira estratégia (E-1), entre o 8º e 35º dia operacional, observa-se um comportamento parcialmente constante na eficiência de remoção de corante, variando entre 73 e 83% (Figura 24a). Na última coleta da E-1 (dia 43), nota-se um aumento substancial da concentração de corante no permeado, passando de 11,99 para 19,80 mg L⁻¹, acarretando uma eficiência de remoção de 63%, a menor registrada em toda a estratégia.

Já na E-2, percebe-se um aumento imediato na eficiência de adsorção do corante, alcançando valores superiores a 90%. No entanto, logo após 30 dias de operação após a adição do biocarvão (E-2), verifica-se o aumento na concentração de corante no permeado, de 3,05 para 12,87 mg L⁻¹. Esse comportamento pode ser explicado pela saturação do biocarvão no reator, limitando a adsorção do corante na superfície do material adsorvente (CARDOSO, 2017). Além disso, como o RVB-5R é um composto de caráter aniônico (RIBEIRO, 2012), tem-se a dificuldade de adsorção do azo corante, como evidenciado pela análise do pH_{pcz} do biocarvão (item 4.1.2). Nessas condições, tem-se um excesso de cargas negativas, gerando uma repulsão eletrostática de suas moléculas.

Yurtsever, Calimlioglu e Sahinkaya (2017) aplicaram carvão ativado (500 e 1.000 mg L⁻¹) em um BRM anaeróbio seguido de aeróbio para tratar efluente têxtil contendo o azo corante RBV-5R. Esses autores observaram que a concentração de corante no permeado diminuiu para 0,5 mg L⁻¹, alcançando uma eficiência de remoção do referido corante de 99,5%. Porém, os autores operaram a unidade experimental com idade do lodo infinita, fazendo com que o desempenho do BRM no tratamento de efluente têxtil fosse maior, devido a maior concentração de biomassa no reator (YURTSEVER; CALIMLIOGLU; SAHINKAYA, 2017).

Raros são os estudos que investigaram o uso de biocarvão em associação ao BRM, tornando difícil a comparação dos resultados obtidos na presente pesquisa com a literatura. Em decorrência, buscou-se comparar com trabalhos prévios que avaliaram o uso de biocarvão ou BRM de forma individual. Gokulan *et al.* (2020) obtiveram uma eficiência de adsorção do RBV-5R de 85%, sob a mesma concentração de biocarvão (10 g L⁻¹), realizando testes de adsorção contendo apenas “biocarvão + efluente têxtil”. Já Ravadelli *et al.* (2021)

analisaram a remoção do RBV-5R em BRM precedido de tanque anóxico e obtiveram um baixo desempenho quanto à remoção desse corante, com eficiência variando entre 39 e 59%.

Analisando a Figura 24b, o comportamento da eficiência de remoção de cor foi similar ao da remoção de corante. Durante a E-1, a eficiência variou entre 33 e 49%, desempenho já esperado para BRM convencional, visto que tratamentos biológicos geralmente apresentam baixa eficiência de remoção para cor (KAMALI *et al.*, 2019).

Com a adição de biocarvão em pó (E-2), houve uma diminuição considerável na concentração de cor no permeado, resultando em uma eficiência de remoção de 86%. Entretanto, tal eficiência foi observada apenas na primeira coleta da estratégia operacional, visto que na segunda coleta a eficiência retornou ao comportamento inicial, com baixos percentuais de remoção. Seguindo o mesmo princípio da remoção de corante, houve a saturação das partículas de biocarvão pela ocupação das substâncias catiônicas nos sítios ativos do material.

A Tabela 16 apresenta as concentrações médias do corante RBV-5R e cor em cada etapa da unidade experimental e a eficiência global de remoção para as duas estratégias operacionais.

Tabela 16 - Concentrações médias de corante e cor e respectivas eficiências de remoções para cada estratégia operacional

Ponto amostral	Corante		Cor	
	E-1	E-2	E-1	E-2
Afluente (mg L ⁻¹)	51,02 ± 2,26	52,86 ± 2,45	393,0 ± 90,9	399,8 ± 12,9
Anóxico (mg L ⁻¹)	9,11 ± 6,55	6,25 ± 3,52	264,6 ± 54,0	283,5 ± 122,2
Aeróbio (mg L ⁻¹)	15,56 ± 8,26	6,76 ± 4,36	270,7 ± 66,0	263,0 ± 114,9
Permeado (mg L ⁻¹)	11,82 ± 4,64	6,84 ± 4,01	227,9 ± 31,5	261,3 ± 104,9
Eficiência (%)	76,8 ± 8,19	87,1 ± 7,44	42,1 ± 6,2	34,7 ± 25,9

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Os resultados sugerem que a remoção de corante via processos biológicos ocorre apenas na condição anóxica, um comportamento semelhante ao observado por Çinar *et al.* (2008). Os autores destacam que as condições redutoras do tanque anóxico tendem a favorecer a clivagem das duplas ligações presentes na molécula do azo corante RVB5R, beneficiando assim a remoção

de cor nesse tanque. Por outro lado, o aumento do oxigênio afeta negativamente a redução biológica do azo corante. Ainda assim, é importante destacar a necessidade da etapa aeróbia na unidade de tratamento, pois é essencial para a oxidação dos subprodutos oriundos do processo de clivagem no tanque anóxico, com destaque às aminas aromáticas (AA).

Para a estratégia E-1, observa-se a ocorrência de um aumento acentuado na concentração de corante no tanque aeróbio em comparação ao tanque anóxico. Tal comportamento também observado por Çinar *et al.* (2008) e Srinivasan e Sadasivam (2018), no qual os autores concluíram que pode ter ocorrido pela recolorização do corante RBV-5R, pois os subprodutos da degradação do corante passam por um processo de acoplamento diazótico em condições aeróbias.

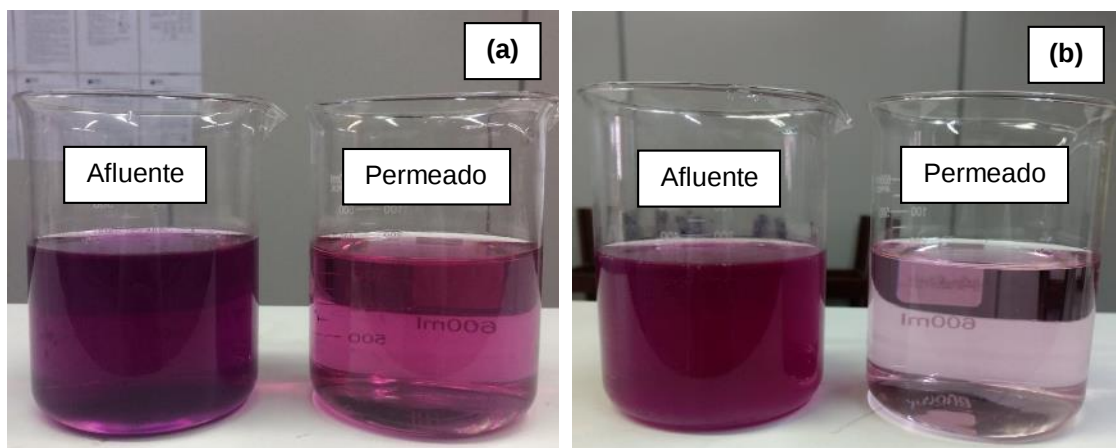
Esse processo é uma reação de substituição eletrofílica aromática, resultando em um produto azoderivado que confere a reestruturação da molécula de corante. Ou seja, em ambiente aeróbio, algumas sofrem auto-oxidação ao reagir com o oxigênio dissolvido, podendo produzir compostos de coloração similar ao do corante antecessor (KUDLICH *et al.*, 1996; SILVA JÚNIOR, 2021). Por outro lado, durante o período a adição do biocarvão (E-2), tal comportamento não foi verificado, tendo em vista que a concentração de corante em ambos os tanques é bastante similar (Tabela 16). Esse resultado indica que a presença do biocarvão atenuou o processo de recoloração observado na E-1, permitindo a obtenção de um permeado com menor concentração de corante.

A análise por meio do Teste t de Student ($p < 0,05$) revelou que as eficiências de remoção das duas estratégias não foram estatisticamente diferentes, indicando que a dosagem de biocarvão aplicada ao BRM não foi suficiente para gerar mudanças significativas quanto à remoção de corante. Dessa forma, sugere-se para pesquisas futuras uma investigação quanto à dosagem diária de biocarvão no BRM para que o processo de saturação não ocorra de forma precoce.

Da mesma forma, observa-se para o parâmetro cor um comportamento semelhante ao observado na remoção de corante. Para ilustrar, a Figura 25 traz uma comparação da amostra de afluente e permeado do BRM, retiradas no início

de cada estratégia operacional. A diferença da cor nas amostras de permeado é nítida, reforçando a melhora significativa que o biocarvão proporcionou no período inicial de sua aplicação, antes da saturação.

Figura 25 - Comparação entre a amostra de esgoto e o permeado (a) no início da E-1 e (b) no início da E-2

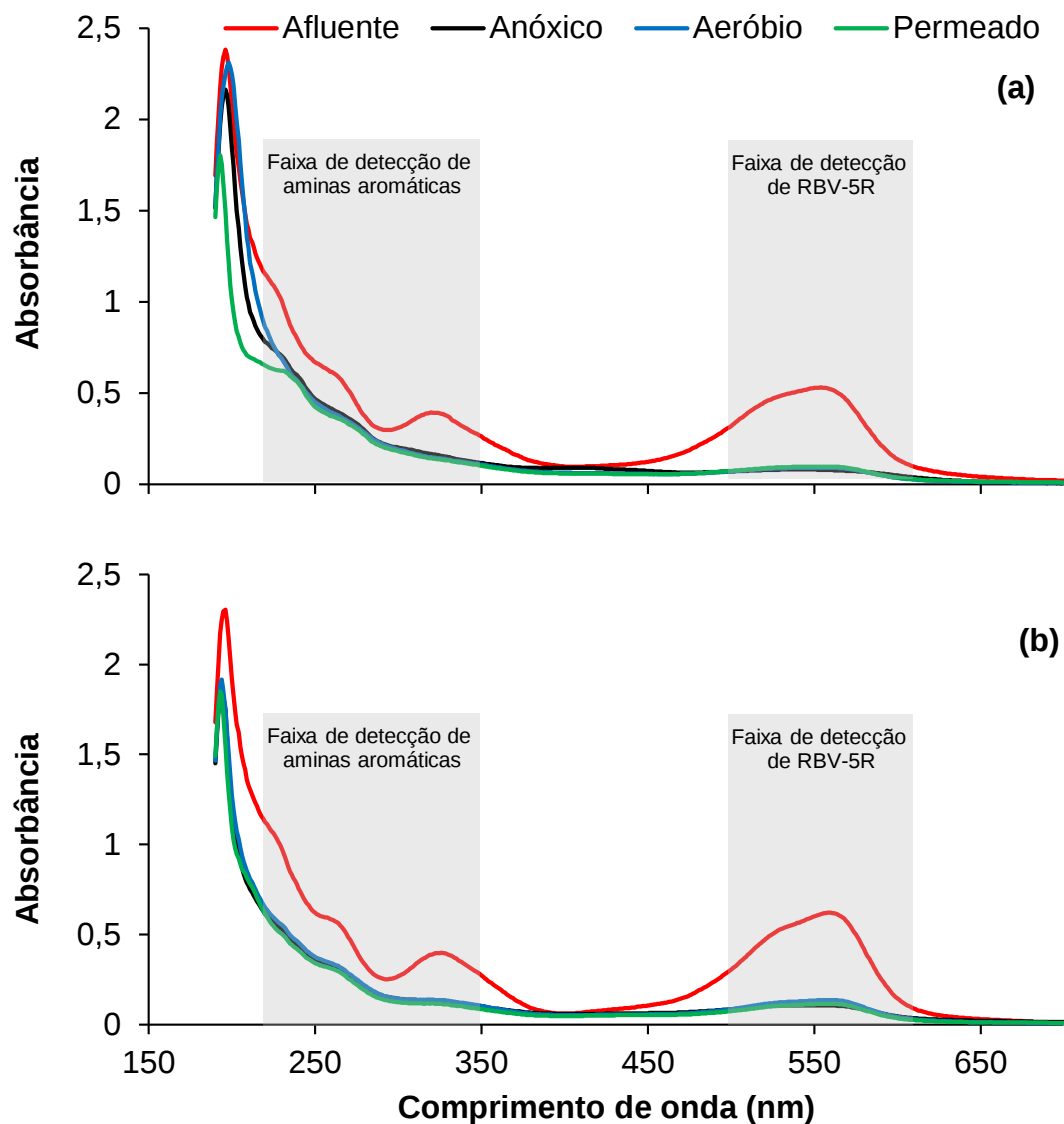


Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Para avaliar os diferentes níveis de remoção, ao final de cada estratégia, foi utilizada a varredura espectral realizada nos pontos de amostragem. Essa análise é capaz de indicar a absorbância relativa em diferentes comprimentos de onda no espectro UV-visível. A Figura 26 apresenta os resultados da varredura espectral de cada amostra das estratégias E-1 e E-2, indicando a faixa de detecção tanto de AA, como do RBV-5R.

De maneira geral, não se observa mudanças bruscas nas curvas da varredura espectral na faixa de detecção do corante (500 a 600 nm), visto que sem a adição de biocarvão o BRM já apresentou um desempenho satisfatório na remoção de RBV-5R.

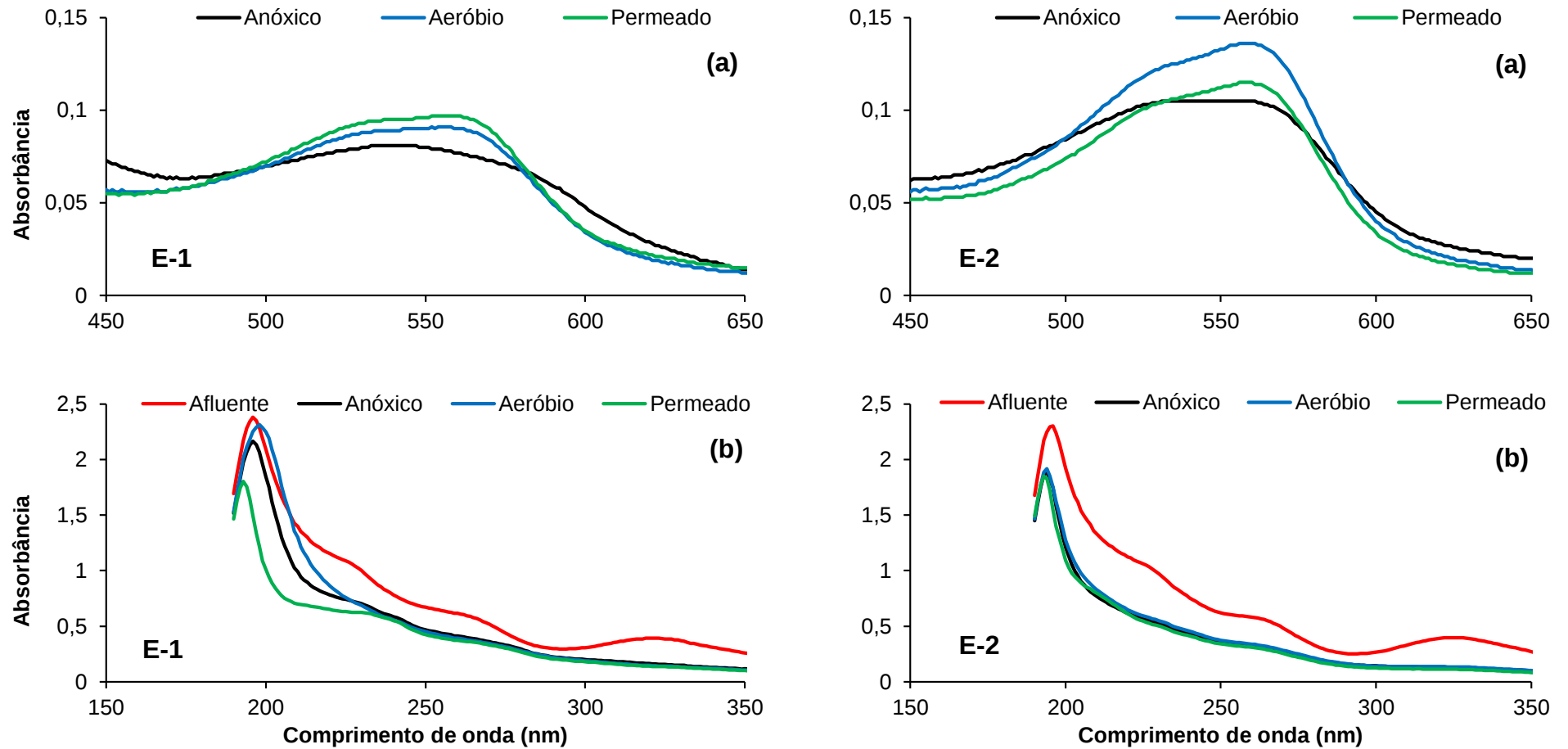
Figura 26 - Varredura espectral das amostras filtradas dos diferentes pontos amostrais do sistema no final da (a) E-1 e (b) E-2



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Como já comentando anteriormente, a curva de absorbância com amostra do tanque aeróbio tende a ser superior à amostra oriunda do tanque anóxico, devido a recolorização do RBV-5R (SRINIVASAN; SADASIVAM, 2018). Para melhor avaliar a remoção dos poluentes, a Figura 27 apresenta a varredura espectral separando a região ultravioleta da região visível.

Figura 27 - Varredura espectral das amostras em diferentes pontos da unidade experimental relativas ao final da E-1 e E-2 para a faixa visível (a) e (b) ultravioleta



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

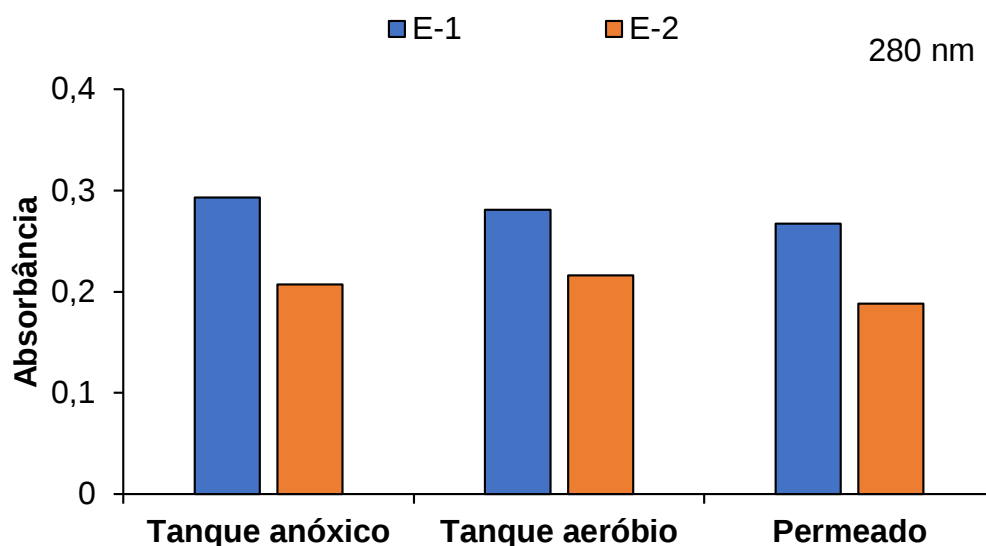
Na Figura 27a, é possível observar, precisamente, que na faixa de detecção do corante, a curva com amostras do tanque anóxico tem os menores valores de absorbância ao passo que a curva com amostras do tanque aeróbio tem os maiores picos de absorbância, um comportamento esperado devido ao processo de recoloração.

Outros trabalhos também verificaram essa mesma situação, em diferentes tipos de corantes estudados, como o de Dalbosco (2021), ao utilizar um reator anaeróbio seguido de eletro-biorreator híbrido para tratar efluente têxtil contendo o azo corante CL-7B (corante vermelho). O autor observou valores de absorbância para amostras do tanque aeróbio entre 0,5 a 0,7, em todas as estratégias operacionais (DALBOSCO, 2021).

Já na Figura 27b, verifica-se uma diminuição nos valores de absorbância do permeado em relação aos valores do afluente, tanque anóxico e tanque aeróbio na faixa de detecção das AA. Esse resultado indica que o tratamento proposto foi eficaz na retenção de contaminantes mais persistentes, como as AA (DORNER *et al.*, 2022; MARTÍ-CALATAYUD *et al.*, 2020).

Os resultados apresentados na Figura 28 indicam que o uso do biocarvão resultou em menores valores de absorbância no comprimento de onda de máxima absorção das aminas aromáticas ($\lambda = 280$ nm) em comparação ao período sem aplicação de biocarvão. Especificamente para o permeado, a absorbância reduziu de 0,267 para 0,188, uma redução correspondente a 30% em relação à operação do BRM sem biocarvão. Esse comportamento pode indicar um bom desempenho do biocarvão para a remoção de compostos orgânicos, como reforça os dados discutidos na análise de pH_{pcz} .

Figura 28 - Perfil de absorvância em λ de 280 nm em diferentes pontos da unidade experimental para cada estratégia operacional



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Os percentuais de redução de absorvância sob o comprimento de onda de 280 nm foram calculados para avaliar quantitativamente a eficiência do sistema de tratamento para remoção de AA. A Tabela 17 apresenta os dados de absorvância da entrada e saída da unidade experimental e as respectivas eficiências de remoção obtida em cada estratégia.

Tabela 17 - Absorvância da entrada (esgoto) e saída (permeado) das substâncias de azo corante e amins aromáticas, bem como seu percentual de redução de absorvância, durante as duas estratégias operacionais

Estratégia	Afluente	Permeado	Redução absorvância (%)
E-1	0,371	0,267	28,0
E-2	0,331	0,188	43,2

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

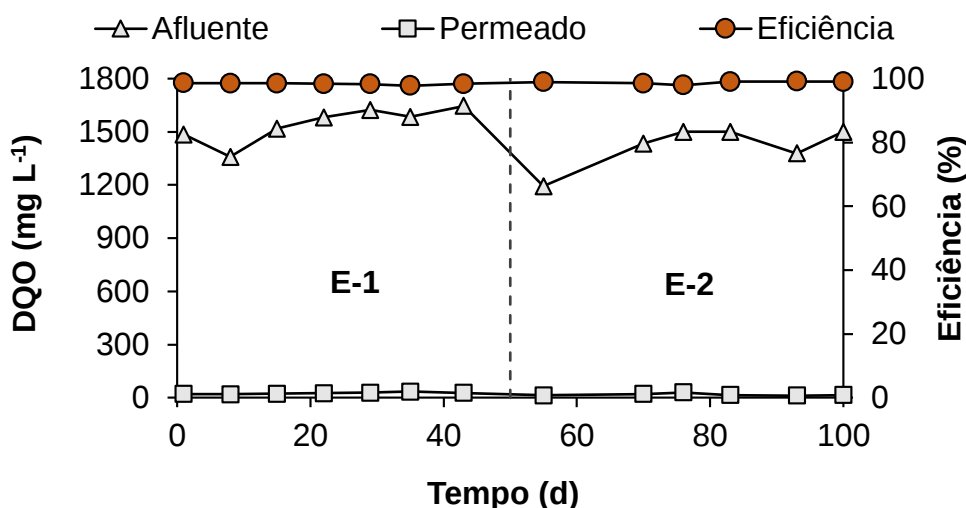
Nota-se um aumento significativo na redução de absorvância em $\lambda = 280$ quando o BRM operou com adição do biocarvão, alcançando uma remoção percentual de 43,2% (E-2), ao passo que sem adição de biocarvão a remoção foi de 28% (E-1). Dessa forma, o uso do biocarvão para remoção de contaminantes persistentes, como as AA, é um ponto positivo significativo. Isso se dá por sua estrutura porosa favorecer a adsorção e retenção de compostos

orgânicos indesejáveis (FAZAL *et al.* 2020; MARÍN, 2015). Especificamente em relação às AA, que são conhecidas por sua persistência e potencial toxicidade (TKACZYK; MITROWSKA; POSYNIK, 2020), o biocarvão demonstrou uma remoção expressiva desses contaminantes. Esse ponto positivo do uso do biocarvão destaca sua promissora aplicação como um agente de tratamento eficiente na remoção de contaminantes persistentes, contribuindo para a redução do impacto ambiental dos efluentes têxteis (YUKSELER *et al.*, 2017).

4.2.2 Remoção de DQO

Na Figura 29 são apresentadas as concentrações de DQO no afluente e no permeado do reator, bem como as respectivas eficiências de remoções observadas ao longo dos dias operacionais.

Figura 29 - Valores de entrada (afluente) e saída (permeado) de DQO e respectivas eficiências de remoções ao longo dos dias operacionais



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Os resultados mostram que a utilização do biocarvão não afetou significativamente no desempenho do reator quanto à remoção de matéria orgânica, visto que as eficiências médias de remoção foram acima de 98% nas duas estratégias operacionais, sendo 98% na E-1 e um leve aumento na E-2

para 99%. O teste t indica que não existe diferença significativa entre esses valores, pois o valor de p está acima do nível de significância.

A alta remoção de DQO observada já é esperada, visto que, utilizando apenas a tecnologia de BRM com regime de pré-desnitrificação (precedido de tanque anóxico), o tratamento atinge satisfatória remoção de DQO, com eficiências de remoção usualmente superior a 90% (BELLI *et al.*, 2021; MENG *et al.*, 2009; RAVADELLI *et al.*, 2021; SÖZÜDOGRU *et al.*, 2020; YURTSEVER *et al.*, 2021).

Yurtsever *et al.* (2015) obtiveram uma eficiência na remoção de DQO de 97% ao utilizar o BRM no tratamento de efluente têxtil, com TDH de 24h. Já Ravadelli *et al.* (2021) reportaram valores acima de 98% na eficiência de remoção deste parâmetro, utilizando o mesmo layout de reator empregado na presente pesquisa. Esses resultados demonstram a eficácia consistente e superior da unidade operacional, destacando a capacidade em promover uma remoção efetiva da DQO presente nos efluentes têxteis.

Na Tabela 18 são apresentadas as concentrações médias de DQO nos diferentes pontos da unidade experimental, para avaliar o comportamento da DQO em cada etapa do tratamento.

Tabela 18 - Concentrações médias de DQO e desvio padrões por etapa de tratamento nas duas estratégias operacionais

Estratégia	Afluente (mg L ⁻¹)	Anóxico (mg L ⁻¹)	Aeróbio (mg L ⁻¹)	Permeado (mg L ⁻¹)
E-1	1.542 ± 98	108 ± 56	115 ± 50	25 ± 5
E-2	1.418 ± 121	75 ± 54	64 ± 26	18 ± 7

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Notavelmente, o tanque anóxico apresentou o maior percentual de remoção da DQO em ambas as estratégias operacionais, sendo de 93% na E-1 e 94,7% na E-2. Esse padrão de comportamento visto em diversos trabalhos (BATTISTELLI, 2018; DALBOSCO, 2021; RAVADELLI, 2021) pode estar relacionado com o substrato orgânico disponível, que foi essencialmente destinada aos microrganismos heterotróficos envolvidos nos processos de desnitrificação, liberação de fosfato e, além disso, à degradação biológica da molécula de azo corante (BELLI, 2015).

Diferentemente da eficiência de remoção de corante do tanque anóxico para o aeróbio, a remoção de DQO foi melhor na E-2, visto que o tanque aeróbio apresentou uma remoção de 14,7% em relação ao tanque anóxico, ou seja, a remoção da matéria orgânica continuou sendo promovida, diferente do observado na E-1. Essa atuação pode ser explicada por dois motivos: (i) o biocarvão auxiliou no processo de remoção da matéria orgânica através da adsorção de poluentes, visto a sua afinidade adsortiva às substâncias orgânicas (RODRIGUES, 2021); e (ii) o biocarvão favoreceu o crescimento de microrganismos heterotróficos, devido aos elementos que compõem seu material (LOPES, 2023).

Na Tabela 19 são apresentados os valores de taxa de consumo de oxigênio volumétrica (TCO_{vol}) e taxa de consumo de oxigênio específica (TCO_{esp}) por bactérias heterotróficas.

Tabela 19 - Valores médios e desvio padrão da TCO_{vol} e TCO_{esp} das bactérias heterotróficas nas duas estratégias operacionais

Estratégia	TCO_{vol} ($mgO_2 L^{-1} h^{-1}$)	TCO_{esp} ($mgO_2 gSSV^{-1} h^{-1}$)
E-1	$113,1 \pm 15,2$	$8,6 \pm 0,7$
E-2	$219,0 \pm 26,0$	$10,0 \pm 1,1$

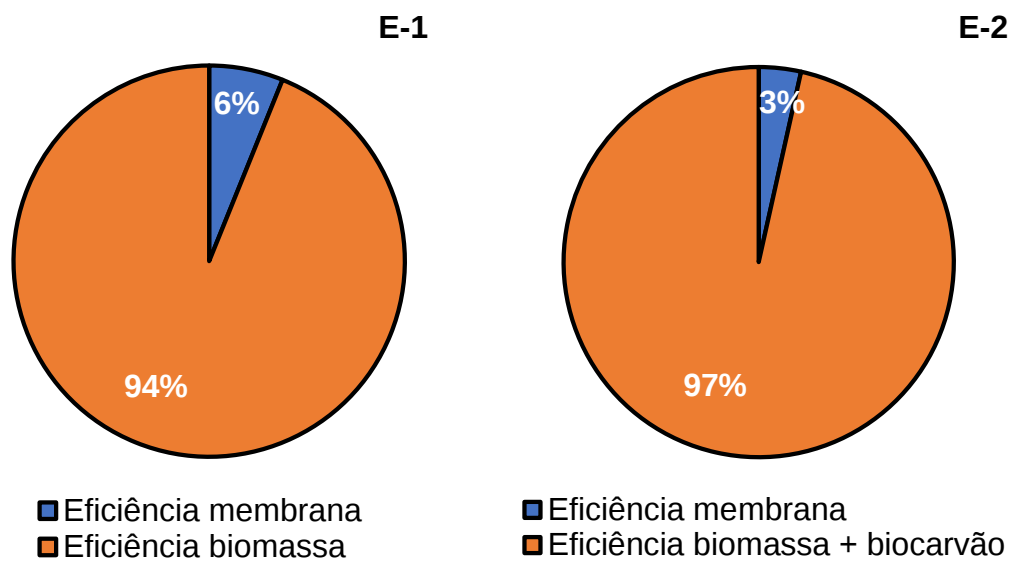
Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Observa-se que o uso de biocarvão no BRM resultou em maior atividade da biomassa heterotrófica, tendo em vista que TCO_{esp} aumentou de 8,6 para 10,0 $mgO_2 gSSV^{-1} h^{-1}$ na E-2. Especula-se que tal comportamento possa ser atribuído à composição orgânica do biocarvão (Tabela 8). Infere-se que a maior atividade heterotrófica possa ter contribuído, ao menos em parte, para explicar a redução da DQO no tanque aeróbio na segunda estratégia (64 $mg L^{-1}$) em relação à primeira (115 $mg L^{-1}$).

O uso do biocarvão alterou o perfil de remoção de DQO no BRM, diminuindo para 3% o quantitativo atribuído à membrana, valor 50% menor em comparação ao observado na E-1 (Figura 30). Como menos conteúdo orgânico fica retido nas paredes da membrana, espera-se que a colmatação seja menor nesse período de aplicação do biocarvão, visto que, quanto maior a parcela de substratos orgânicos aderidos à membrana, menor a filtrabilidade do lodo e,

consequentemente, maior será a colmatação das membranas (VAN DEN BROECK *et al.*, 2012).

Figura 30 - Distribuição do percentual médio de remoção de DQO em cada estratégia operacional

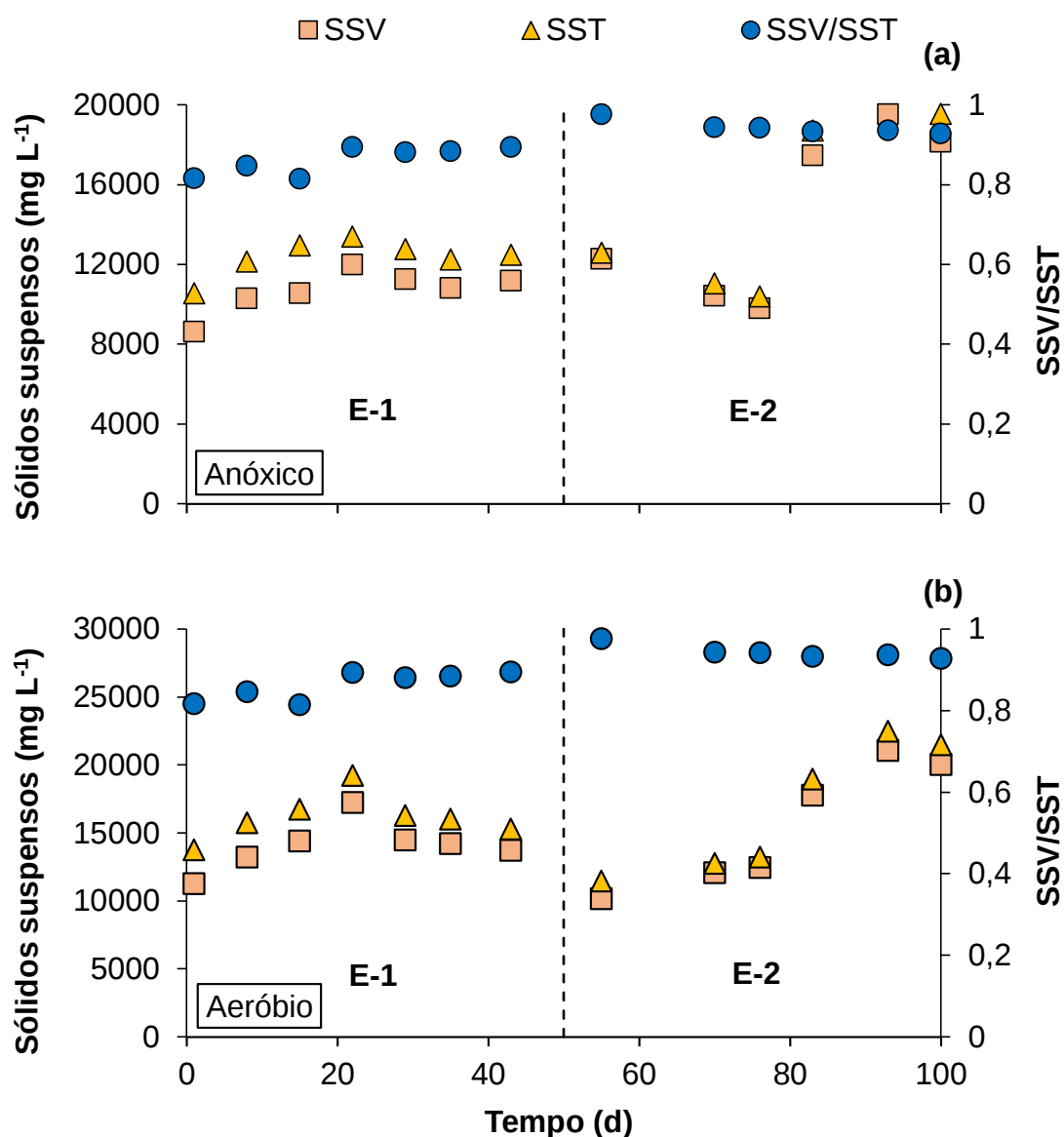


Fonte: Elaborado pela autora (2023).

4.2.3 Evolução do teor de sólidos

A Figura 31 apresenta a evolução no teor de sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos voláteis (SSV) e a relação SSV/SST no tanque anóxico e reator aeróbio durante as duas estratégias operacionais.

Figura 31 - Evolução no teor de sólidos suspensos totais e voláteis, bem como a relação SSV/SST no (a) tanque anóxico e (b) reator aeróbico ao longo dos dias operacionais



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

No tanque anóxico, a concentração de SSV apresentou uma média de $10.683 \pm 1.055 \text{ mg L}^{-1}$ para a E-1, enquanto na E-2 essa média aumentou 36,9%, alcançando $14.620 \pm 4.266 \text{ mg L}^{-1}$. Em relação ao teor de SST, as médias foram de $12.380 \pm 903 \text{ mg L}^{-1}$ e $15.533 \pm 4.684 \text{ mg L}^{-1}$ para a E-1 e E-2, respectivamente. A relação SSV/SST, aumentou com a adição do biocarvão, de

0,86 para 0,94. O teste t revelou que há diferença estatística na relação SSV/SST entre as duas estratégias ($p > 0,05$), indicando que a adição do biocarvão gerou um lodo com maior teor de orgânicos, mesmo tendo uma fração razoavelmente alta de SST não voláteis atribuído ao biocarvão, visto que o teor de carbono volátil do biocarvão é de apenas 35,57% (Tabela 8).

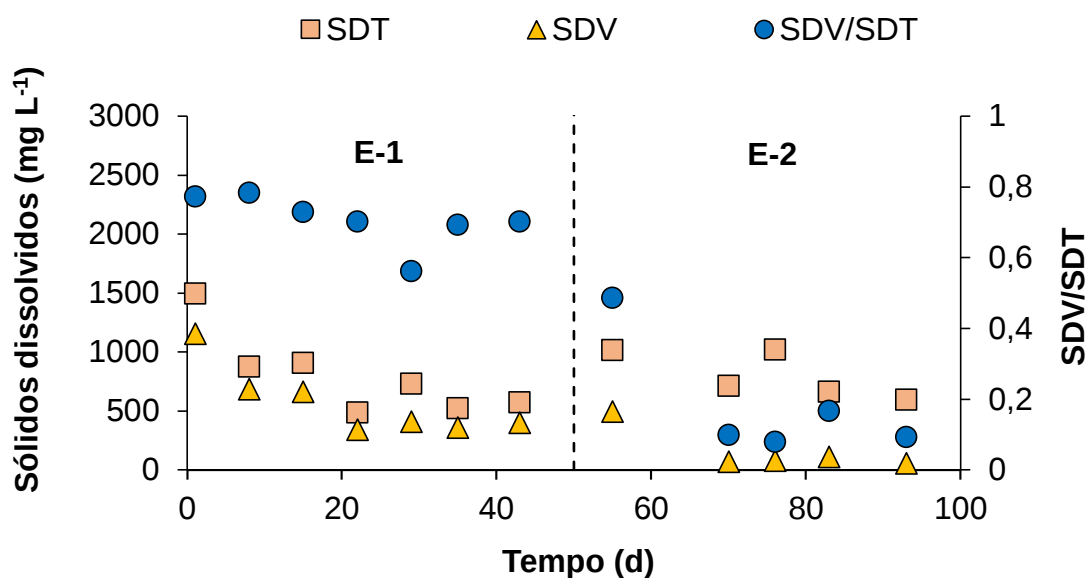
Observa-se ainda que a adição do biocarvão gerou um aumento substancial no teor de SST do tanque anóxico, que passou de 12.500 mg L^{-1} (dia operacional 42) para 19.560 mg L^{-1} (dia operacional 100). Um comportamento similar ocorreu com o teor de SSV, tendo aumentado de 11.180 mg L^{-1} (dia operacional 42) para 18.160 mg L^{-1} (dia operacional 100) (Figura 31a). Tais valores indicam um aumento de 40% no teor de SSV do tanque anóxico em decorrência da aplicação do biocarvão. Sugere-se que esse aumento pode ser atribuído pela adsorção de matéria orgânica, resultando em um lodo com biocarvão que adsorveu matéria orgânica residual não biodegradada, conforme foi observado pela redução significativa da $\text{DQO}_{\text{solúvel}}$. De forma secundária, o aumento do SSV talvez possa ter sido causado por um aumento no teor de biomassa no BRM, tendo em vista o maior valor da TCO heterotrófica no período com aplicação do biocarvão.

O tanque aeróbio apresentou um perfil no teor de sólidos semelhante ao observado no tanque anóxico (Figura 31b). Para a estratégia E-1, os valores médios do SST e SSV foram de $16.157 \pm 1.662 \text{ mg L}^{-1}$ e $14.086 \pm 1.787 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente, enquanto para a E-2 os valores de SST e SSV correspondentes foram de $16.733 \pm 4.824 \text{ mg L}^{-1}$ e $15.593 \pm 4.605 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. A relação SSV/SST também foi bem próxima ao verificado no tanque anóxico, sendo de 0,87 para a E-1 e 0,93 para E-2. Tais valores enquadram-se na faixa de 0,8-0,9 recomendada por Metcalf e Eddy (2016) para processos biológicos aeróbios tratando esgoto sanitário. A análise estatística também revelou diferença significativa ($p > 0,05$) entre as relações SSV/SST das duas estratégias, tal como observado para o tanque anóxico.

A Figura 32 apresenta a evolução no teor de sólidos dissolvidos totais (SDT), voláteis (SDV) e a relação SDV/SDT para o tanque aeróbio. Durante toda a E-1, verifica-se um comportamento relativamente constante nos teores de SDV, enquanto na E-2, a partir do dia operacional 70, observa-se uma queda

notável do SDV. Considerando os valores médios de cada estratégia, obtém-se que a concentração de SDV diminuiu significativamente na E-2, de 573 ± 293 para $162 \pm 186 \text{ mg L}^{-1}$, o que representa uma redução de 71%. Por outro lado, o SDT não manifestou diferença entre as estratégias, sendo de $797 \pm 350 \text{ mg L}^{-1}$ para a E-1 e $800 \pm 202 \text{ mg L}^{-1}$ na E-2. Tal resultado reforça a hipótese da maior afinidade do biocarvão na adsorção de compostos orgânicos em detrimento aos inorgânicos (RODRIGUES 2021). O comportamento no teor de SDV do licor misto do BRM vai de encontro ao observado para a $\text{DQO}_{\text{solúvel}}$, que diminuiu de 115 para 64 mg L^{-1} após a adição do biocarvão na E-2 (Tabela 18). Tais resultados indicam a importância do biocarvão para remoção do conteúdo orgânico residual não removido pelos microrganismos.

Figura 32 - Evolução no teor de sólidos dissolvidos totais, voláteis e relação SDV/SDT no tanque aeróbio ao longo dos dias operacionais



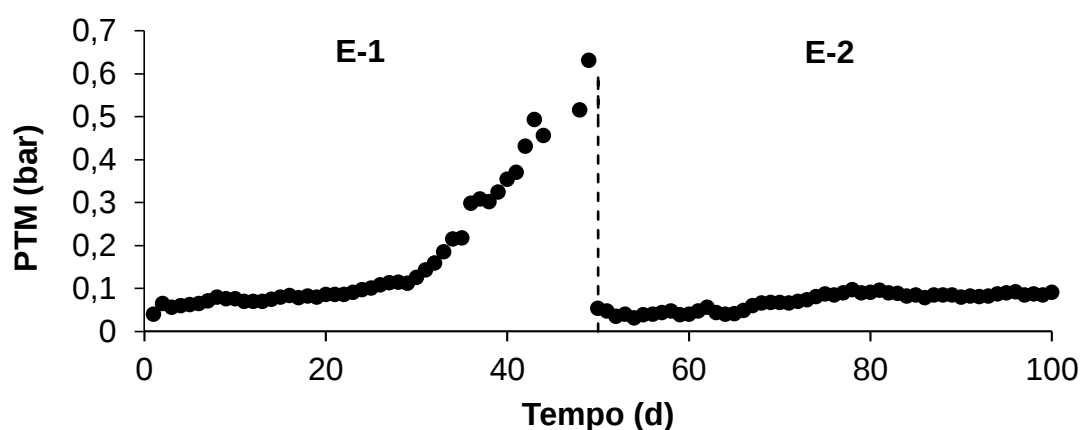
Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Por fim, é importante destacar que o uso do biocarvão não parece ter liberado substâncias inorgânicas no licor misto do BRM, visto que o teor de SDT permanece em uma faixa semelhante ao observado na E-1.

4.3 AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE INCRUSTAÇÃO DO LICOR MISTO

Na Figura 33 são apresentados os valores da pressão transmembrana coletados ao longo das duas estratégias operacionais.

Figura 33 - Evolução da PTM ao longo dos dias operacionais



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Verifica-se um crescimento expressivo da PTM ao final da E-1, se aproximando do limite máximo de 0,7 bar, ao passo que na E-2 a PTM exibe um comportamento bastante estável, com mínimo crescimento. Tal perfil indica que a adição do biocarvão no BRM resultou em um licor misto de melhor filtrabilidade, atenuando o processo de colmatção das membranas. Em decorrência, a velocidade de colmatção (VC) da membrana no decorrer da E-2 foi de $1,6 \text{ mbar dia}^{-1} \pm 0,2 \text{ mbar dia}^{-1}$, consideravelmente inferior à VC observada na E-1, cujo valor médio foi de $13,1 \text{ mbar dia}^{-1} \pm 1,4 \text{ mbar dia}^{-1}$.

A menor velocidade de colmatção obtida durante a E-2 pode ser atribuída aos menores valores da $\text{DQO}_{\text{solúvel}}$ (Tabela 18) e ao menor teor de SDV (Figura 32) do licor misto, que permitiu a membrana operar sob um menor conteúdo de material orgânico dissolvido. Em consequência, o processo de filtração foi exposto a um licor misto com menor potencial incrustante, em que o processo de colmatção é menos severo. Além disso, infere-se que o cisalhamento na parede da membrana causada pelas partículas do biocarvão

possa ter contribuído para dificultar a formação de biofilme em sua superfície, retardando, em consequência, o aumento nos valores da PTM.

A mudança de característica dos flocos biológicos, bem como a produção de SMP e EPS, é um fator que poderia ser investigado, visto serem aspectos importantes que influenciam diretamente na colmatação (BELLI, 2015). Remy *et al.* (2010) observaram um efeito positivo na adição de carvão ativado em pó na resistência dos flocos biológicos, constatando que o carvão ativado atua na formação de flocos mais robustos, reduzindo a liberação de compostos orgânicos altamente incrustantes.

A Tabela 21 sumariza os valores médios dos seguintes parâmetros utilizados como indicativos à propensão à colmatação: tempo de sucção capilar (CST e CST-N), SST, resistência específica da torta (RET), bem como a VC correspondente. É importante observar que mesmo com um maior teor de SST na E-2, todos os parâmetros de propensão à colmatação indicaram uma melhor condição de filtrabilidade do licor misto do BRM para a estratégia E-2.

Tabela 20 - Valores médios e o desvio padrão da VC, CST, SST, CST normalizado (CST-N) e RET para as duas estratégias operacionais

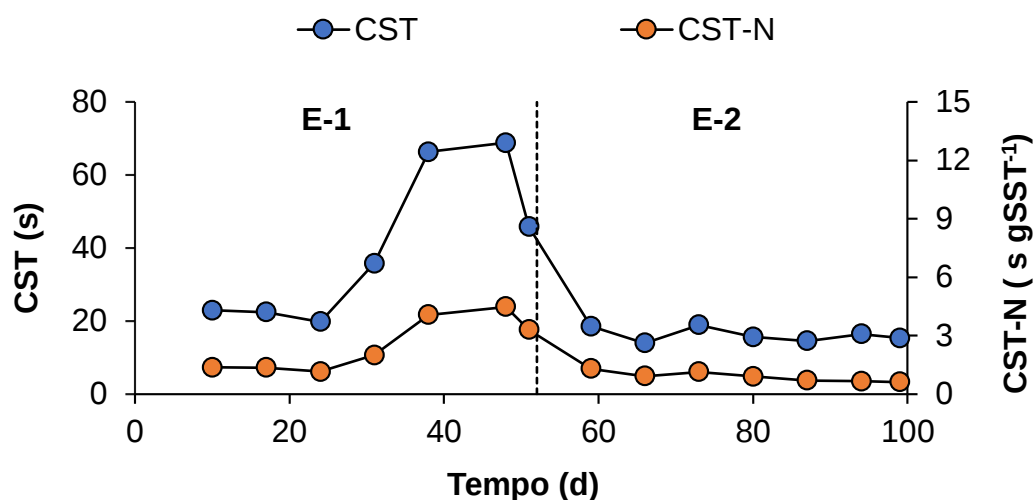
Estratégia	VC (mbar d ⁻¹)	CST (s)	SST (g L ⁻¹)	CST-N (s gSST ⁻¹)	RET (m kgSST ⁻¹)
E-1	13,1 ± 1,4	40,3 ± 20,7	16,33 ± 1,33	2,52 ± 1,4	1,79x10 ¹³
E-2	1,6 ± 0,2	16,2 ± 1,9	19,21 ± 4,47	0,89 ± 0,3	2,12x10 ¹²

VC: velocidade de colmatação; CST: Tempo de sucção capilar; SST: Sólidos suspensos totais; CST-N: Tempo de sucção capilar normalizado; RET: Resistência específica da torta.

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Os resultados do CST e CST-N apresentados na Figura 34 demonstram um comportamento semelhante ao da PTM do reator, evidenciando uma melhor condição de filtrabilidade do licor misto durante a segunda estratégia. Observa-se que a adição do biocarvão na estratégia E-2 levou a uma redução acentuada do CST e CST-N, exibindo valores médios nesse período de 16,2 ± 1,9 s e 0,89 ± 0,3 s gSST⁻¹, respectivamente, enquanto que na estratégia E-1 tais valores foram de 40,3 ± 20,7 s e 2,52 ± 1,4 s gSST⁻¹, respectivamente (Tabela 21).

Figura 34 - Valores do CST e CST normalizado (CST-N) do licor misto do reator ao longo dos dias operacionais

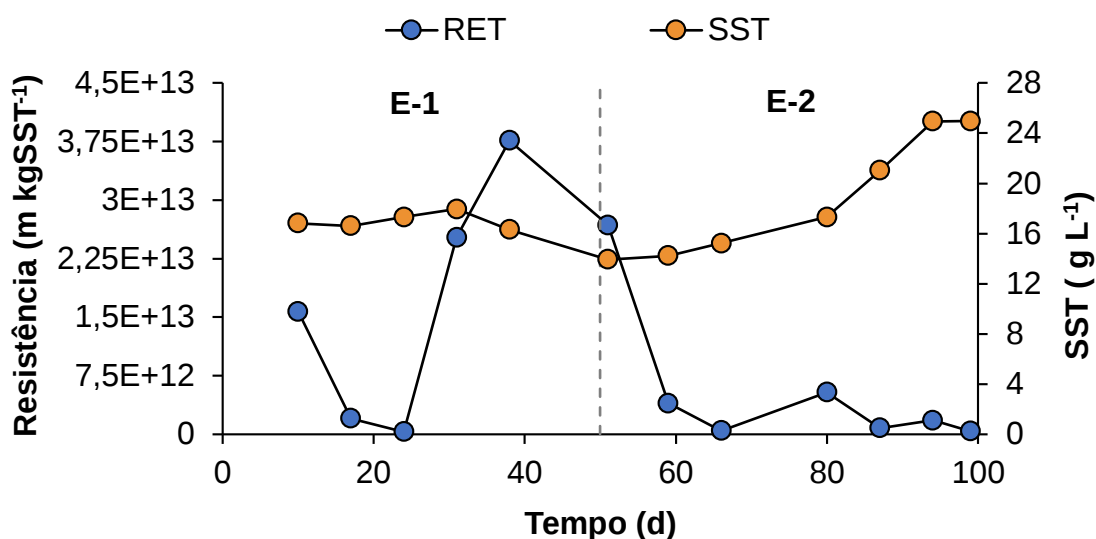


Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Durante a E-1, o CST-N alcançou um valor máximo de $4,47 \text{ s gSST}^{-1}$, no dia operacional 48, enquanto na E-2 o maior valor alcançado foi observado na primeira coleta da estratégia, no dia operacional 59, de $1,30 \text{ s gSST}^{-1}$, evidenciando uma diminuição percentual de 70,92%. Vergine *et al.* (2020), observaram uma correlação entre o CST e a PTM ao tratar efluentes agroindustriais utilizando BRM, em que o aumento do CST diminuiu bruscamente a eficiência de filtração do licor misto, aumentando a PTM e, consequentemente, a necessidade de um período menor entre as limpezas do reator. Os autores ainda salientam que este parâmetro pode sugerir um alerta precoce à unidade de filtração.

Assim como o CST, o ensaio de bancada para determinação da RET revelou um perfil similar ao comportamento da PTM do reator. Conforme pode-se observar na Figura 35, a RET assume uma tendência de crescimento ao final da E-1, atingindo valor máximo de $3,8 \times 10^{13}$ no dia operacional 38. Com a adição do biocarvão, a RET diminuiu significativamente e passa a oscilar entre valores de $3,9 \times 10^{11}$ e $5,4 \times 10^{12} \text{ m kgSST}^{-1}$. Tal perfil sugere que a adição do biocarvão contribuiu para diminuir a resistência à filtração do licor misto, tornando menos acentuado o processo de colmatção das membranas.

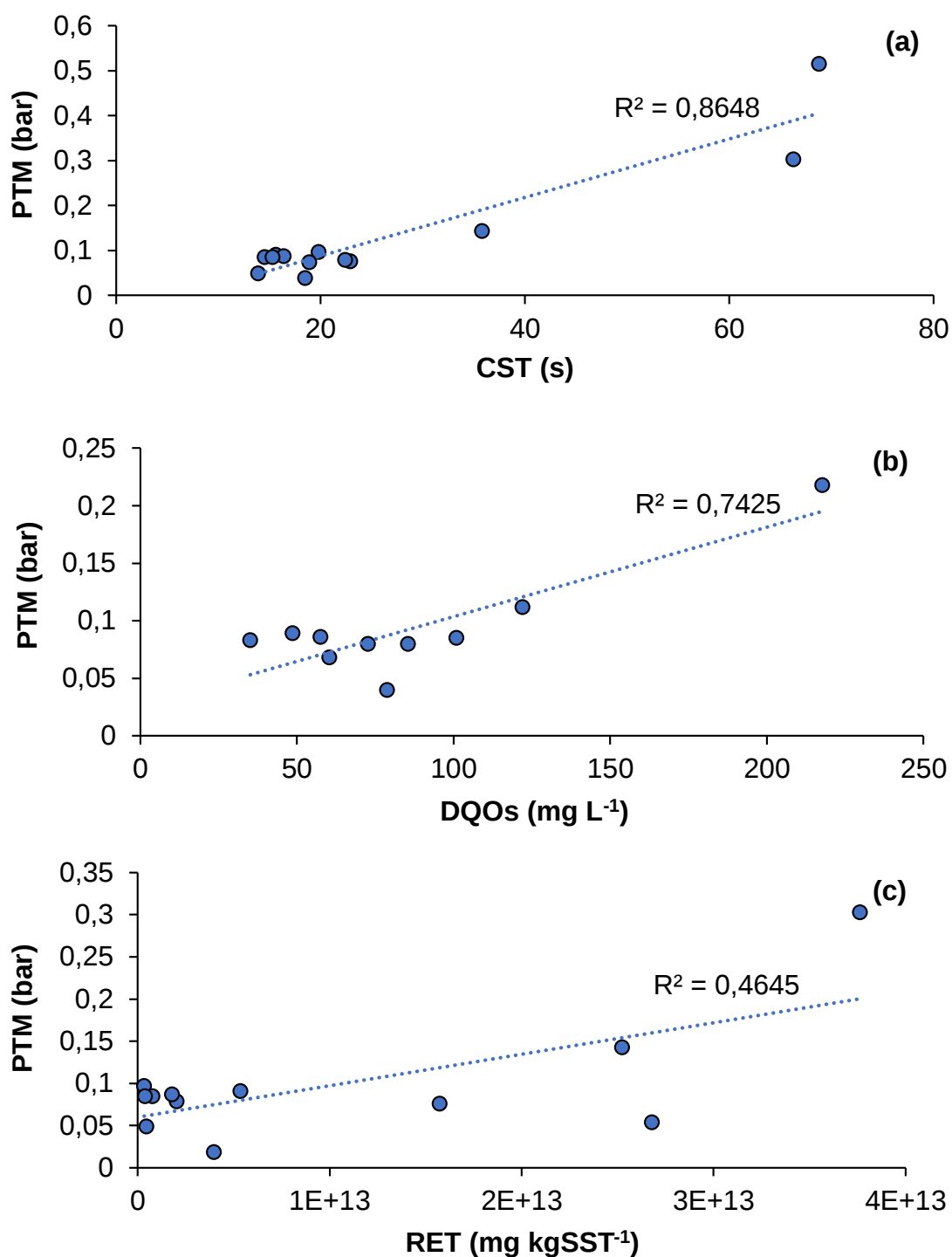
Figura 35 - Resistência específica da torta (RET) ao longo dos dias operacionais



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

A análise de regressão indicou que a variação da PTM do reator apresentou maior correlação com os valores do CST do licor misto, exibindo um R^2 de 0,864 (Figura 36a). Tal comportamento também foi observando em estudos recentes, sugerindo que o CST pode atuar como um bom preditor das condições de filtrabilidade do licor misto e, em consequência, do processo de colmatação das membranas (VERGINE *et al.*, 2020; WANG; NG; NG, 2021). O comportamento da PTM do reator também esteve correlacionado ao teor de DQO solúvel do licor misto, tendo em vista o R^2 de 0,74 entre essas duas variáveis (Figura 36b). Por fim, a PTM apresentou menor correlação com a RET, exibindo um R^2 de 0,46 (Figura 36c). Dessa forma, entre os fatores de propensão à colmatação analisados, o CST foi aquele que apresentou maior correlação com processo de colmatação das membranas.

Figura 36 - Correlação entre a PTM e indicadores de propensão à colmatção, como: (a) CST, (b) DQO e (c) RET

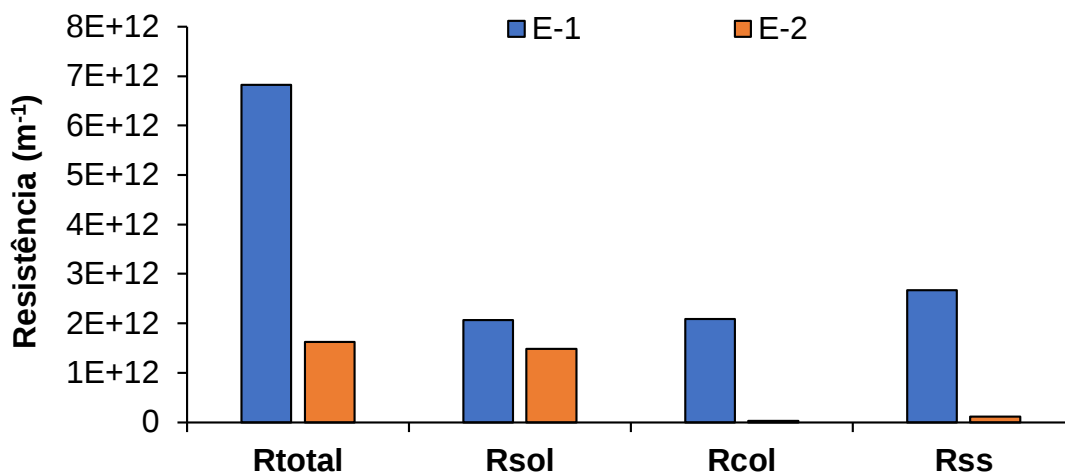


Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Conforme pode-se observar na Figura 37, o ensaio de determinação da resistência específica à filtração (REF) revelou uma diminuição das resistências

atribuídas à fração solúvel, coloidal e de sólidos em suspensão, que culminou em um menor valor da resistência total (R_{total}) durante a E-2.

Figura 37 - Resistências específicas à filtração das diferentes frações do licor misto: solúvel (R_{sol}), coloidal (R_{col}) e dos sólidos em suspensão (R_{ss}), em cada estratégia operacional



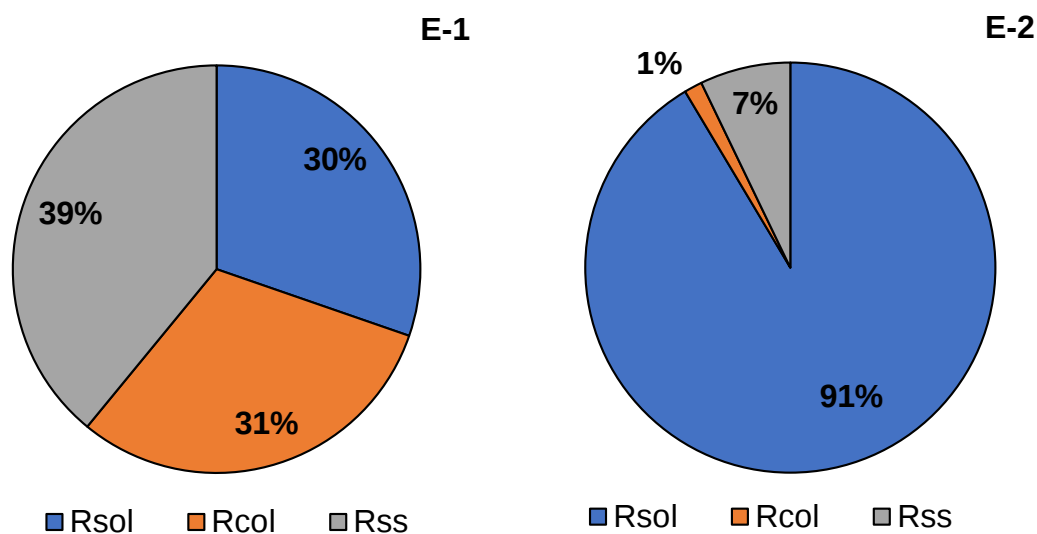
Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Das resistências avaliadas, a resistência atribuída à fração coloidal e aos sólidos em suspensão foram as que mais reduziram em função da adição do biocarvão, decaindo, em termos relativos, em 99% e 95% frente aos valores da E-1. Já a resistência atribuída à fração solúvel reduziu de forma menos acentuada, diminuindo de $2,07 \times 10^{12}$ para $1,49 \times 10^{12}$, ou seja, 28% de redução. A redução dessas frações é de extrema importância em processos que envolvem membranas, visto que elas interferem diretamente no aumento da colmatação, principalmente as frações coloidais e solúveis (XIAO; SHEN; HUANG, 2013). Wang e Waite (2008) relataram que a adsorção contribuiu para o aprisionamento de partículas coloidais.

Sima *et al.* (2017) reduziram a resistência total da membrana em 45% com o uso de biocarvão ativado derivado da casca de arroz. Assim, entende-se que o uso do biocarvão foi efetivo para reduzir as resistências ao processo de filtração, mesmo sendo um rejeito oriundo de atividade industrial e de baixo custo.

Além de reduzir a resistência a filtração, a adição do biocarvão no BRM alterou de forma expressiva a distribuição relativa das resistências à filtração. Conforme pode-se observar na Figura 38, para a estratégia E-1, as frações solúvel, coloidal e de sólidos em suspensão contribuíram de forma equitativa para o valor da resistência total do licor misto. Por outro lado, na estratégia E-2, tal perfil mudou drasticamente, tendo em vista que a fração solúvel do licor misto passou a representar sozinha 91% da resistência total à filtração, enquanto a resistência dos sólidos suspensos e a coloidal corresponderam a apenas 7% e 1%, respectivamente.

Figura 38 - Representação percentual das frações do licor misto em cada estratégia operacional



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Na Figura 39 são apresentadas imagens do módulo de membranas relativas ao período final de cada estratégia operacional. É evidente a menor deposição de sólidos na superfície da membrana durante o período em que o reator operou sob a presença do biocarvão, o que corrobora com os diversos parâmetros de propensão à colmatação avaliados nesse estudo.

Figura 39 - Aspecto visual do módulo de membrana ao final da E-1 e E-2

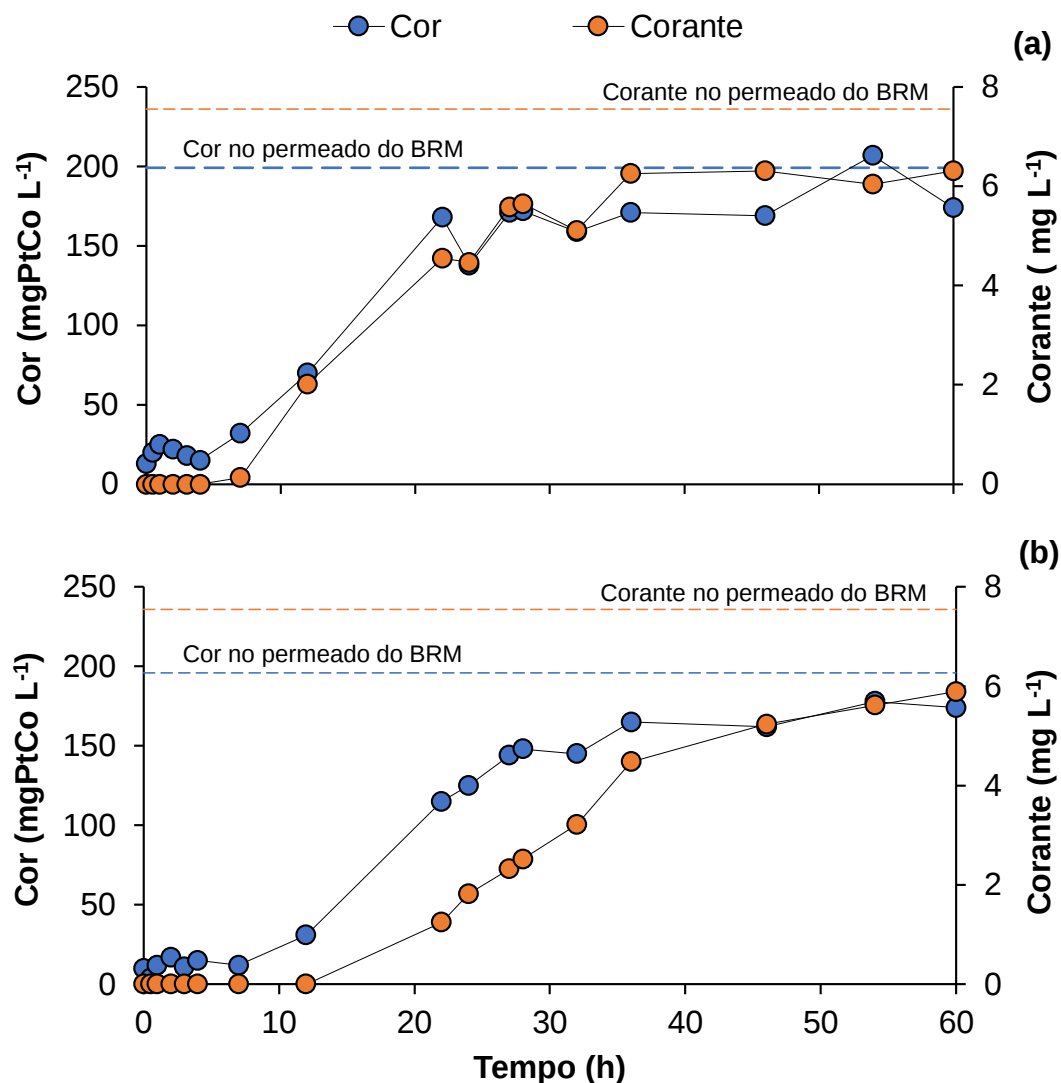


Fonte: Elaborado pela autora (2023).

4.4 UTILIZAÇÃO DE BIOCARVÃO NA FORMA GRANULAR E EM PÓ EM ENSAIOS DE COLUNA DE ADSORÇÃO

A Figura 40 apresenta o comportamento das concentrações de cor verdadeira e corante durante o ensaio de coluna de adsorção, com as duas formas de aplicação do biocarvão.

Figura 40 - Comportamento das concentrações de cor verdadeira e corante durante a realização do ensaio de coluna de adsorção com a utilização do biocarvão (a) granular e (b) em pó



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Observa-se que, no início dos dois ensaios, houve adsorção completa do corante e a cor verdadeira foi detectada abaixo da concentração de 50 mg L⁻¹. No entanto, quando o biocarvão granular foi utilizado, a presença do corante foi detectada após 7 horas de ensaio. Já com o biocarvão em pó, a detecção do poluente foi observada após 22 horas do início do ensaio. Com base nesses resultados, constata-se que a eficiência do biocarvão em pó é superior à do biocarvão granular.

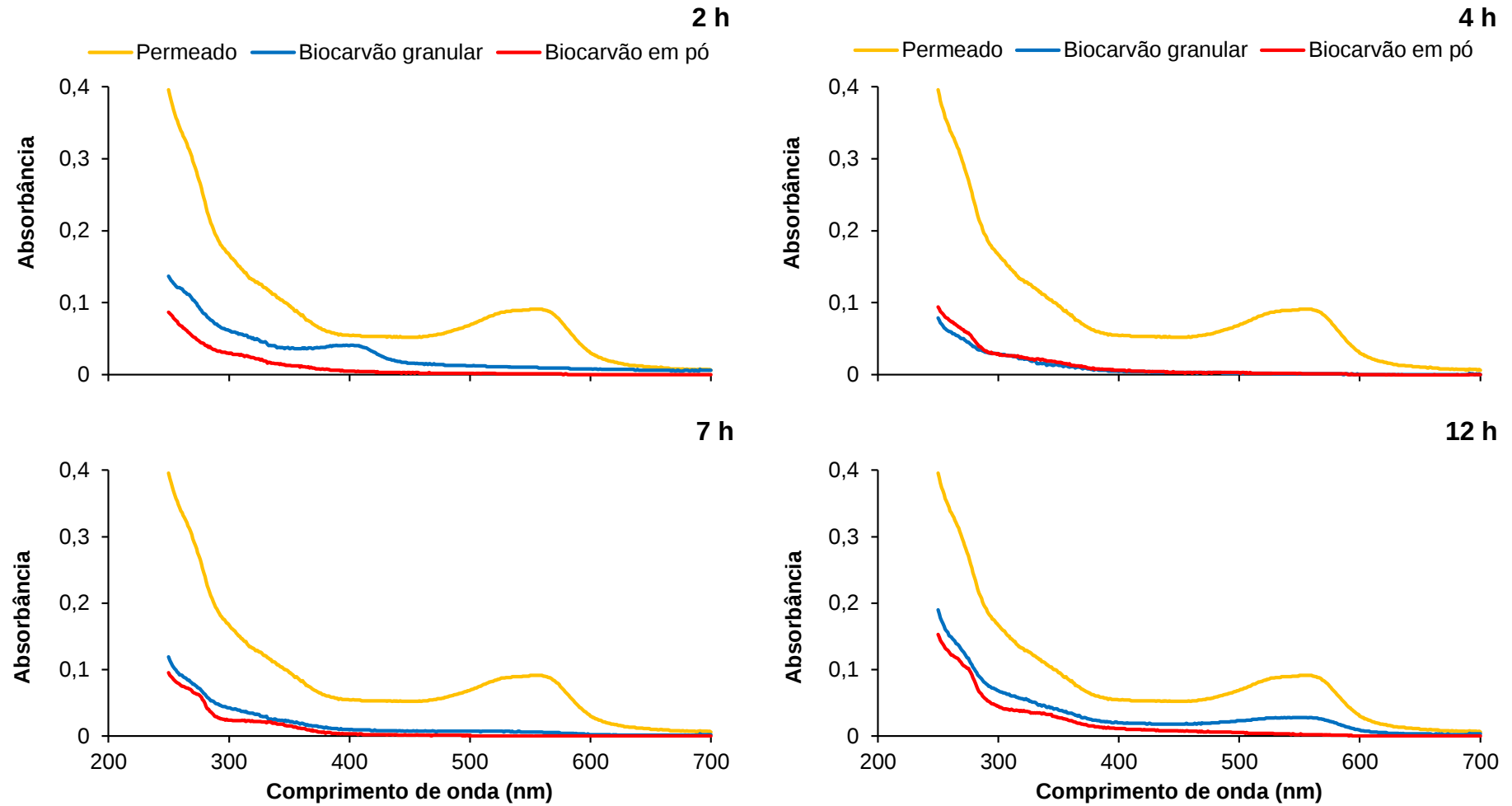
A eficiência de adsorção no biocarvão em pó é maior devido ao aumento da área superficial externa das partículas em comparação com o biocarvão granular, o que potencializa sua capacidade de adsorção (DELGADO *et al.*, 2019). De acordo com a análise textural, o biocarvão utilizado apresentou um aumento de 12,8% na área superficial de suas partículas em pó. No entanto, é importante ressaltar que esse aumento pode chegar a até 40%, especialmente quando há ativação química do material (SONOBE, 2018).

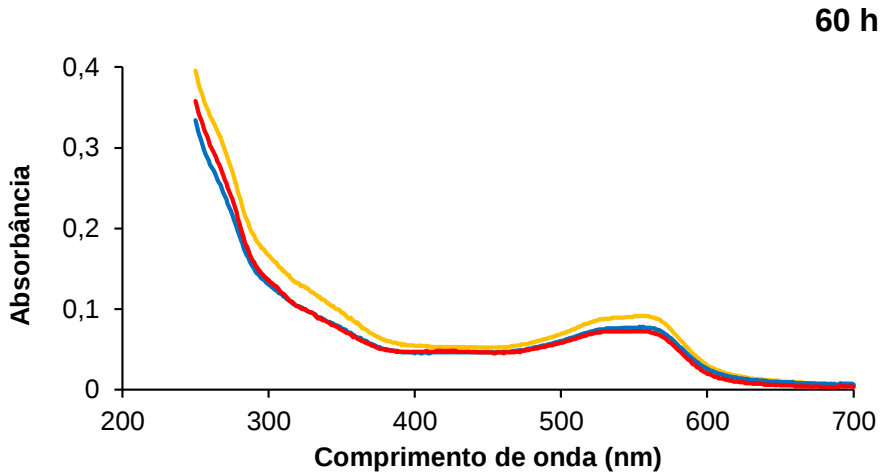
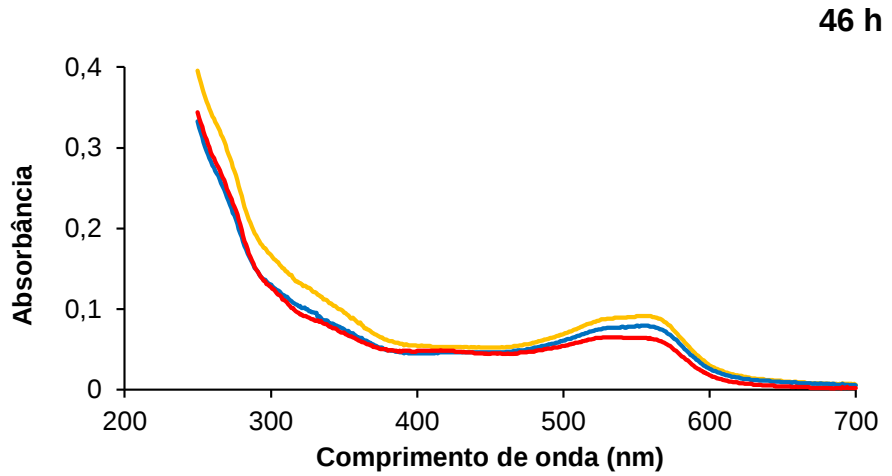
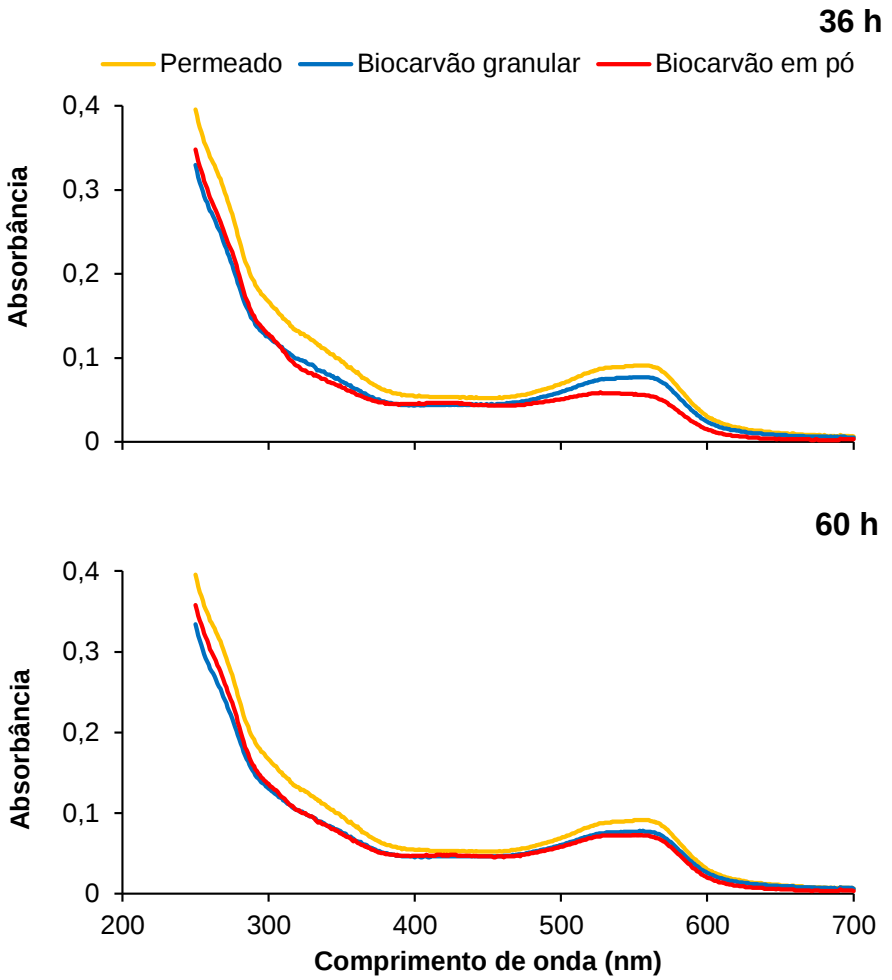
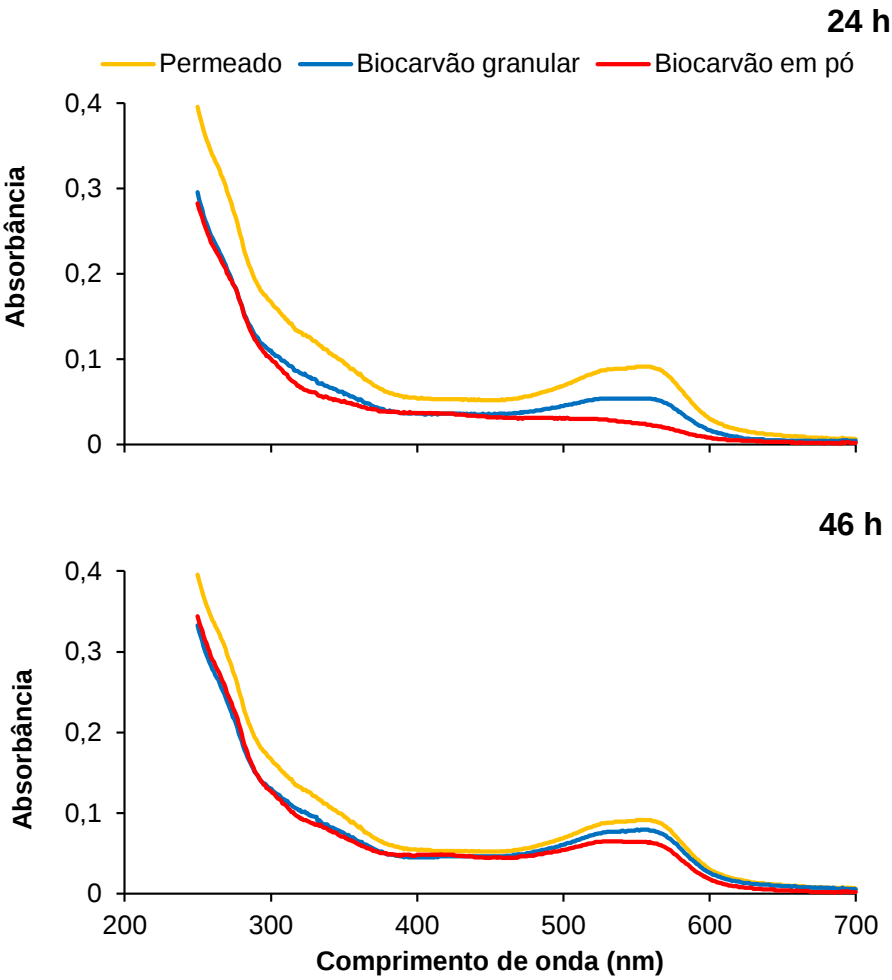
Além disso, após 36 horas de experimento, verifica-se que com o biocarvão granular a concentração de corante permanece acima de 6 mg L⁻¹ até o final do ensaio (60 horas). No entanto, com o biocarvão em pó, a concentração máxima de corante registrada é de 5,9 mg L⁻¹ no final do experimento. Apesar do melhor desempenho do biocarvão em pó, ambos apresentaram uma saturação rápida durante o ensaio, o que pode ser explicado pela alta taxa de aplicação hidráulica (6,0 mL min⁻¹) devido às limitações da bomba peristáltica utilizada. Montanher, Farias e Dalpasquale (2019) observaram uma redução na eficiência de adsorção de 100% para 95,2% com o aumento da taxa hidráulica de 2,0 para 6,5 mL min⁻¹ em seus estudos.

No que diz respeito ao parâmetro de cor verdadeira, conforme exigido pela Resolução Conama nº 357/2005, a eficiência das colunas na adsorção da cor é avaliada até 75 mg Pt L⁻¹. Na coluna contendo biocarvão granular, após 12 horas de ensaio, a concentração de cor registrada é de 70 mg L⁻¹. Por outro lado, com o biocarvão em pó, a concentração de cor alcança apenas 31 mg L⁻¹ após 12 horas de ensaio. Portanto, conclui-se que o uso da coluna de adsorção com biocarvão pode ser considerado uma alternativa interessante para o polimento de efluentes industriais contendo compostos de difícil biodegradabilidade, especialmente devido ao baixo custo do material adsorvente.

Para avaliar o comportamento das colunas de adsorção em diferentes comprimentos de onda no espectro UV-visível, a Figura 41 apresenta a varredura espectral das amostras coletadas nos diferentes tempos do ensaio da coluna.

Figura 41 - Varredura espectral das amostras coletadas nos diferentes tempos registrados no ensaio de coluna com o uso do biocarvão granular e em pó





Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Ao analisar os picos de absorvência na faixa de detecção do azo corante (entre 500 e 600 nm), nota-se que a presença do corante é praticamente insignificante nas primeiras horas do ensaio, com o biocarvão em pó apresentando um desempenho superior, conforme indicado pelos dados do espectrofotômetro. À medida que o tempo passa, o biocarvão presente na coluna começa a se saturar, levando a uma diminuição na disponibilidade de sítios ativos, o que resulta na detecção do corante nas amostras (CARDOSO, 2017; DANDIL; SAHBAZ; ACIKGOZ, 2019).

Além da remoção do corante, é importante analisar o desempenho do biocarvão na remoção de AA, uma vez que esses compostos são altamente prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana (YUKSELER et al., 2017). Na faixa de detecção entre 200 e 350 nm, assim como no caso do corante, há uma redução expressiva na absorvência. No entanto, a forma de aplicação do biocarvão não apresentou um impacto significativo no desempenho de adsorção das AA, uma vez que as curvas correspondentes estão muito próximas no gráfico.

Para fornecer uma avaliação precisa das reduções de absorvência, a Tabela 22 apresenta os percentuais para todas as amostras coletadas, tanto para o biocarvão granular quanto para o biocarvão em pó, nos comprimentos de onda que representam a absorção máxima do azo corante e das AA.

Tabela 21 - Absorvência da faixa máxima das substâncias de azo corante e aminas aromáticas das amostras coletadas em coluna com biocarvão granular e em pó, bem como seu respectivo percentual de redução de absorvência

(continua)

Absorvência permeado 0,091	Azo corante (560 nm)			
	Biocarvão granular	Redução absorvência biocarvão granular (%)	Biocarvão em pó	Redução absorvência biocarvão em pó (%)
2 h	0,009	90,1	0,001	98,9
4 h	0,001	98,9	0,001	98,9
7 h	0,006	93,4	0,000	100,0
12 h	0,028	69,2	0,002	97,8
24 h	0,054	40,7	0,023	74,7
36 h	0,077	15,4	0,055	39,6
46 h	0,078	14,3	0,063	30,8
60 h	0,077	15,4	0,072	20,9

(conclusão)

Absorbância permeado 0,240	Aminas aromáticas (280 nm)			
	Biocarvão granular	Redução absorbância biocarvão granular (%)	Biocarvão em pó	Redução absorbância biocarvão em pó (%)
2 h	0,084	65,0	0,041	82,9
4 h	0,039	83,8	0,048	80,0
7 h	0,063	73,8	0,049	79,6
12 h	0,101	57,9	0,084	65,0
24 h	0,163	32,1	0,162	32,5
36 h	0,185	22,9	0,198	32,5
46 h	0,189	21,3	0,198	17,5
60 h	0,192	20,2	0,207	13,8

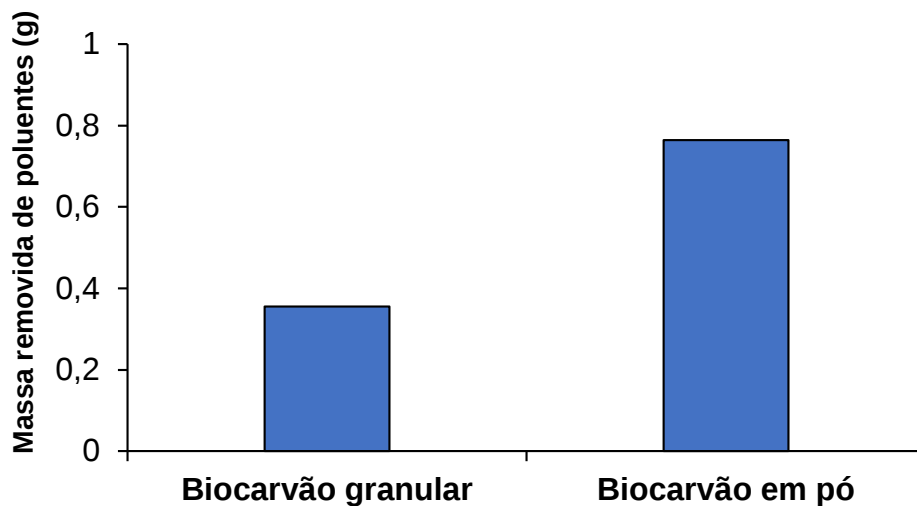
Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Diferentemente do desempenho do biocarvão no reator (Item 4.2.1), o material apresentou um comportamento expressivo em relação à adsorção do corante, especialmente nas primeiras horas de ensaio. O biocarvão granular demonstrou uma eficiência acima de 93% nas primeiras 7 horas de ensaio, enquanto o biocarvão em pó obteve uma eficiência superior a 97% nas primeiras 12 horas. Essa diferença de desempenho pode ser atribuída à disponibilidade de matéria orgânica no permeado, que é consideravelmente menor do que a encontrada no reator. Isso permite uma adsorção efetiva do corante, mesmo diante da baixa afinidade adsorptiva para substâncias aniônicas (RODRIGUES, 2021).

No que diz respeito à adsorção das AA, não é observada uma diferença significativa em relação à forma de aplicação do biocarvão (granular ou em pó). Os percentuais de redução da absorbância são relativamente próximos em praticamente todas as amostras coletadas, exceto nas amostras de 2 h, 36 h e 60 h. No entanto, considerando que as AA são poluentes de difícil remoção, pode-se afirmar que o biocarvão apresentou um bom desempenho na adsorção dessas substâncias, com resultados acima de 57% até 12 horas de ensaio.

Como todos os poluentes adsorvidos ficam aderidos à superfície do biocarvão, a Figura 42 apresenta uma comparação da massa de poluentes removida após o ensaio da coluna de adsorção. Verifica-se que o biocarvão em pó teve uma aderência de massa de poluentes 111% maior em comparação com o biocarvão granular, totalizando uma massa de 0,76 g e 0,36 g aderidas ao material adsorvente, respectivamente.

Figura 42 - Massa total de poluentes removida após a finalização do ensaio



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

É importante ressaltar que a massa removida engloba vários poluentes presentes no permeado do BRM, como matéria carbonácea, fósforo, nitrogênio, sais e o corante. Em comparação com a literatura, o comportamento observado no experimento realizado nesta pesquisa é consistente com outros estudos. Topare e Bokil (2021) avaliaram a adsorção de corantes usando coluna de adsorção e alcançaram uma eficiência superior a 90% ao utilizar biocarvão preparado a partir de bambu.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram investigadas as aplicações de um biocarvão derivado da queima de biomassa florestal como material adsorvente objetivando a remoção de poluentes presentes em efluente têxtil sintético. Os estudos foram conduzidos aplicando-se o biocarvão diretamente no licor misto do BRM e mediante utilização do biocarvão em colunas adsortivas.

As análises de caracterização do biocarvão revelaram que a sua área superficial BET na forma granular e em pó foram de 426,445 e 481,047 m² g⁻¹, respectivamente, valor que pode ser considerando alto uma vez que o material não passou por nenhuma ativação química, apenas pela combustão do próprio processo industrial. Os resultados da análise de MEV indicaram que a estrutura do biocarvão em pó possui cavidades e fendas, o que aumenta a sua capacidade adsortiva devido à irregularidade da superfície. Por fim, o pH_{pcz} revelou que o pH ideal para adsorção do azo corante é com valor abaixo de 6,39, dado que o RBV-5R é um corante aniônico.

Nos estudos cinéticos, o modelo de pseudo-segunda ordem teve o melhor ajuste à curva dos dados experimentais ($R^2 > 0,98$, em pó), com tempo de contato de 100 min (granular) e 85 min (em pó) e capacidade adsortiva de até 4,194 mg g⁻¹ para o biocarvão em pó. O ajuste neste modelo indica que o principal mecanismo envolvido nos processos adsortivos se dá pela quimissorção, implicando no compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente. Entretanto, como a análise do pH_{pcz} indicou uma baixa afinidade eletrostática do biocarvão com o corante, é improvável que ocorra apenas a adsorção química nos processos adsortivos.

Já para as isotermas, o modelo proposto por Freudlich teve o melhor ajuste aos dados experimentais ($R^2 > 0,98$), indicando que a adsorção no biocarvão ocorre em multicamadas. Supõe-se que a primeira camada é formada pela adsorção química (quimissorção) e as camadas subsequentes são construídas pela adsorção física (fisissorção).

Os estudos envolvendo a aplicação do biocarvão no BRM revelaram um excelente desempenho deste material adsorvente na remoção de corante logo após os primeiros dias da sua aplicação, com valores de remoção acima de 90%.

Contudo, observou-se uma queda gradativa deste desempenho, supostamente associado ao processo de saturação do biocarvão, que resultou em eficiências de remoção do corante entre 75 - 85%. As análises de varredura espectral das amostras do permeado do BRM indicaram que o uso do biocarvão favoreceu a remoção de compostos presentes na faixa de detecção de aminas aromáticas. Para essa faixa do espectro, observou-se uma eficiência média na redução de absorbância de 43,2% quando o BRM operou sob adição de biocarvão, valor superior a eficiência de 28% obtida no período sem biocarvão.

O BRM apresentou elevado desempenho na remoção de DQO independentemente da adição do biocarvão, com eficiências médias acima 98% ao longo dos 100 dias operacionais. Contudo, observou-se que a adição do biocarvão no BRM resultou em uma diminuição de 44% (115 para 64 mg L⁻¹) no valor da DQO_{solúvel} residual do licor misto. Em decorrência dessa menor DQO_{solúvel}, o processo de colmatação das membranas foi atenuado, ocasionando uma redução da velocidade de colmatação de 13,1 para 1,6 mbar dia⁻¹. Da mesma forma, os parâmetros indicativos de propensão à colmatação (CST, CST-N e RET) indicaram um licor misto com melhores condições de filtrabilidade quando o BRM operou com biocarvão. Análises de regressão linear revelaram que a PTM apresentou maior correlação com o CST, exibindo um R² de 0,8648. Os ensaios de filtração de bancada demonstraram que a resistência atribuída à fração coloidal e aos sólidos em suspensão foram as que mais reduziram em função da adição do biocarvão, decaindo, em termos relativos, em 99% e 95%.

Os ensaios de adsorção em coluna revelaram um melhor desempenho do biocarvão em pó frente a forma granular no processo de adsorção do corante. Diferente do comportamento visto no reator, o biocarvão apresentou uma capacidade adsortiva relevante, o que pode ser explicado pela menor concentração de DQO no permeado utilizado para alimentar as colunas adsortivas. Tal como observado para o BRM, foi verificado também uma redução significativa da absorbância no comprimento de onda referente às aminas aromáticas.

De maneira geral, entende-se que o uso do biocarvão emerge como uma alternativa promissora quando se busca por um material adsorvente de baixo custo. Na presente pesquisa, a sua utilização favoreceu a remoção de poluentes

de efluente contendo azo corante e otimizou a operação do BRM quanto ao processo de colmatação das membranas.

6 RECOMENDAÇÕES

Para trabalhos futuros, recomenda-se:

- Analisar a influência de outros parâmetros nos estudos cinéticos, como o pH, temperatura e concentração de adsorvente;
- Investigar a dosagem diária de biocarvão no BRM, para contornar o processo de saturação;
- Verificar o comportamento das séries nitrogenadas e de fosfato no reator;
- Avaliar a concentração de SMP e EPS, além das características dos flocos gerados no lodo aeróbio;
- Estimar a geração de lodo excedente com a adição de biocarvão;
- Estimar a quantidade de biocarvão que seria necessária para o uso de estações de tratamento de esgoto, tanto para o BRM como colunas de adsorção;
- Desenvolver as curvas de ruptura para as colunas de adsorção, ajustando nos modelos matemáticos para colunas de leito fixo.

REFERÊNCIAS

- ABIT. **Perfil do setor**. 2022. Disponível em: <https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>. Acesso em: 12 ago. 2022.
- ACHAK, M. *et al.* Low cost biosorbent “banana peel” for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: kinetic and equilibrium studies. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 166, n. 1, p. 117-125, jul. 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.036>.
- AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: a review. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 393, p. 122383, jul. 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>.
- ALENCAR, W. S. *et al.* Application of Acai Stalks as Biosorbents for the Removal of the Dye Procion Blue MX-R from Aqueous Solution. **Separation Science and Technology**, [s.l.], v. 47, p. 513-526, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1080/01496395.2011.616568>.
- ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; PORTER, J. F. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s.l.], v. 280, n. 2, p. 322-333, dez. 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.078>.
- ALMEIDA, A. P. **Descoloração de corantes têxteis por *Phanerochaete chrysosporium* por sistema submerso**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.
- ALMEIDA, A. P. de *et al.* Decolorization and detoxification of different azo dyes by *Phanerochaete chrysosporium* ME-446 under submerged fermentation. **Brazilian Journal of Microbiology**, [s.l.], v. 52, n. 2, p. 727-738, mar. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42770-021-00458-7>.
- ANDRADE, R. C. de. **Preparação e Caracterização de Carvão Ativado a partir de Material Alternativo Lignocelulósico**. 2014. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, 2014.
- APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 22^a. ed., Washington: American Public Health Association, 2012.
- ASIF, M. B. *et al.* Evaluating the impacts of a high concentration of powdered activated carbon in a ceramic membrane bioreactor: mixed liquor properties, hydraulic performance and fouling mechanism. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 616, p. 118561, dez. 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118561>.

ATAV, R. *et al.* Colored cotton fabric production without dyeing within the sustainability concept in textile. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 187, p. 115419-115430, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115419>.

BACCHIN, P.; AIMAR, P.; FIELD, R. Critical and sustainable fluxes: theory, experiments and applications. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 281, n. 1-2, p. 42-69, set. 2006. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2006.04.014>.

BATTISTELLI, A. A. **Eletrobiorreator a membrana aplicado ao tratamento de efluentes sanitários objetivando a remoção de nutrientes e o controle da colmatação**. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

BATTISTELLI, A. A. *et al.* Effects of electrochemical processes application on the modification of mixed liquor characteristics of an electro-membrane bioreactor (e-MBR). **Water Science & Technology**, [s.l.], v. 78, p. 2364–2373, dez. 2018. DOI: <https://doi.org/10.2166/wst.2018.522>.

BELLI, T. J. **Biorreator à membrana em batelada sequencial para a remoção de nutrientes do esgoto sanitário**: desempenho do tratamento, colmatação das membranas e estratégias de otimização. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

BELLI, T. J. *et al.* Evaluating the effect of air flow rate on hybrid and conventional membrane bioreactors: implications on performance, microbial activity and membrane fouling. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 755, p. 142563-142565, fev. 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142563>.

BELLI, T. J. *et al.* Influência da idade do lodo na colmatação das membranas em um biorreator à membrana tratando esgoto sanitário. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s.l.], v. 24, p. 157-168, fev. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1413-41522019169848>.

BELLO, O. S.; SIANG, T. T.; AHMAD, M. A. Adsorption of Remazol Brilliant Violet-5R reactive dye from aqueous solution by cocoa pod husk-based activated carbon: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Asia-Pacific Journal Of Chemical Engineering**, [s.l.], v. 7, n. 3, p. 378-388, mar. 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/apj.557>.

BERTANZA, G. *et al.* Wastewater toxicity removal: integrated chemical and effect-based monitoring of full-scale conventional activated sludge and membrane bioreactor plants. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 851, p. 158071-158072, dez. 2022. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158071>.

BERTOLINI, T. C. R. **Estudo comparativo sobre a adsorção de diferentes classes de corantes em zeólitas de cinzas de carvão**: modelagem cinética e de equilíbrio. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciência de Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2014.

BHATTACHARYYA, K. G.; SHARMA, A. Azadirachta indica leaf powder as an effective biosorbent for dyes: a case study with aqueous congo red solutions. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], v. 71, n. 3, p. 217-229, jul. 2004. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2004.03.002>.

BOERLAGE, S. F. E. *et al.* The MFI-UF as a water quality test and monitor. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 211, n. 2, p. 271-289, jan. 2003. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/s0376-7388\(02\)00427-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0376-7388(02)00427-1).

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass And Bioenergy**, [s.l.], v. 38, p. 68-94, mar. 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>.

BUBBA, M. *et al.* Physicochemical properties and sorption capacities of sawdust-based biochars and commercial activated carbons towards ethoxylated alkylphenols and their phenolic metabolites in effluent wastewater from a textile district. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 708, p. 135217-135231, mar. 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135217>.

CÂMARA, J. G. de A. **Avaliação cinética e de equilíbrio de um processo de remoção por adsorção de benzeno e tolueno de águas residuárias de refinarias de petróleo**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.

CARDOSO, J. F. **Adsorção de Detergentes em Efluentes Aquosos usando Aerogéis de Sílica**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade de Coimbra, Coimbra, 2017.

CARVALHO, T. E. M. **Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência de Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2010.

CARVALHO JUNIOR, O. **Nova configuração de biofiltro aerado submerso utilizado no pós-tratamento do efluente de reator UASB**. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

CECATO, L. D. **Avaliação da filtrabilidade e do potencial de incrustação do licor misto de um eletrobiorreator a membrana**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

CHEN, L. *et al.* Biological performance and fouling mitigation in the biochar-amended anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) treating pharmaceutical wastewater. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 302, p. 122805, abr. 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122805>.

CHENG, D. *et al.* Improving sulfonamide antibiotics removal from swine wastewater by supplying a new pomelo peel derived biochar in an anaerobic membrane bioreactor. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 319, p. 124160, jan. 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124160>.

CHUN, Y. *et al.* Organic matter removal from a membrane bioreactor effluent for reverse osmosis fouling mitigation by microgranular adsorptive filtration system. **Desalination**, [s.l.], v. 506, p. 115016, jun. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115016>.

ÇINAR, Ö. *et al.* Effect of cycle time on biodegradation of azo dye in sequencing batch reactor. **Process Safety and Environmental Protection**, [s.l.], v. 86, n. 6, p. 455–460, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2008.03.001>.

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

CONAMA. **Resolução nº 357, de 18 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília: DOU, 2005.

CONAMA. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Brasília: DOU, 2011.

COSTA, L. F. *et al.* Low-cost magnetic activated carbon with excellent capacity for organic adsorption obtained by a novel synthesis route. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v. 9, p. 105061, abr. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105061>.

DALBOSCO, V. **Remoção de azo-corante em reator anaeróbio seguido de eletro-biorreator à membrana híbrido**. 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2021.

DANDIL, S.; SAHBAZ, D. A.; ACIKGOZ, C. Adsorption of Cu(II) ions onto crosslinked chitosan/Waste Active Sludge Char (WASC) beads: kinetic, equilibrium, and thermodynamic study. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 136, p. 668-675, set. 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.063>.

DAVIS, M. L. **Water and wastewater engineering**. 1296 p. Mc.Graw-Hill, 2010.

DELGADO, N. *et al.* Pharmaceutical emerging pollutants removal from water using powdered activated carbon: study of kinetics and adsorption equilibrium.

Journal Of Environmental Management, [s.l.], v. 236, p. 301-308, abr. 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.01.116>.

DEOWAN, S. A. *et al.* Submerged Membrane Bioreactor (SMBR) for Treatment of Textile Dye Wastewater towards Developing Novel MBR Process. **APCBEE Procedia**, [s.l.], v. 5, p. 259-264, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcbee.2013.05.045>.

DIXIT, S.; GARG, S. Enzymatic degradation of sulphonated azo dye using purified azoreductase from facultative *Klebsiella pneumoniae*. **Folia Microbiologica**, [s.l.], v. 66, n. 1, p. 79-85, set. 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s12223-020-00824-2>.

DORNER, M. *et al.* Biochar-mediated abiotic and biotic degradation of halogenated organic contaminants – A review. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 852, p. 158381, dez. 2022. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158381>.

DUBININ, M. M. Micropore structures of charcoal adsorbents. 1. A general characterization of micro- and supermicropores in the fissure model. **Bulletin Of The Academy Of Sciences Of The Ussr Division Of Chemical Science**, [s.l.], v. 28, n. 8, p. 1560-1564, ago. 1979. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/bf00950967>.

ENGIE BRASIL. **Unidade de Cogeração Lages**. 2022. Disponível em: <https://www.engie.com.br/usinas/unidade-de-cogeracao-lages/>. Acesso em: 25 ago. 2022.

ERKAN, H. S. *et al.* Performance evaluation of conventional membrane bioreactor and moving bed membrane bioreactor for synthetic textile wastewater treatment. **Journal Of Water Process Engineering**, [s.l.], v. 38, p. 101631-101638, dez. 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101631>.

ERKAN, H. S.; TURAN, N. B.; ENGIN, G. Ö. Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment. **Fundamentals Of Quorum Sensing, Analytical Methods And Applications In Membrane Bioreactors**, [s.l.], p. 151-200, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/bs.coac.2018.02.002>.

FAN, S. *et al.* Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v. 5, n. 1, p. 601-611, fev. 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.019>.

FAZAL, T. *et al.* Integrating adsorption and photocatalysis: a cost effective strategy for textile wastewater treatment using hybrid biochar-tio2 composite. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 390, p. 121623-121637, mai. 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121623>.

FIESC. **Têxtil, confecção, couro e calçados**. 2020. Disponível em: <https://observatorio.fiesc.com.br/sc-competitiva/setores/textil-e-confeccao>. Acesso em: 13 ago. 2022.

FLORIDO, P. L. **Tratamento de efluente de refinaria pelo processo combinado de adsorção em carvão ativado e biorreator com membranas**. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

FREITAS, D. C. **Adsorção e dessorção do corante preto reativo 5 em solução aquosa utilizando adsorvente alternativo de lodo de esgoto sanitário (biocarvão)**. 2020. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2020.

GHALY, A. E. *et al.* Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. **Journal of Chemical Engineering & Process Technology**, [s.l.], v. 5, n. 1, p. 1-18, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.4172/2157-7048.1000182>.

GIL, A. C. **Como Elaborar Projetos de Pesquisa**. 6. ed. Rio de Janeiro: Atlas, 2017.

GILPAVAS, E.; DOBROSZ-GÓMEZ, I.; GÓMEZ-GARCÍA, M. Optimization and toxicity assessment of a combined electrocoagulation, $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ and activated carbon adsorption for textile wastewater treatment. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 651, p. 551-560, fev. 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.125>.

GISI, S.; *et al.* Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review. **Sustainable Materials And Technologies**, [s.l.], v. 9, p. 10-40, set. 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002>.

GIWA, A.; HASAN, S. W. Theoretical investigation of the influence of operating conditions on the treatment performance of an electrically-induced membrane bioreactor. **Journal Of Water Process Engineering**, [s.l.], v. 6, p. 72-82, jun. 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.03.004>.

GOKULAN, R. *et al.* Experimental and chemometric analysis of bioremediation of remazol dyes using biochar derived from green seaweeds. **Desalination and Water Treatment**, [s.l.], v. 184, p. 340-353, 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.5004/dwt.2020.25339>.

GONG, R. *et al.* Effect of chemical modification on dye adsorption capacity of peanut hull. **Dyes And Pigments**, [s.l.], v. 67, n. 3, p. 175-181, dez. 2005. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.12.003>.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. 2. Auflage, Academic Press. Academic Press 2: London, 1982, p. 40-48.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química nova**, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 71-78, jan. 2000.

GUILHEN, S. N. **Síntese e caracterização de biocarvão obtido a partir do resíduo de coco de macaúba para remoção de urânio de soluções**

aquosas. 2018. Tese (Doutorado em Ciência de Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2018.

GUPTA, N.; JANA, N.; MAJUMDER, C. B. Submerged membrane bioreactor system for municipal wastewater treatment process: An overview. **Indian Journal of Chemical Technology**, [s.l.], v. 15, n. 6, p. 604-612, 2008.

HABIBA, U. *et al.* Synthesis and characterization of chitosan/TiO₂ nanocomposite for adsorption of Congo red. **Desalination and Water Treatment**, [s.l.], v. 164, p. 361-367, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.5004/dwt.2019.24391>.

HAI, F. I. *et al.* Bioaugmented membrane bioreactor (MBR) with a GAC-packed zone for high rate textile wastewater treatment. **Water Research**, [s.l.], v. 45, n. 6, p. 2199-2206, mar. 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.01.013>.

HENNE, Reny Aldo. **Caracterização da formação e da composição das cinzas e dos problemas associados à combustão da biomassa florestal em caldeira**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 2018.

HENRIQUE, J. M. de M. *et al.* Removal of lindane using electrokinetic soil flushing coupled with air stripping. **Journal of Applied Electrochemistry**, [s.l.], v. 52, p. 1317-1326, 2022. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10800-022-01715-9>.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, [s.l.], v. 34, n. 5, p. 451-465, jul. 1999. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).

HUANG, Z. *et al.* Distribution and transformation of phosphorus-containing substances in a combined oxidation ditch-membrane bioreactor. **Bioresource Technology Reports**, [s.l.], v. 15, p. 100700-100707, set. 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100700>.

HUANG, Z.; ONG, S. L.; NG, H. Y. Submerged anaerobic membrane bioreactor for low-strength wastewater treatment: effect of hrt and srt on treatment performance and membrane fouling. **Water Research**, [s.l.], v. 45, n. 2, p. 705-713, jan. 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.08.035>.

IBEID, S.; ELEKTOROWICZ, M.; OLESZKIEWICZ, J. A. Modification of activated sludge properties caused by application of continuous and intermittent current. **Water Research**, [s.l.], v. 47, n. 2, p. 903-910, fev. 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.020>.

IEMI. **Relatório setorial da indústria têxtil brasileira**. 2021. Disponível em: <https://www.yumpu.com/xx/document/read/64962385/brasil-textil-2021-abit>. Acesso em: 12 ago. 2022.

ISMANTO, A. *et al.* Removal of Remazol brilliant blue r and Remazol brilliant violet 5r dyes from aqueous solution by adsorption using coffee residue.

Environmental Quality Management, [s.l.], p. 1-14, mar. 2023. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/tqem.21983>.

JEGATHEESAN, V. *et al.* Treatment of textile wastewater with membrane bioreactor: A critical review. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 204, p.202-212, mar. 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.01.006>.

JIANG, B. *et al.* Enhanced treatment performance of phenol wastewater and membrane antifouling by biochar-assisted EMBR. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 306, p. 123147, jun. 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123147>.

JUDD, S. J. The status of industrial and municipal effluent treatment with membrane bioreactor technology. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 305, p. 37-45, dez. 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.141>.

JUDD, S. J.; JUDD, C. **The MBR Book**. Second ed. [s.l.]: Elsevier Ltd., 2011.

JUSTINO, N. M. *et al.* Degradação sazonal de efluentes têxteis por processo foto-Fenton solar mediado por ferrioxalato: descoloração e comportamento dos sólidos. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, [s.l.], v. 24, p. 33-43, jan. 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-41522019160103>.

KAMALI, M. *et al.* Additive and additive-free treatment technologies for pulp and paper mill effluents: Advances, challenges and opportunities. **Water Resources and Industry**, [s.l.], v. 21, p. 100109, jun. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wri.2019.100109>.

KAUSAR, A. *et al.* Dyes adsorption using clay and modified clay: a review. **Journal Of Molecular Liquids**, [s.l.], v. 256, p. 395-407, abr. 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.034>.

KAYA, Y. *et al.* Investigation of membrane fouling in an anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) treating pharmaceutical wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, [s.l.], v. 31, p. 100822, out. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100822>.

KHAN, S. J. *et al.* Influence of Mechanical Mixing Rates on Sludge Characteristics and Membrane Fouling in MBRs. **Separation Science And Technology**, [s.l.], v. 43, n. 7, p. 1826-1838, maio 2008. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/01496390801974647>.

KIANI, R. *et al.* Real textile wastewater treatment by a sulfate radicals-Advanced Oxidation Process: peroxydisulfate decomposition using copper oxide (cuo) supported onto activated carbon. **Journal Of Water Process Engineering**, [s.l.], v. 38, p. 101623-101630, dez. 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101623>.

KRZEMINSKI, P. *et al.* Membrane bioreactors – A review on recent developments in energy reduction, fouling control, novel configurations, LCA

and market prospects. **Journal of Membrane Science**, [s.l.], v. 527, p. 207-227, abr. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.12.010>.

KUDLICH, M. *et al.* Simultaneous anaerobic and aerobic degradation of the sulfonated azo dye Mordant Yellow 3 by immobilized cells from a naphthalenesulfonate-degrading mixed culture. **Applied Microbiology And Biotechnology**, [s.l.], v. 46, n. 5-6, p. 597-603, dez. 1996. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s002530050867>.

KUMAR, A. *et al.* Production and Utilization of Biochar From Organic Wastes for Pollutant Control on Contaminated Sites. In: PRASAD, Majeti Narasimha Vara; SHIH, Kaimin (ed.). **Environmental Materials And Waste: Resource Recovery and Pollution Prevention**. [s.l.]: Academic Press, 2016. p. 91-116. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-803837-6.00005-6>.

LAERA, G. *et al.* Influence of sludge retention time on biomass characteristics and cleaning requirements in a membrane bioreactor for municipal wastewater treatment. **Desalination**, [s.l.], v. 236, n. 1-3, p. 104-110, jan. 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2007.10.056>.

LAGRERGEN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe kungliga svenska vetenskapsakademiens. **Handlingar**, [s.l.], v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.

LAI, H. J. Adsorption of Remazol Brilliant Violet 5R (RBV-5R) and Remazol Brilliant Blue R (RBBR) from Aqueous Solution by Using Agriculture Waste. **Tropical Aquatic And Soil Pollution**, [s.l.], v. 1, n. 1, p. 11-23, jun. 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.53623/tasp.v1i1.10>.

LAKATOS, E. M.; MARCONI, M. de A. **Metodologia científica**. 7. ed. São Paulo: Atlas, 2017.

LE-CLECH, P.; CHEN, V.; FANE, T. A. G. Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 284, n. 1-2, p. 17-53, nov. 2006. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2006.08.019>.

LEI, Z. *et al.* Biochar addition supports high digestion performance and low membrane fouling rate in an anaerobic membrane bioreactor under low temperatures. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 330, p. 124966, jun. 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124966>.

LELLIS, B. *et al.* Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. **Biotechnology Research and Innovation**, [s.l.], v. 3, p. 275-390, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001>.

LIN, H. *et al.* Membrane Bioreactors for Industrial Wastewater Treatment: a critical review. **Critical Reviews In Environmental Science And Technology**, [s.l.], v. 42, n. 7, p. 677-740, abr. 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/10643389.2010.526494>.

LIN, J. *et al.* Adsorption of tannic acid from aqueous solution onto surfactant-modified zeolite. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 193, p. 102-111, out. 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.035>.

LOPES, E. M. G. **Biomassa e diversidade microbiana em solo adubado com biocarvão e cultivado com cana-de-açúcar**. 2023. Tese (Doutorado em Produção Vegetal) – Universidade Federal de Minas Gerais, Montes Claros, 2023.

LUCENA, L. G. **Aplicação de resíduo siderúrgico como adsorvente de baixo custo no tratamento de efluente têxtil**. 2021. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2021.

LUNELLI, K. **Utilização de biocarvão como material adsorvente de azo corante (RBV-5R) presente em efluente têxtil**. 2021. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Sanitária) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Ibirama, 2021.

LUO, C. *et al.* Application of eco-compatible biochar in anaerobic digestion to relieve acid stress and promote the selective colonization of functional microbes. **Water Research**, [s.l.], v. 68, p. 710-718, jan. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.10.052>.

LUONG, T. V. *et al.* Membrane Bioreactor and Promising Application for Textile Industry in Vietnam. **Procedia CIRP**, [s.l.], v. 40, p. 419-424, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.procir.2016.01.083>.

MAI, D. T.; KUNACHEVA, C.; STUCKEY, D. C. Post-treatment of anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) effluent using activated carbon. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 266, p. 75-81, out. 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2018.06.063>.

MARÍN, S. L. A. **Remoção dos corantes têxteis C.I Reactive Blue 203 e C.I Reactive Red 195 mediante o uso de bagaço de maçã como adsorvente**. 2015. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2015.

MARRACKI, F. *et al.* Cross-linked chitosan/sepiolite composite for the adsorption of methylene blue and reactive orange 16. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 93, p. 1231-1239, set. 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.09.069>.

MARTÍ-CALATAYUD, M. C. *et al.* Transients of micropollutant removal from high-strength wastewaters in PAC-assisted MBR and MBR coupled with high-retention membranes. **Separation And Purification Technology**, [s.l.], v. 246, p. 116863, set. 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116863>.

MASSÉ, A.; SPÉRANDIO, M.; CABASSUD, C. Comparison of sludge characteristics and performance of a submerged membrane bioreactor and an activated sludge process at high solids retention time. **Water Research**, [s.l.], v.

40, n. 12, p. 2405-2415, jul. 2006. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2006.04.015>.

MENG, F. *et al.* Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): membrane fouling and membrane material. **Water Research**, [s.l.], v. 43, n. 6, p. 1489-1512, abr. 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2008.12.044>.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Tratamento de Efluente e Recuperação de Recursos**. 5. ed. Porto Alegre: AMGH, 2016.

MILHOMEM, M. P. de S. **Estudos de isotermas no processo de adsorção**: revisão. 2018. Monografia (Especialização em Química Ambiental) - Universidade Federal do Tocantins, Gurupi, 2018.

MINEIRO, M. PESQUISA DE SURVEY E AMOSTRAGEM: aportes teóricos elementares. **Revista de Estudos em Educação e Diversidade**, [s.l.], v. 1, n. 2, p. 284-306, dez. 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.22481/reed.v1i2.7677>.

MONTANHER, S. F.; FARIAS, L. B. N.; DALPASQUALE, M. Adsorção de corantes têxteis em serragem de MDF (Medium-Density Fiberboard). **Brazilian Journal Of Development**, [s.l.], v. 5, n. 9, p. 14776-14789, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.34117/bjdv5n9-078>.

MOTA, M. V. de C. **Adsorção de corante industrial Reativo Preto 5 utilizando Carvão Vulcan XC-72**. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, 2020.

MTP. **Relação Anual de Informações Sociais (RAIS)**: Valores de remuneração, 2019. Disponível em: <http://bi.mte.gov.br/bgcaged/login.php>. Acesso em: 12 ago. 2022.

MUÑOZ-BLANDÓN, O. *et al.* Evaluation of Original and Enzyme-Modified Figue Fibers as an Azo Dye Biosorbent Material. **Water**, [s.l.], v. 14, n. 7, p. 1035-1051, mar. 2022. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/w14071035>.

NARIMATSU, B. M. G. *et al.* Corantes naturais como alternativa sustentável na indústria têxtil. **Revista Valore**, Volta Redonda, v. 5, p. 5030-5044, 2020.

NASCIMENTO, R. F. do *et al.* **ADSORÇÃO**: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2 ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020. 309 p.

NG, H. Y.; TAN, T. W.; ONG, S. L. Membrane Fouling of Submerged Membrane Bioreactors: impact of mean cell residence time and the contributing factors. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 40, n. 8, p. 2706-2713, mar. 2006. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/es0516155>.

NÓBREGA, G. A. S. da. **Determinação do teor de umidade do gás natural usando um dispositivo com adsorção**. 2001. Monografia (Especialização em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2001.

NOURI, H. *et al.* Biosorption performance and cell surface properties of a fungal-based sorbent in azo dye removal coupled with textile wastewater. **International Journal Of Environmental Science And Technology**, [s.l.], v. 18, n. 9, p. 2545-2558, nov. 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s13762-020-03011-5>.

OCHOA, J. C. *et al.* Active heterotrophic and autotrophic biomass distribution between fixed and suspended systems in a hybrid biological reactor. **Water Science And Technology**, [s.l.], v. 46, n. 1-2, p. 397-404, jul. 2002. DOI: <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2002.0507>.

PAN, J. R. *et al.* Effect of sludge characteristics on membrane fouling in membrane bioreactors. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 349, n. 1-2, p. 287-294, mar. 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2009.11.055>.

PANDEY, A.; SINGH, P.; IYENGAR, L. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. **International Biodeterioration and Biodegradation**, [s.l.], v. 59, n. 2, p. 73-84, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2006.08.006>.

PARK, H.; CHANG, I.; LEE, K.. **Principles of membrane bioreactors for wastewater treatment**. 1 ed. Boca Raton: CRC Press, 2015.

PEREZ, D. V.; CAMPOS, D. V. B. de; TEIXEIRA, P. C. Ponto de carga zero (PCZ). In: TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. **Manual de métodos de análise de solo**. 3. ed. Brasília, DF: Embrapa, 2017. p. 249-254.

PÉREZ-CALDERÓN, J.; SANTOS, M. V.; ZARITZKY, N. Reactive RED 195 dye removal using chitosan coacervated particles as bio-sorbent: analysis of kinetics, equilibrium and adsorption mechanisms. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v. 6, n. 5, p. 6749-6760, out. 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.039>.

PESSÔA, T. S. **Caracterização e aplicação de biocarvão obtido a partir do endocarpo do açaí para adsorção de corantes têxteis**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2019.

PINTO, T. F. **Adsorção de corante têxtil (violeta brilhante 5R remazol) por serragem de madeira modificada com anidrido succínico**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2010.

POPLI, S.; PATEL, U. D. Destruction of azo dyes by anaerobic–aerobic sequential biological treatment: a review. **International Journal of Environmental Science and Technology**, [s.l.], v. 12, n. 1, p. 405-420, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s13762-014-0499-x>.

POSTAI, D. L. *et al.* Adsorption of rhodamine B and methylene blue dyes using waste of seeds of *Aleurites Moluccana*, a low cost adsorbent. **Alexandria**

Engineering Journal, [s.l.], v. 55, n. 2, p. 1713-1723, jun. 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.aej.2016.03.017>.

QIAO, X. *et al.* Preparation of zeolitic imidazolate framework-67/wool fabric and its adsorption capacity for reactive dyes. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], v. 321, p. 115972-115982, nov. 2022. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115972>.

RADJENOVIC, J. *et al.* Membrane Bioreactor (MBR) as an Advanced Wastewater Treatment Technology. **The Handbook Of Environmental Chemistry**, [s.l.], p. 37-101, 2008. DOI: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-79210-9_2.

RAHIMI, Y. *et al.* Optimizing aeration rates for minimizing membrane fouling and its effect on sludge characteristics in a moving bed membrane bioreactor. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 186, n. 2-3, p. 1097-1102, fev. 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.117>.

RAMIREZ-PEREDA, B. *et al.* Effective Electro-Fenton Treatment for a Real Textile Effluent: A Case Study. **Journal of Water Process Engineering**, [s.l.], v. 37, p. 101434-101440, out. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101434>.

RÁPÓ, E. *et al.* Adsorptive Removal of Remazol Brilliant Violet-5R Dye from Aqueous Solutions using Calcined Eggshell as Biosorbent. **Acta Chimica Slovenica**, [s.l.], v. 66, n. 3, p. 648-658, set. 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.17344/acsi.2019.5079>.

RAVADELLI, M. **Aplicação de eletrocoagulação em um biorreator a membrana precedido de tanque anóxico para o tratamento de efluente têxtil**. 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2021.

RAVADELLI, M. *et al.* Anoxic/oxic membrane bioreactor assisted by electrocoagulation for the treatment of azo-dye containing wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v. 9, p. 105286-105299, ago. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105286>.

RAVINDIRAN, Gokulan *et al.* Removal of azo dyes from synthetic wastewater using biochar derived from sewage sludge to prevent groundwater contamination. **Urban Climate**, [s.l.], v. 49, p. 101502, maio 2023. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.uclim.2023.101502>.

REGO, E. B. M. **Fotodegradação de soluções de laranja II e efluentes da indústria têxtil por camadas de TiO₂ e ZnO, serigrafadas em peças cerâmicas**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais) – Universidade de Aveiro, Aveiro, 2008.

REMY, Maxime *et al.* Why low powdered activated carbon addition reduces membrane fouling in MBRs. **Water Research**, [s.l.], v. 44, p. 861-867, fev. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.09.046>.

RIBEIRO, Geyse Adriana Corrêa. **Remoção dos corantes têxteis violeta brilhante remazol e turquesa remazol por adsorção em casca de arroz**. 2012. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2012.

RODRIGUES, E. B. **Utilização de biocarvão como meio filtrante de wetland construído vertical empregado no tratamento de esgoto sanitário**. 2021. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2021.

RODRIGUES, N. F. M. **Adsorção dos corantes têxteis violeta brilhante remazol e turquesa remazol pelo pseudocaule de bananeira (*Musa ssp.*)**. 2011. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2011.

RUTZ, E. G. **Estudo da adsorção de corantes da indústria têxtil usando carvão ativado e o pó retido no filtro eletrostático da fabricação da alumina como adsorventes**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007.

S, N. K. *et al.* Degradation of organic/inorganic pollutants through photofenton membrane bioreactor (PFMBR) and lumped kinetic modeling in pharmaceutical effluent. **Chemical Engineering And Processing - Process Intensification**, [s.l.], v. 185, p. 109305, mar. 2023. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2023.109305>.

SAINI, R. D. Synthetic Textile Dyes: constitution, dying process and environmental impacts. **Asian Journal Of Research In Chemistry**, [s.l.], v. 11, n. 1, p. 206, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.5958/0974-4150.2018.00040.8>.

SALLEH, M. A. M. *et al.* Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. **Desalination**, [s.l.], v. 280, n. 1-3, p. 1-13, out. 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.019>.

SAMANTA, K. K. *et al.* Water consumption in textile processing and sustainable approaches for its conservation. *In: Water in Textiles and Fashion*. Elsevier, 2019. p. 41–59. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102633-5.00003-8>.

SANTOS, A. B. dos; CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J. B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 98, n. 12, p. 2369-2385, set. 2007. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2006.11.013>.

SANTOS, L. S. **Avaliação do desempenho de um biorreator com membranas aeróbio com adição de carvão ativado em pó no tratamento de vinhoto**. 2013. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

SCHALLEMBERGUER, J. B. *et al.* Textile azo dyes discolouration using spent mushroom substrate: enzymatic degradation and adsorption mechanisms.

Environmental Technology, [s.l.], p. 1-21, dez. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1080/09593330.2021.2000038>.

SILVA JÚNIOR, L. P. da **Biodegradação de corantes mono e diazo através de processo anaeróbio associado à microaeração intermitente**. 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2021.

SIMA, X. *et al.* Robust biochar-assisted alleviation of membrane fouling in MBRs by indirect mechanism. **Separation and Purification Technology**, [s.l.], v. 184, p. 195-204, ago. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.04.046>.

SINGH, M.; VAJPAYEE, M.; LEDWANI, L. Eco-friendly surface modification of natural fibres to improve dye uptake using natural dyes and application of natural dyes in fabric finishing: A review. **Materials Today: Proceedings**, [s.l.], v. 43, p. 2868-2871, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.078>.

SINGH, V.; SRIVASTAVA, V. C. Transformation of textile dyeing industrial sludge into economical biochar for sorption of ofloxacin: equilibrium, kinetic, and cost analysis. **Biomass Conversion And Biorefinery**, [s.l.], p. 1-13, mar. 2022. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s13399-022-02554-6>.

SONOBE, H. G. **Remoção de microcistina por filtros de carvão ativado granular**: aplicação de modelos matemáticos para obtenção de parâmetros de dimensionamento. 2018. Dissertação (Mestrado) em Engenharia Hidráulica e Saneamento – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

SOUZA, A. A. **O trabalho da indústria têxtil em Itabuna – BA, no contexto da reestruturação produtiva**. 2021. Dissertação (Mestrado em Geografia) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2021.

SÖZÜDOGRU, O. *et al.* Influence of Hydraulic Retention Time (HRT) upon the Treatment of Wastewater by a Laboratory-Scale Membrane Bioreactor (MBR). **Analytical Letters**, [s.l.], v. 54, n. 10, p. 1578-1587, set. 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/00032719.2020.1815756>.

SRINIVASAN, S.; SADASIVAM, S. K. Exploring docking and aerobic-microaerophilic biodegradation of textile azo dye by bacterial systems. **Journal of Water Process Engineering**, [s.l.], v. 22, p. 180-191, abr. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.02.004>.

STARLING, M. C. V. M. **Aplicação de foto-fenton solar em efluente têxtil visando à obtenção de água de reuso**. 2016. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

TAN, T. W.; NG, H. Y. Influence of mixed liquor recycle ratio and dissolved oxygen on performance of pre-denitrification submerged membrane bioreactors. **Water Research**, [s.l.], v. 42, n. 4-5, p. 1122-1132, 2008. DOI: [10.1016/j.watres.2007.08.028](https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.08.028).

TANG, Q. *et al.* Preferable phosphate removal by nano-La(III) hydroxides modified mesoporous rice husk biochars: role of the host pore structure and point of zero charge. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 662, p. 511-520, abr. 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.159>.

TKACZYK, A.; MITROWSKA, K.; POSYNIK, A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: a review. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 717, p. 137222-137241, maio 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137222>.

TOPARE, N. S.; BOKIL, S. A. Adsorption of textile industry effluent in a fixed bed column using activated carbon prepared from agro-waste materials. **Materials Today: Proceedings**, [s.l.], v. 43, p. 530-534, 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.029>.

TORRES, M. L.; LLORENS, M. C. E. Effect of alkaline pretreatment on anaerobic digestion of solid wastes. **Waste Management**, [s.l.], v. 28, n. 11, p. 2229-2234, nov. 2008. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2007.10.006>.

TULASHIE, S. K. *et al.* Adsorptive removal of Reactive violet 5 Azodye (V5R) with Biochar: an ecofriendly technology. **Sustainable Chemistry For The Environment**, [s.l.], p. 100017, jun. 2023. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.senv.2023.100017>.

TUNUSSI, J. L.; ALEM SOBRINHO, P. Remoção de cor e nitrificação de efluentes de tinturaria têxtil através de processos biológicos anaeróbio-aeróbio. *In*: CONGRESSO DA ASSOCIAÇÃO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 28., 2002, Cancún. **Anais [...]**. Cancún: Agua Latinoamerica, 2003. p. 1-7.

ULLAH, T. *et al.* Adsorption of Remazol Brilliant Violet-5R from Aqueous Solution Using Sugarcane Bagasse as Biosorbent: kinetic and thermodynamic studies. **Water**, [s.l.], v. 14, n. 19, p. 3014, set. 2022. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/w14193014>.

VAN DEN BROECK, R. *et al.* The influence of solids retention time on activated sludge bioflocculation and membrane fouling in a membrane bioreactor (MBR). **Journal of Membrane Science**, [s.l.], v. 401-402, p. 48-55, maio 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.01.028>.

VAN DER ZEE, F. P.; VILLAVERDE, S. Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes—A short review of bioreactor studies. **Water Research**, [s.l.], v. 39, n. 8, p. 1425-1440, abr. 2005. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2005.03.007>.

VANROLLEGHEM, P. A. Principles of respirometry in activated sludge wastewater treatment. *In*: **Proceedings International Workshop on Recent Development in Respirometry for Wastewater Treatment Plant Monitoring and Control**. Taiwan: Taipei. 2002.

VERGINE, P. *et al.* The Self-Forming Dynamic Membrane BioReactor (SFD MBR) as a suitable technology for agro-industrial wastewater treatment. **New Biotechnology**, [s.l.], v. 56, p. 87-95, maio 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nbt.2019.12.005>.

VON SPERLING, M. V. **Lodos ativados**. 4. ed. Belo Horizonte: UFMG, 2016. 461 p.

WANG, C.; NG, T. C. A.; NG, H. Y. Comparison between novel vibrating ceramic MBR and conventional air-sparging MBR for domestic wastewater treatment: performance, fouling control and energy consumption. **Water Research**, [s.l.], v. 203, p. 117521, set. 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2021.117521>.

WANG, T. *et al.* In-depth insights into the temporal-based fouling mechanism and its exploration in anaerobic membrane bioreactors: A review. **Journal of Cleaner Production**, [s.l.], v. 375, p. 134110, nov. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134110>.

WANG, X.; LI, X.; HUANG, X. Membrane fouling in a submerged membrane bioreactor (SMBR): characterisation of the sludge cake and its high filtration resistance. **Separation And Purification Technology**, [s.l.], v. 52, n. 3, p. 439-445, jan. 2007. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2006.05.025>.

WANG, X.; WAITE, T. D. Impact of gel layer formation on colloid retention in membrane filtration processes. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 325, n. 1, p. 486-494, nov. 2008. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2008.08.016>.

WOO, Y. C. *et al.* Effect of powdered activated carbon on integrated submerged membrane bioreactor–nanofiltration process for wastewater reclamation. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 210, p. 18-25, jun. 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.02.023>.

WOODARD, F. **Industrial waste treatment handbook**. Boston: Butter Worth Heinemann, 2001. p. 376-391.

WU, J. *et al.* Effects of relaxation and backwashing conditions on fouling in membrane bioreactor. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 324, n. 1-2, p.26-32, out. 2008. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2008.06.057>.

XIAO, K.; SHEN, Y.; HUANG, X. An analytical model for membrane fouling evolution associated with gel layer growth during constant pressure stirred dead-end filtration. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 427, p. 139-149, jan. 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2012.09.049>.

XIAO, Y. *et al.* Removal of selected pharmaceuticals in an anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) with/without powdered activated carbon (PAC). **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 321, p. 335-345, ago. 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.118>.

YAGUB, M. T. *et al.* Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s.l.], v. 209, p. 172-184, jul. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>.

YAN, X. *et al.* Hydraulic optimization of membrane bioreactor via baffle modification using computational fluid dynamics. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 175, p. 633-637, jan. 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.133>.

YEOW, P. K.; WONG, S. W.; HADIBARATA, T. Removal of Azo and Anthraquinone Dye by Plant Biomass as Adsorbent – A Review. **Biointerface Research In Applied Chemistry**, [s.l.], v. 11, n. 1, p. 8218-8232, jul. 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.33263/briac111.82188232>.

YUKSELER, H. *et al.* Analysis of the best available techniques for wastewaters from a denim manufacturing textile mill. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], v. 203, p. 1118-1125, dez. 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.041>.

YURTSEVER, A. *et al.* Performances of anaerobic and aerobic membrane bioreactors for the treatment of synthetic textile wastewater. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 192, p. 564-573, set. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.024>.

YURTSEVER, A. *et al.* Self-forming dynamic membrane bioreactor for textile industry wastewater treatment. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 751, p. 141572-141581, jan. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141572>.

YURTSEVER, A.; CALIMLIOGLU, B.; SAHINKAYA, E. Impact of SRT on the efficiency and microbial community of sequential anaerobic and aerobic membrane bioreactors for the treatment of textile industry wastewater. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 314, p. 378-387, abr. 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.156>.

YURTSEVER, A.; SAHINKAYA, E.; ÇINAR, Ö. Performance and foulant characteristics of an anaerobic membrane bioreactor treating real textile wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, [s.l.], v. 33, p. 101088-101095, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101088>.

ZHANG, H. *et al.* Effect of ferric chloride on fouling in membrane bioreactor. **Separation And Purification Technology**, [s.l.], v. 63, n. 2, p. 341-347, out. 2008. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2008.05.024>.

ZHANG, W. *et al.* Ultrasound-assisted adsorption of Congo red from aqueous solution using Mg, Al, CO₃ layered double hydroxide. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 174, p. 100-109, jun. 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2019.03.025>.

ZHANG, W.; LIANG, W.; ZHANG, Z. Dynamic scouring of multifunctional granular material enhances filtration performance in membrane bioreactor:

Mechanism and modeling. **Journal of Membrane Science**, [s.l.], v. 663, p. 120979, dez. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120979>.

ZHI, M. *et al.* Effects of Pore Structure on Performance of An Activated-Carbon Supercapacitor Electrode Recycled from Scrap Waste Tires. **ACS Sustainable Chemistry Engineering**, [s.l.], v. 2, p. 1592-1598, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/sc500336h>.