

Área: Sustentabilidade | **Tema:** Temas Emergentes em Sustentabilidade

**USO DE RESÍDUOS DO PROCESSAMENTO DA INDÚSTRIA MADEIREIRA NA ADSORÇÃO DO
CORANTE VIOLETA CRISTAL EM LEITO FIXO**

**USE OF WASTE FROM PROCESSING OF WOOD INDUSTRY IN ADSORATION OF CRYSTAL
VIOLET DYE IN FIXED LAYER**

Juliane Facco De Oliveira, Jordana Georgin, Fernanda Caroline Drumm, Patrícia Grassi, Luiza Callage Da
Silva e Dison Stracke Pfingsten Franco

RESUMO

Os resíduos gerados a partir da obtenção e processamento da madeira, tais como as cascas das árvores de coníferas entre elas a espécie Araucária (*Araucaria angustifolia*), corresponde à cerca de 25% do volume do tronco. Neste trabalho é feito o estudo de adsorção em leito fixo, utilizando a casca da Araucária, resíduo proveniente do beneficiamento da madeira como adsorvente na remoção do corante violeta cristal (VC). Os experimentos demonstram uma remoção de 83,7% e uma capacidade de adsorção de 167,3 mg g⁻¹, para uma zona de transferência de massa de 5,38 cm com o tempo de ruptura de 138,5 horas. Os modelos de Thomas e Yoon-Nelson foram ajustados, ambos conseguiram se ajustar aos dados experimentais e foi obtido 0,9942 para o R² e 7,7x10⁻⁴ para o MSE.

Palavras-Chave: Adsorvente, violeta cristal, leito fixo, casca, resíduo.

ABSTRACT

The residues generated from the production and processing of wood, such as the bark of the coniferous trees, among them Araucaria (*Araucaria angustifolia*), corresponds to about 25% of the trunk volume. In this work the adsorption study was carried out in a fixed bed, using the Araucária bark, the residue from the wood processing as adsorbent in the removal of the violet crystal (VC) dye. It was able to achieved an 83.7% removal of the crystal violet, and adsorption capacity of 167.3 mg g⁻¹, for mass transfer zone of 5.38 cm with breakthrough time of 138.5 hours. The Thomas and Yoon-Nelson model were applied to the experimental data, both model have fitted well and achieved an 0.9942 for the R² and 7.7x10⁻⁴ for the MSE.

Keywords: Adsorbent, violet crystal, fixed-bed, bark, residue

Eixo Temático: Sustentabilidade

USO DE RESÍDUOS DO PROCESSAMENTO DA INDÚSTRIA MADEIREIRA NA ADSORÇÃO DO CORANTE VIOLETA CRISTAL EM LEITO FIXO

USE OF WASTE FROM PROCESSING OF WOOD INDUSTRY IN ADSORATION OF CRYSTAL VIOLET DYE IN FIXED LAYER

RESUMO

Os resíduos gerados a partir da obtenção e processamento da madeira, tais como as cascas das árvores de coníferas entre elas a espécie Araucária (*Araucaria angustifolia*), corresponde à cerca de 25% do volume do tronco. Neste trabalho é feito o estudo de adsorção em leito fixo, utilizando a casca da Araucária, resíduo proveniente do beneficiamento da madeira como adsorvente na remoção do corante violeta cristal (VC). Os experimentos demonstram uma remoção de 83,7% e uma capacidade de adsorção de 167,3 mg g⁻¹, para uma zona de transferência de massa de 5,38 cm com o tempo de ruptura de 138,5 horas. Os modelos de Thomas e Yoon-Nelson foram ajustados, ambos conseguiram se ajustar aos dados experimentais e foi obtido 0,9942 para o R² e 7,7x10⁻⁴ para o MSE.

Palavras-chave: Adsorvente, violeta cristal, leito fixo, casca, resíduo.

ABSTRACT

The residues generated from the production and processing of wood, such as the bark of the coniferous trees, among them Araucaria (*Araucaria angustifolia*), corresponds to about 25% of the trunk volume. In this work the adsorption study was carried out in a fixed bed, using the Araucária bark, the residue from the wood processing as adsorbent in the removal of the violet crystal (VC) dye. It was able to achieved an 83.7% removal of the crystal violet, and adsorption capacity of 167.3 mg g⁻¹, for mass transfer zone of 5.38 cm with breakthrough time of 138.5 hours. The Thomas and Yoon-Nelson model were applied to the experimental data, both model have fitted well and achieved an 0.9942 for the R² and 7.7x10⁻⁴ for the MSE.

Keywords: Adsorbent, violet crystal, fixed-bed, bark, residue.

1 INTRODUÇÃO

As indústrias têxteis e de alimentos são conhecidas por utilizarem diversos corantes e pigmentos para colorir seus produtos, porém, sabe-se que ao longo do processamento industrial uma parcela destes insumos acaba sendo descartada em seus efluentes, os quais podem causar sérios impactos ambientais se lançados no meio ambiente. Entre as diferentes formas de tratamento, a adsorção é considerada uma das alternativas mais promissoras para a remoção de poluentes orgânicos presentes em águas residuais, devido à sua simplicidade e alta eficiência de remoção (GOPI, PIUS; THOMAS, 2016).

Dessa forma, cada vez mais, as pesquisas em adsorção tem focado na busca de novos adsorventes. Devido ao seu baixo custo e disponibilidade, os resíduos da indústria madeireira, tais como as cascas, podem ser aproveitadas. Estes resíduos são normalmente usados para geração de energia em caldeiras, como substrato para a produção de mudas e para a produção de fibras de madeira. No entanto, uma quantidade considerável deste resíduo produzido não é utilizado (MORENO et al. 2017). Assim, estudos utilizando a casca da araucária como biomassa adsorvente de contaminantes orgânicos são de extrema importância.

Dessa forma, este trabalho teve como objetivo verificar o potencial da casca da espécie *Araucaria angustifolia* como adsorvente de baixo custo para tratar efluentes contendo o corante violeta cristal em sistema de adsorção em leito fixo.

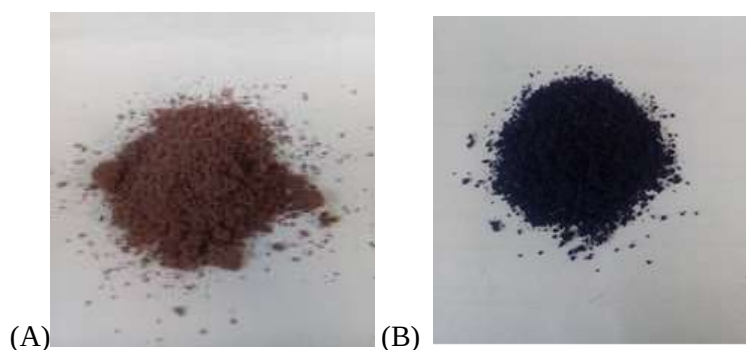
2 METODOLOGIA

2.1 PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE

As cascas da Araucária foram coletadas em uma propriedade localizada na zona rural do município de Passo Fundo (RS). Após a coleta, as cascas foram cortadas em cubos com tamanhos aproximados de 5 cm e secas, em seguida foram trituradas em um moinho de sapata e peneiradas, separando as partículas menores que 0,2 mm. Após isso o pó obtido foi lavado com etanol (20 %) sob agitação e temperatura de 70 °C durante 40 min, após esse processo o sólido foi separado por decantação. Essa etapa foi realizada até toda a coloração gerada pelo tanino, extrativo presente na casca, ser removida.

Na Figura abaixo é possível visualizar o adsorvente obtido a partir da casca da Araucária antes (A) e após (B) a adsorção do corante violeta cristal.

Figura 1- Adsorvente obtido da casca da Araucária antes (A), e após (B) o processo de adsorção.



Fonte: Autores

2.2 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO DE LEITO FIXO

Os experimentos de adsorção em leito fixo foram realizados em uma coluna de acrílico (altura 25 cm e diâmetro 2,5 cm) segundo Franco et al. (2017). As condições experimentais de pH, temperatura e concentração inicial de corante foram determinadas de acordo com os estudos de batelada. A coluna foi preenchida com 27,2 g de adsorvente. A solução do violeta cristal (100 mg. L⁻¹ e pH natural) foi bombeada para a coluna a 5 mL.min⁻¹ através de uma bomba peristáltica (AWG, Provitec, Brasil). As amostras foram coletadas no topo da coluna a cada 5 min até a fase de saturação. A concentração de VC na fase líquida foi medida por espectrofotômetro a 590 nm (Shimadzu, UV mini 1240, Japão). As experiências foram realizadas em triplicata. Na figura 2 é possível ver a saturação da coluna no decorrer do tempo.

Figura 2- Adsorvente sendo saturado no decorrer do experimento.



Fonte: Autores

Os dados de adsorção de leito fixo foram tratados para encontrar a curva de ruptura (Ct/C₀ versus tempo). Os parâmetros operacionais como tempo de ruptura (t_b) e tempo de exaustão (t_e) foram obtidos a partir dessa curva, considerando Ct / C₀ = 0,05 e Ct / C₀ = 0,95, respectivamente. O comprimento da zona de transferência de massa (Z_m) foi então calculada como (Suzuki, 1990), equação 1:

$$Z_m = Z \left(1 - \frac{t_b}{t_e} \right) \quad (1)$$

onde, Z é o altura do leito (cm)

A capacidade estequiométrica máxima da coluna (q_{eq}) e a porcentagem de remoção (R) foi obtida de acordo com a equação 2 e 3 respectivamente (Suzuki, 1990):

$$q_{eq} = \frac{QC_0}{m} \int_0^{t_{tot}} \left(1 - \left(\frac{C_t}{C_0} \right) \right) dt \quad (2)$$

$$R = \frac{100}{t_{total}} \int_0^{t_{total}} \left(1 - \left(\frac{C_t}{C_0} \right) \right) dt \quad (3)$$

onde, C_0 é a concentração de VC na entrada (mg L^{-1}), C_t é a concentração de VC ao longo do tempo (mg L^{-1}), m é a quantidade de adsorvente (g), Q é a taxa do fluxo (L h^{-1}) e t_{total} é o total do tempo de operação (horas). Os valores de $(1 - (C_t / C_0))$ foram estimados pelo Origin (Origin Lab Corp., EUA) (Franco et al. 2017).

Para representar o perfil dinâmico de adsorção, os modelos de Thomas (Thomas 1944) e Yoon-Nelson (Yoon e Nelson 1984) foram ajustados aos dados experimentais conforme equação 4 e 5:

$$\frac{C_0}{C_t} = 1 + \exp\left(\frac{k_{Th} q_{eq} m}{Q} - k_{Th} C_0 t\right) \quad (4)$$

$$\frac{C_0}{C_t} = 1 + \exp(k_{YN} \tau - k_{YN} t) \quad (5)$$

onde, k_{Th} é a taxa constante do modelo de Thomas ($\text{L g}^{-1} \text{h}^{-1}$), q_{eq} é a capacidade de adsorção de equilíbrio do modelo de Thomas (mg g^{-1}), k_{YN} é a taxa constante do modelo de Yoon-Nelson (h^{-1}) e τ é o tempo necessário para 50% do adsorbato penetrar na coluna do modelo de Yoon-Nelson (h). Os parâmetros estatísticos (coeficiente de determinação, R^2 , erro do quadrado médio, MSE e a soma dos quadrados médios, SSE) foram calculados conforme as equações 6, 7 e 8:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (y_{prd,i} - y_{exp,i})^2}{\sum_{i=1}^N (y_{prd,i} - y_m)^2} \quad (6)$$

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_{prd,i} - y_{exp,i})^2 \quad (7)$$

$$SSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_{exp,i} - y_{pred,i})^2}{N}} \quad (8)$$

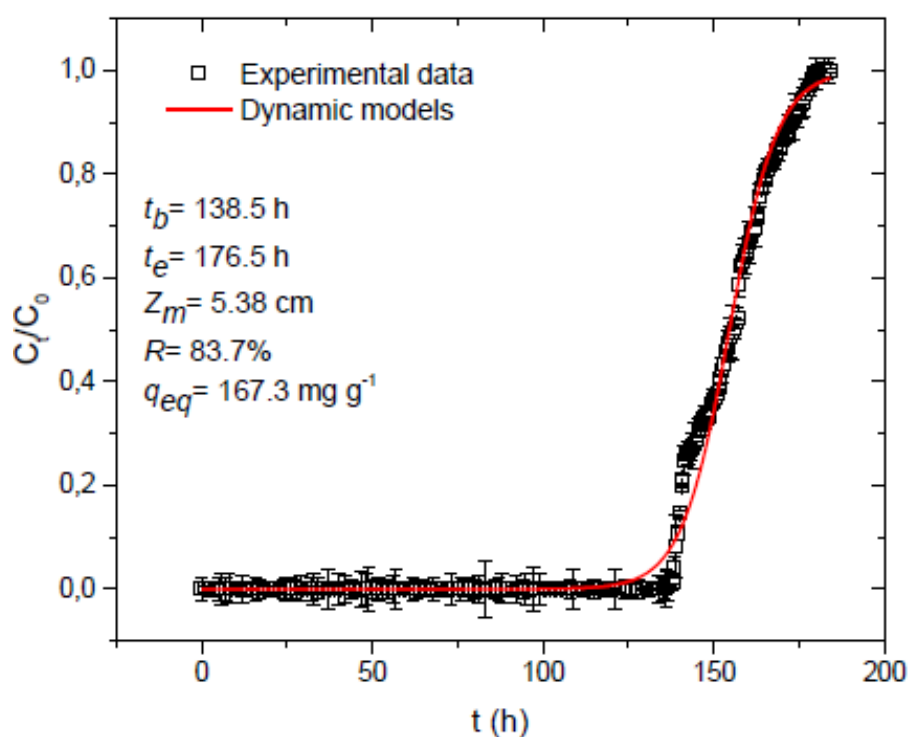
3 RESULTADOS

Experimentos de adsorção de leito fixo foram realizadas para verificar o potencial da casca da Araucária aplicado em sistemas contínuos. Os resultados são apresentados na Figura 3. Pode-se ver o bom desempenho de casca para tratar o corante VC de maneira contínua. Em nível operacional uma coluna de leito fixo possui um tempo de trabalho determinado pela sua capacidade de adsorver o contaminante, de tal forma que na saída do efluente cumpram-se com níveis permitidos de concentração, esse tempo é chamado de tempo de ruptura, acordo com a

Figura 3, o histórico revela que o sistema pode operar durante 138,5 h sem a necessidade de regeneração.

Até 138,5 h o fluido que saía no topo da coluna possuía um aspecto incolor. Após o tempo de ruptura (t_b), a curva foi fortemente inclinada, atingindo tempo de exaustão (t_e) às 176,5 h. Esta forte inclinação proporcionou um curto período de zona de transferência de massa ($Z_m = 5,38$ cm), o que é extremamente interessante para o aumento de escala. Os valores de remoção foram de 83,7 % e capacidade de adsorção no equilíbrio (q_{eq}) foi de $167,3 \text{ mg g}^{-1}$ mostrando-se satisfatórios. Por estas razões, a casca de araucária tem potencial para ser aplicada em processos contínuos de adsorção.

Figura 3- Curva de ruptura da adsorção do VC no adsorvente (pH da solução = 7,2 $Q = 5 \text{ mL min}^{-1}$, $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$).



Fonte: Autores

A curva de ruptura foi representada pelos modelos Thomas e Yoon-Nelson. Os resultados são apresentados na Tabela 1. Com base nos altos valores de R^2 e baixos valores de SSE e MSE, pode ser visto que ambos os modelos foram capazes de representar a curva de ruptura. O modelo de Thomas foi capaz de prever a capacidade de adsorção estequiométrica (q_{eq}) com um desvio de apenas 1,9%. O Yoon-Nelson, por sua vez, foi capaz de prever τ com variação de apenas 0,26%

Tabela 1-Parâmetros dinâmicos para adsorção de VC no adsorvente de casca de araucária.

Modelo	Valor dos parâmetros
Thomas	
$k_{Th}(L\ g^{-1}\ h^{-1})$	1.26
$q_{eq}\ (mg\ g^{-1})$	170.5
$q_{eq(exp)}(mg\ g^{-1})$	167.3
R^2	0.9942
SSE	0.18
MSE	7.7×10^{-4}
Yoon-Nelson	
$k_{YN}\ (h^{-1})$	0.126
$\tau(h)$	154.6
$\tau_{(exp)}\ (h)$	155.0
R^2	0.9942
SSE	0.18
MSE	7.7×10^{-4}

4 CONCLUSÃO

A análise de leito fixo revelou que o sistema pode operar durante 138,5 h sem a necessidade de regeneração. Também foi obtido um pequeno comprimento da zona de transferência de massa ($Z_m = 5,38\ cm$). Os modelos de Thomas e Yoon-Nelson foram capazes de representar a dinâmica de adsorção. Com base nesta avaliação, pode-se afirmar que a casca de araucária é um adsorvente alternativo capaz de tratar efluentes de coloridos em bateladas e sistemas de adsorção.

REFERÊNCIAS

- Gopi, S.; Pius, A.; Thomas, S. Enhanced adsorption of crystal violet by synthesized and characterized chitin nano whiskers from shrimp shell. *Journal of Water Process Engineering*, v. 14, p. 1-8, 2016
- Suzuki, M. 1990. *Adsorption Engineering*. Kodansha, Tokyo, Japan.
- Thomas, H. C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *Journal of the American Chemical Society*, 66 (10), p. 1466-1664, 1994.
- Franco, D. S. P.; Tanabe, E. H.; Dotto, G. L. Continuous Adsorption of a Cationic Dye on Surface Modified Rice Husk: Statistical Optimization and Dynamic Models. *Chemical Engineering Communication*, 204 (1), p. 625-634, 2017.
- Moreno, A. I.; Font, R.; Conesa, J. A. Combustion of furniture wood waste and solid wood: kinetic study and evolution of pollutants. *Fuel*, v. 192, p. 169-177, 2017.
- Yoon, Y. H. & Nelson, J. H. 1984 Application of gas adsorption kinetics: Part 1: A theoretical model for respirator cartridge service time. *American Industrial Hygiene Association Journal* 45 (8), 509-516.