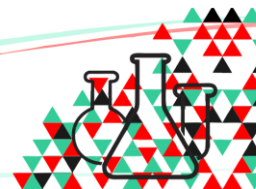




CONGRESSO BRASILEIRO  
DE ENGENHARIA QUÍMICA EM  
INICIAÇÃO CIENTÍFICA

21-24 Julho de 2019  
Uberlândia/MG



# PREPARAÇÃO DE BIOADSORVENTE E AVALIAÇÃO FLUIDODINÂMICA DA ADSORÇÃO DE CORANTE TÊXTIL EM COLUNA DE LEITO FIXO

DANIEL K. T.<sup>1</sup>, RIBEIRO T. C.<sup>1</sup>, SANTOS E.P.C.C.<sup>2</sup>, BELLIDO J.D.A.<sup>1</sup> e MELGAR L. Z.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de São João del-Rei, Departamento de Engenharia Química

<sup>2</sup> Universidade de São João Del-Rei, Departamento de Tecnologia em Engenharia de Civil, computação e humanidades

E-mail para contato: kelenteixeira94@gmail.com

**RESUMO** – A síntese do bioadsorvente foi realizada a partir da casca de arroz, que passou por tratamentos químicos com NaOH e por tratamento térmico na ausência de oxigênio, formando assim o biochar (biocarvão). O objetivo deste trabalho foi a utilização do biochar em coluna de leito fixo para a remoção do Verde Malaquita. Os ensaios em coluna foram conduzidos avaliando três parâmetros, a concentração da solução de corante, vazão de entrada e altura do leito e para cada experimento foram determinados os tempos de ruptura e saturação, as capacidades de ruptura e saturação, a zona de transferência de massa e o tempo de residência. Com variação da altura do leito, o experimento que combinou uma melhor performance referente a zona de transferência de massa (ZTM) com 0,87 cm e ao tempo de residência (EBCT) de 294,52 min, foi nas condições de 4mL.min<sup>-1</sup>, altura do leito de 1,5cm e concentração inicial de 20mg.L<sup>-1</sup>. Para a variação de concentração observou-se um aumento na ZTM de 0,25cm em 15mg.L<sup>-1</sup> para 0,51cm em 20mg.L<sup>-1</sup> e uma diminuição dos tempos de ruptura e saturação com o aumento da concentração. A eficiência de remoção do corante foi significativa, com uma média de 80%, o que indica que o biocarvão proveniente da casca de arroz é um possível bioadsorvente alternativo no tratamento de efluentes que contenham esse corante.

## 1. INTRODUÇÃO

As indústrias têxteis estão entre as maiores usuárias de água, e por este motivo geram grandes volumes de efluentes. Esses efluentes apresentam forte coloração, devido ao fato de parte do corante não se fixar completamente à fibra. (Dellamatrice *et al.*, 2016).

Dentre os compostos existentes nos efluentes têxteis, os corantes estão entre os mais agressivos ao meio ambiente. A poluição de corpos d'água com estes compostos provocam, além da poluição visual, alterações em ciclos biológicos afetando principalmente processos de fotossíntese (Souza, 2013). Devido às implicações ambientais citadas, tem-se estudado métodos para corrigir os danos gerados e evitar danos futuros. Métodos como tratamento biológico, coagulação, flotação, eletrocoagulação e oxidação já foram explorados para efluentes têxteis, no entanto, em alguns casos são ineficientes, dispendiosos e inviáveis economicamente. Nesse sentido um dos métodos promissores é o tratamento por adsorção, onde se utiliza resíduos agroindustriais como adsorventes (Santhanam *et al.*, 2017).



No processo de adsorção em coluna de leito fixo, o adsorvato a ser tratado passa através de um leito empacotado a uma taxa de fluxo constante. A eficiência de um estudo em coluna de leito fixo é baseada na construção da curva de ruptura (breakthrough). Vários fatores, como vazão de alimentação, concentração inicial de soluto, altura do leito e natureza do equilíbrio do processo de adsorção contribuem para a forma que a curva de ruptura apresentará. A zona de transferência de massa (ZTM) é a região dentro da coluna onde a concentração de adsorvato varia entre 5% e 95% da concentração inicial, ou seja, é a região onde efetivamente ocorre a transferência de massa do processo de adsorção (Ribas, 2016).

A casca de arroz (CA) é um resíduo oriundo do beneficiamento do arroz. Por ser extremamente abundante o intuito é reutilizar esse material como um bioadsorvente em potencial, uma vez que a sua composição é 32,24% de celulose, 21,34% de hemicelulose, 21,44% de lignina em peso e o restante (15,05%) é cinza mineral, água e outros constituintes. (Alexander *et al.*, 2017). A utilização da CA como material adsorvente apresenta vantagens como o baixo custo, facilidade de obtenção, abundância, insolubilidade em água e estabilidade química. (Montanher *et al.*, 2005). O uso de solução de NaOH na lavagem da casca de arroz tem sido empregado para remoção de substâncias solúveis em meio alcalino, as quais estão presentes na superfície da fibra e interferem no processo de adsorção (Mimura *et al.*, 2010). Também é possível submeter a CA a tratamentos térmicos, nesse caso, uma queima ideal é necessária para o seu uso como adsorvente, ou seja, o material deve apresentar uma estrutura porosa, com alta área específica e diâmetro de poros (Manique, 2011).

O objetivo deste trabalho foi a preparação do material, sua caracterização e a avaliação fluidodinâmica da adsorção do corante Verde Malaquita utilizando o biocarvão da casca de arroz como bioadsorvente em coluna de leito fixo, variando os seguintes parâmetros, altura do leito, vazão e concentração da solução de corante.

## 2. MÉTODOS

Sintetização do Biochar: A sintetização do biochar iniciou-se a partir da lavagem da casca de arroz com água destilada em temperatura ambiente e a 100°C e em seguida secagem em estufa a 60°C por 24 horas. No tratamento químico utilizou-se uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,5 M, sob agitação por 2h, a 60°C, decorridas as duas horas a casca foi lavada com água destilada até alcançar a neutralidade e seca em estufa a 60°C por 24 horas (Mimura *et al.*, 2010). O tratamento térmico foi realizado em mufla na ausência de oxigênio, onde o material foi submetido a uma temperatura de 600°C por três horas, com uma rampa de aquecimento de 5°C/min.

Ensaio em coluna de leito fixo: Os ensaios em coluna de leito fixo foram realizados variando a concentração inicial da solução de corante em 10, 15 e 20 mg.L<sup>-1</sup>, vazão da alimentação em 4, 6 e 8 mL.min<sup>-1</sup>, altura do leito de adsorção em 0,5, 1 e 1,5 cm em temperatura ambiente. Uma bomba peristáltica foi utilizada para alimentar a coluna a partir do reservatório da solução de corante. O fluxo da solução sintética de corante Verde Malaquita entra na base da coluna passando por todo leito e saindo no topo da coluna, onde é realizada a coleta da solução tratada já na sua concentração final. A coleta das amostras foi feita em intervalos

regulares de tempo. A partir do teor de corante presente nas amostras foram obtidas as curvas de ruptura ( $C/C_0 \times t$ ) (Carpiné, 2011).

Determinação dos parâmetros para avaliação fluidodinâmica: O desempenho dinâmico da adsorção em leito fixo depende de condições experimentais que afetam diretamente a resistência de transferência de massa e, portanto, os parâmetros de adsorção. Os seguintes parâmetros foram avaliados a partir das curvas de ruptura, a zona de transferência de massa (MTZ, cm) e a capacidade de adsorção do leito (Deokar e Mandavgane, 2015). É importante aplicar o balanço de massa na coluna para calcular as capacidades de adsorção no tempo de ruptura ( $Q_b$ , mg.g<sup>-1</sup>) e saturação ( $Q_s$ , mg.g<sup>-1</sup>) como fornecido na Equação 1:

$$Q_{b,s} = \frac{C_0 Q}{m} \int_0^{t_{b,s}} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt \quad (1)$$

Onde  $t_b$  (min) e  $t_s$  (min) são os tempos de ruptura e saturação, respectivamente,  $m$  (g) é a massa do adsorvente,  $Q$  (L.min<sup>-1</sup>) é a vazão volumétrica da fase fluida,  $C_0$  (mg.L<sup>-1</sup>) a concentração da solução sintética de corante na solução na alimentação da coluna e  $C_t$  (mg.L<sup>-1</sup>) a concentração do adsorvato na solução na saída da coluna (Bordignon *et al.*, 2013). Conhecidos os valores de  $Q_b$  e  $Q_s$  e com o valor da altura do leito ( $Z$  em centímetros) é possível calcular a zona de transferência de massa (MTZ) de acordo com a Equação 2:

$$MTZ = Z \left(1 - \frac{Q_b}{Q_s}\right) \quad (2)$$

Na ZTM, a saturação do leito varia de 100 a 0% e a concentração de adsorvato varia da concentração de entrada a zero (solução afluyente). O contato entre adsorvato e adsorvente expresso como tempo de contato do leito vazio (EBCT) ou tempo de residência, influencia o volume do afluyente tratado e a natureza da curva de ruptura. A Equação 3 foi usada para determinar o tempo de residência (Srivastava *et al.*, 2008).

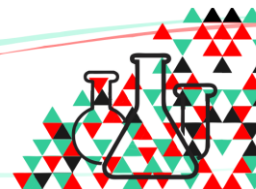
$$EBCT = \frac{A_c Z}{Q} \quad (3)$$

Onde  $A_c$  é a área da seção transversal da coluna.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Parâmetros do leito fixo

Na Tabela 1 estão listados os tempos de ruptura ( $t_b$ ) e saturação ( $t_s$ ), as capacidades de adsorção no tempo de ruptura ( $Q_b$ ) e saturação ( $Q_s$ ), a zona de transferência de massa (MTZ) e o tempo de residência (EBCT) determinados em cada um dos ensaios realizados na coluna de leito fixo. É possível observar que o EBCT é inversamente proporcional ao aumento da vazão e diretamente proporcional ao aumento da altura do leito. Quando a concentração do afluyente é aumentada com vazão e altura do leito constantes, a saturação da coluna ocorre cedo devido a locais de adsorção limitados. Isto leva a uma redução nos valores de  $t_b$  e  $t_s$ , gerando uma curva



de ruptura mais acentuada em concentrações mais altas, como pode ser observado na Figura 2 (a). Nausheen *et al.*, (2014) relataram um efeito semelhante para a remoção contínua do corante Vermelho Drimarine HF-3D na casca do amendoim.

Tabela 1 - Parâmetros calculados a partir das Equações (1), (2), (3) e (4)

Parâmetros	Variação de vazão (mL.min <sup>-1</sup> )			Variação da altura do leito (cm)			Variação de concentração (mg.L <sup>-1</sup> )		
	4	6	8	0,5	1	1,5	10	15	20
t <sub>b</sub> (min)	20	14	20	18	20	20	154	36	20
t <sub>s</sub> (min)	116	98	78	100	116	136	230	114	116
Q <sub>b</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	7,95	16,29	30,94	13,89	7,95	5,33	30,29	10,39	7,95
Q <sub>s</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	16,24	24,66	29,53	22,44	16,24	12,72	26,83	13,90	16,24
MTZ (cm)	0,51	0,34		0,19	0,34	0,87		0,25	0,51
EBCT (min)	196,34	130,90	98,17	98,17	196,34	294,52	196,34	196,34	196,34

### 3.2. Curvas de Ruptura

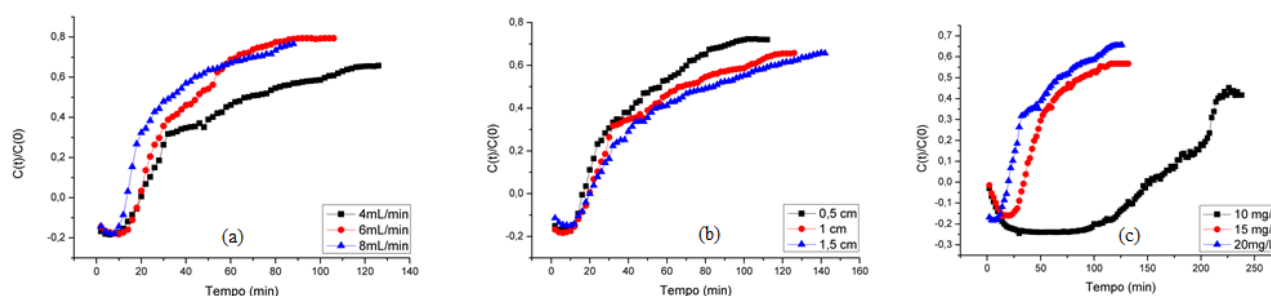
Efeito da variação da vazão: Na Figura 2 (a) pode-se observar as curvas formadas pela variação da vazão em 4, 6 e 8 mL.min<sup>-1</sup> com concentração em 20 mg.L<sup>-1</sup> e a altura do leito em 1 cm. Com o aumento da vazão há um declínio no tempo de saturação e no tempo de ruptura.

Efeito da variação da altura do leito: Na Figura 2 (b) as curvas formada pela variação da altura do leito na adsorção do verde malaquita pelo biochar. Variou-se a altura em 0,5, 1 e 1,5 cm, mantendo constante a vazão de 4 mL.min<sup>-1</sup> e a concentração inicial de 20 mg.L<sup>-1</sup>. Observa-se um ligeiro aumento no tempo de saturação com o aumento da altura do leito. A curva de avanço na Figura 2 (b) representa o aumento da transferência de massa devido ao aumento do EBCT com a altura do leito (Z), consequentemente um maior volume de corante é removido. A Tabela 1 mostra o incremento em valores de t<sub>s</sub> para valores de Z mais altos e aumento do MTZ. Com aumento do MTZ, há diminuição da resistência da transferência de massa. Em contraste, valores menores de MTZ para a menor altura do leito sugere uma utilização eficiente do adsorvente, o que facilitaria a regeneração fácil do adsorvente do ponto de vista energético. No entanto, o tempo de penetração é menor para a altura do leito menor devido à dispersão axial, que controla o mecanismo de transferência de massa (Safad *et al.*, 2014).

Efeito da variação da concentração: A Figura 2 (c) mostra as curvas de ruptura para avaliação da variação da concentração inicial em 10, 15 e 20mg.L<sup>-1</sup>, onde foram mantidas constantes a vazão e a altura do leito em 4 mL.min<sup>-1</sup> e 1 cm, respectivamente. Quando a concentração do afluente é aumentada e a vazão e altura do leito são mantidos constantes, a saturação da coluna ocorre cedo devido a locais de adsorção limitados. Isto leva a uma redução nos valores de t<sub>b</sub> e t<sub>s</sub>, gerando uma curva de ruptura mais acentuada para concentrações mais

altas. O trabalho de Deokar e Mandavgane (2015) apresentou resultados semelhantes para remoção de Ácido 2,4-diclorofenoxiacético usando cinzas de casca de arroz.

Figura 2- Curvas de ruptura: (a) variando a vazão, (b) variando a altura do leito e (c) variando a concentração



## 4. CONCLUSÃO

A eficiência de remoção do corante foi significativa, o que indica que o biocarvão proveniente da casca de arroz é um possível bioadsorvente alternativo no tratamento de efluentes que contenham esse corante. Através dos ensaios em coluna de leito fixo e das curvas de ruptura obtidas foi possível avaliar os efeitos causados pelas variações da concentração da solução de corante, da vazão de entrada e da altura do leito.

## 5. REFERÊNCIAS

- ALEXANDER, D. *et al.* Investigation of simultaneous adsorption properties of Cd, Cu, Pb and Zn by pristine rice husks using ICP-AES and LA-ICP-MS analysis; *Microchemical Journal*, pag 3, 2017
- BORDIGNON V.A.F., RIBEIRO C., BORBA C. E., SCHEUFELE F.B., Obtenção as curvas de ruptura de adsorção do corante reativo Azul 5G utilizando escamas do peixe *Oreochromis niloticus*, *III Encontro Paranaense de Engenharia e Ciência*, Paraná, 2013.
- CARPINÉ, D. Recuperação do aroma álcool feniletílico por adsorção em batelada e em coluna. 115 p. *Tese (Mestrado em Tecnologia de Alimentos)* - Setor de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, 2011
- DELLAMATRICE P.M., et al. Degradation of textile dyes by cyanobacteria. *Braz. Jornal of Microb.*, 2016
- DEOKAR S. K.; MANDAVGANE S. A., Estimation of packed-bed parameters and prediction of breakthrough curves for adsorptive removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using rice husk ash, *Journal of Envir. Chem. Eng.*, 2015.
- MANIQUE, M.C. Caracterização e utilização da cinza de casca de arroz como adsorvente na purificação de biodiesel de óleo de fritura. 54 f. *Tese (Mestrado em Ciências dos*



- Materiais*) – Programa de Pós Graduação em Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.
- MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. de A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. de F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . *Química Nova*, v. 33, p. 1279-1284, 2010.
- MONTANHER, S. F.; OLIVEIRA, E. A.; ROLLEMBERG, M. C. Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto rice bran. *Journal of Hazardous Materials*, v. 117, p. 207-211, 2005.
- NAUSHEEN, S.; BHATTI, H.N.; FURRUKH, Z.; SADAF, S.; NOREEN, S. Adsorptive removal of Drimarine Red HF\_3D dye from aqueous solution using low-cost agricultural waste: batch and column study, *Chem. Ecol.* 30 (4) (2014) 376–392, 2014.
- RIBAS, M. C. Remoção de corantes têxteis pelo processo de adsorção utilizando carvão ativado produzido a partir de subprodutos agroindustriais : estudos em batelada e coluna de leito fixo. 159 f. *Tese (Doutorado em Engenharia Química)*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.
- SAFAD S., BHATTI H.N., NAUSHEEN S., NOREEN S., Potential use of low-cost lignocellulosic waste for the removal of DiRecT violet 51 from aqueous solution: equilibrium and breakthrough studies, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 66 (4) (2014) 557–571, 2014.
- SANTHANAM, M., SELVARAJ, R., ANNAMALAI, S., SUNDARAM, M., Combined electrochemical, sunlight-induced oxidation and biological process for the treatment of chloride containing textile effluent, *Chemosphere*, 2017
- SRIVASTAVA, V. C.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M.; MALL, I. D.; SWAMY, M. M. Prediction of breakthrough curves for sorptive removal of phenol by bagasse fly ash packed bed. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 47 (5), p. 1603-1613, 2008.
- SOUZA, N. K.; Adsorção de corantes catiônicos e aniônicos em solução aquosa usando matérias bi-funcionalizadas a partir do bagaço de cana de açúcar; *Universidade Federal de Ouro Preto*, 2013.
- THAKUR, V. K. Lignocellulosic Polymer Composites: Processing, Characterization and Properties. *Wiley and Scrivener Publishing*, New York, 2015.