



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Adsorção de corantes da indústria coureira por resíduos de couro

Autor: Carolina Scaraffuni Gomes

Orientadores: Jeferson Piccin

Mariliz Gutterres Soares

Porto Alegre, dezembro de 11

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
Lista de Símbolos	vii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	2
2.1 Processamento do couro e tratamento dos efluentes gerados	2
2.2 Adsorção	3
2.3 Projeto de sistemas de adsorção	4
2.4 Cinéticas de adsorção	5
2.5 Adsorção aplicada ao tratamento de efluentes em curtumes	5
3 Materiais e Métodos	7
3.1 Material	7
3.2 Águas Residuárias	8
3.3 Cinéticas de adsorção	9
3.4 Modelo Cinético	9
3.5 Delineamento Experimental	10
4 Resultados e Discussão	12
4.1 Caracterização dos Resíduos de Couro e das Águas Residuárias	12
4.2 Ensaio de Adsorção	12
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	26
6 Referências	27

Agradecimentos

Agradeço à professora Mariliz, pela confiança e orientação. Por despertar meu interesse nesta área e fornecer a oportunidade de fazer parte do grupo LACOURO.

Ao Jeferson, por sempre ter me ajudado nas horas que eu precisava, mesmo com a dificuldade da distância.

À minha família, pelo suporte e apoio ao longo deste trabalho e pela compreensão nos momentos em que eu estava ausente.

Ao Marcelo, por sempre estar ao meu lado, opinando na formatação ou incentivando a melhorar algumas figuras.

Aos amigos, que serviram como uma válvula de escape num semestre tão difícil quanto este.

Aos colegas e amigos do grupo LACOURO, que sempre ajudaram e deram suporte para tirar dúvidas e na realização dos experimentos.

Ao laboratório LACOURO e ao Departamento de Engenharia Química por toda a infraestrutura e equipamentos que me dispuseram para a realização desta pesquisa.

Resumo

Na indústria do couro são realizadas várias operações mecânicas que geram resíduos sólidos, como na operação de rebaixamento, em que devem ser enviados para aterros de resíduos industriais perigosos, devido à sua toxicidade. A fim de diminuir o volume de sólidos enviados para estes aterros, encontrar alternativas para a reutilização destes assume um papel importante nas indústrias. O uso do resíduo como material adsorvente no lugar de adsorventes mais comuns aparece como uma oportunidade para reaproveitá-lo antes de dar um destino final e diminuir custos no tratamento de efluentes. O processo de adsorção é uma operação de tratamento avançada de águas residuais para aumentar a sua qualidade final ou para viabilizar a reutilização dessa água. As maiores vantagens deste processo de tratamento de efluentes estão em seu baixo investimento inicial, simplicidade de projeto e operação, não toxicidade e eficiência superior aos processos convencionais. No caso das águas residuais geradas a partir de etapas de acabamento molhado, a presença de corantes aumenta a dificuldade de tratamento e impossibilita o reuso da água na fabricação do couro. Neste contexto, este estudo visa tratar água de tingimento através da adsorção, utilizando os resíduos da indústria do couro como adsorvente na tentativa de possibilitar o reuso dessa água no próprio processo produtivo.

Para isso, couro curtido ao cromo proveniente da etapa de rebaixamento em curtume foi utilizado. Efluentes, com características similares ao que é gerado na indústria na etapa de acabamento molhado do couro, foram preparados em laboratório a partir de uma formulação convencional utilizando o corante comercial Vermelho Ácido nº 357. Estes efluentes apresentaram uma concentração média de corante de $762,3 \text{ mg g}^{-1}$ e foram utilizados nos ensaios de adsorção para determinar as cinéticas de adsorção. Foi realizado um planejamento experimental 2^3 e, após a análise dos dados deste planejamento, partiu-se para a otimização da superfície de resposta com um planejamento 3^k .

A análise dos resultados mostrou que existem dois pontos ótimos para a adsorção dentro das condições estudadas. O primeiro, para curtos tempos de adsorção (120 minutos), nas condições de pH 3, temperatura 35°C e massa de adsorvente de 0,375 g, onde se tem um aumento na difusividade, que por sua vez facilita o processo de adsorção. Neste caso obteve-se uma remoção de corante de quase 80% e concentração final em solução de $176,5 \text{ mg g}^{-1}$. E o segundo, quando o sistema chega até o equilíbrio, em um pH de aproximadamente 3,2, temperatura de 20°C e massa de 0,375 g. Estes resultados mostram que os resíduos de couro têm potencial como adsorvente e podem ser usados no tratamento de efluentes de curtumes.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Tratamento de efluentes convencional em curtumes (Ananias e Pacca, 2009).	2
Figura 3.1: Resíduo de couro curtido ao cromo utilizado nos experimentos	7
Figura 3.2: Representação da molécula do corante Vermelho nº357	8
Figura 3.3: Etapas da formulação de acabamento molhado utilizada na geração das águas residuárias	8
Figura 3.4: Sistema representado por uma função ligando os fatores às respostas	10
Figura 4.1: Cinéticas de adsorção de corantes de efluente de tingimento por resíduos de couro.....	13
Figura 4.2: Modelo cinético de Weber Morris para a adsorção de efluente de tingimento por resíduos de couro.....	13
Figura 4.3: Gráfico de Pareto dos efeitos dos fatores estudados: a) capacidade de adsorção aos 120 minutos (q_t); b) remoção de corante (R); c) capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) e d) Difusividade efetiva (D_{ef}).....	15
Figura 4.4: Cubos de respostas das variáveis estudadas: a) capacidade de adsorção aos 120 minutos (q_t); b) remoção de corante (R); c) capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) e d) Difusividade efetiva (D_{ef})	17
Figura 4.5: Cinéticas de adsorção de efluente de tingimento por resíduos de couro	19
Figura 4.6: Modelo cinético de Weber Morris para a adsorção de efluente de tingimento por resíduos de couro.....	20
Figura 4.7: Gráfico de Pareto dos efeitos dos fatores estudados: a) capacidade de adsorção aos 120 minutos (q_t); b) remoção de corante (R); c) capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) e d) Difusividade efetiva (D_{ef}).....	22
Figura 4.8: Cubos de resposta das variáveis estudadas: : a) capacidade de adsorção aos 120 minutos (q_t); b) remoção de corante (R); c) capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) e d) Difusividade efetiva (D_{ef})	24

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Capacidade de adsorção para adsorventes alternativos.....	4
Tabela 2.2: Modelos cinéticos de adsorção	5
Tabela 2.3: Capacidade de adsorção de poluentes por vários adsorventes em processos de adsorção de efluentes em curtumes	6
Tabela 3.1: Métodos utilizados na caracterização dos resíduos de couro	7
Tabela 3.2: reais e codificados utilizados no delineamento experimental	10
Tabela 3.3: Matriz do planejamento fatorial completo 2^3	11
Tabela 4.1: Caracterização dos resíduos de couro	12
Tabela 4.2: Dados obtidos a partir do modelo de Weber Morris	14
Tabela 4.3: Valores observados para as respostas estudadas no planejamento experimental 2^3	14
Tabela 4.4: Coeficientes de regressão do modelo estatístico gerado	16
Tabela 4.5: Matriz do planejamento fatorial completo 3^2	19
Tabela 4.6: Dados obtidos a partir do modelo de Weber Morris	20
Tabela 4.7: Valores observados para as respostas estudadas no planejamento experimental 3^2	21
Tabela 4.8: Coeficientes de regressão do modelo estatístico gerado	23

Lista de Símbolos

a	Velocidade inicial para o modelo de Elovich	$\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$
b	Constante de dessorção do modelo de Elovich	g mg^{-1}
B_0	Média dos valores observados	
B_i	Coeficiente dos efeitos principais	
B_{ij}	Coeficientes de regressão dos efeitos de interação e efeitos quadráticos das variáveis principais	
C_t	Concentração de equilíbrio na solução	mg L^{-1}
C_0	Concentração inicial de corante	mg L^{-1}
C	Constante linear no modelo de Weber Morris	mg g^{-1}
D_{ef}	Difusividade efetiva	$\text{m}^2 \text{min}^{-1}$
D_p	Diâmetro médio de partícula	m
k_1	Coeficiente cinética de pseudo-primeira ordem	min^{-1}
k_2	Coeficiente cinética de pseudo-segunda ordem	$\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$
k_p	Constante cinética do modelo de Weber Morris	$\text{min}^{-0,5}$
m	Massa de resíduo de couro	g
q_1	Capacidade de adsorção obtida pelo modelo cinético de pseudo-primeira ordem	mg g^{-1}
q_2	Capacidade de adsorção obtida pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem	mg g^{-1}
q_e	Capacidade de adsorção no equilíbrio	mg g^{-1}
q_t	Capacidade de adsorção numa dado tempo	mg g^{-1}
R	Remoção de corante	%
R^2	Coeficiente de determinação	
t	Tempo	min
V	Volume de solução	L
X	Fator estudado no modelo estatístico	
Y_{mod}	Valor predito pelo modelo estatístico	
ε	Erro	

$\lambda_{\text{máx}}$

Comprimento de onda

nm

1 Introdução

A indústria de couros cresceu de maneira notável no período de 1970 a 2000, principalmente em países em desenvolvimento. Segundo Schröer (2004), a produção mundial de peles bovinas aumentou entre 1970 e 2000, de 4,4 para 5,8 milhões de toneladas e, neste mesmo período a produção de couros quase duplicou em área superficial. Enquanto isso, a produção de artigos manufaturados de couro, como calçados e acessórios automobilísticos, também aumentou, justificando o crescimento da indústria coureira.

Segundo Gutterres (2006), o Brasil conta com um rebanho de 170 milhões de bovinos, em contínuo crescimento anual de 2%, dispendo 36,2 milhões de peles bovinas por ano para a produção de couro. Destes couros 19,1 milhões são exportados em vários estágios de processamento, 7,8 milhões são exportados na forma de calçados e 9,3 milhões são destinados ao consumo interno.

A indústria brasileira de couro possui cerca de 450 curtumes, sendo mais de 70% destes curtumes localizados nas regiões sul e sudeste. O Rio Grande do Sul é o maior produtor de couros do país, com 23,5% da produção nacional. Além disso, o mercado coureiro obteve um saldo com importações e exportações de US\$ 678 milhões em 2001, mostrando sua grande importância para a economia brasileira (Santos *et al.*, 2002).

Na etapa de tingimento do couro, é necessário utilizar corantes em excesso para que o tingimento ocorra de maneira adequada e com isso são gerados efluentes coloridos. Além dos aspectos visuais, a presença de corantes dificulta o tratamento dos efluentes pelos métodos convencionais e impossibilita a sua reutilização no processo produtivo, já que acabaria causando um tingimento indesejado.

O processo produtivo do couro gera resíduos sólidos em diversas etapas, sendo elas o recorte, o pré-descarne, o descarne, a depilação e caleiro, a divisão e o rebaixamento. Quando esses resíduos são gerados após o curtimento eles são considerados perigosos, já que eles contêm cromo, e acabam sendo depositados em aterros industriais. Desta forma é de grande importância encontrar novas alternativas para a reutilização deste resíduo.

Uma possibilidade de aproveitamento de resíduo de couro curtido é o seu emprego de forma direta como material adsorvente. A adsorção é um dos métodos mais populares para tratamento de águas residuais contaminadas com metais pesados, aromáticos e moléculas de coloração (Crini, 2005). Em geral, a adsorção ocorre porque os átomos de uma superfície não possuem as forças de atração balanceadas. Desta forma, as forças de atração devem ser compensadas, fazendo com que as moléculas presentes em uma fase fluida sejam adsorvidas na fase sólida (Ardizzone *et al.*, 1993).

Neste contexto, este estudo visa tratar água de tingimento de couro através da adsorção, utilizando resíduos de couro como adsorvente para possibilitar o reuso dessa água no processo produtivo. Foram utilizadas técnicas de planejamento de experimentos e de superfície de resposta a fim de otimizar os parâmetros relativos à capacidade de adsorção do couro, remoção de corantes e velocidade de adsorção.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Processamento do couro e tratamento dos efluentes gerados

Para a produção de couros são necessários quatro insumos principais: água, pele, produtos químicos e energia. As peles são submetidas a diversos tratamentos químicos em meios aquosos realizados em sequência. São adicionados, dependendo de cada fase do tratamento, ácidos, bases, sais, curtentes, tensoativos, engraxantes, corantes, recurtentes, agentes auxiliares e outros produtos (Gutterres, 2006). Neste processo são gerados grandes volumes de efluentes com produtos tóxicos (cromo e sulfeto) e com altas cargas de DBO e DQO.

As etapas de acabamento molhado do couro definem as características finais do couro. O acabamento molhado compreende as operações de neutralização, recurtimento, tingimento e engraxe. O couro é submetido à neutralização para que possa permitir uma penetração regular dos recurtentes e corantes e evitar uma sobrecarga na flor com suas consequências negativas. Nesta etapa utilizam-se desacidulantes, como o bicarbonato de sódio e sais mascarantes como o formiato de sódio. O recurtimento é feito para aumentar a qualidade final do couro e nele são utilizados recurtentes, geralmente taninos sintéticos e vegetais, polímeros, sais de cromo, entre outros. O tingimento é feito de acordo com a cor que se quer para o produto final e é necessário utilizar corantes em excesso para garantir que o processo ocorra de maneira adequada. Por fim tem-se a etapa de engraxe, que é responsável por dar maciez ao couro. Para isso são utilizados óleos, que podem ser naturais ou modificados.

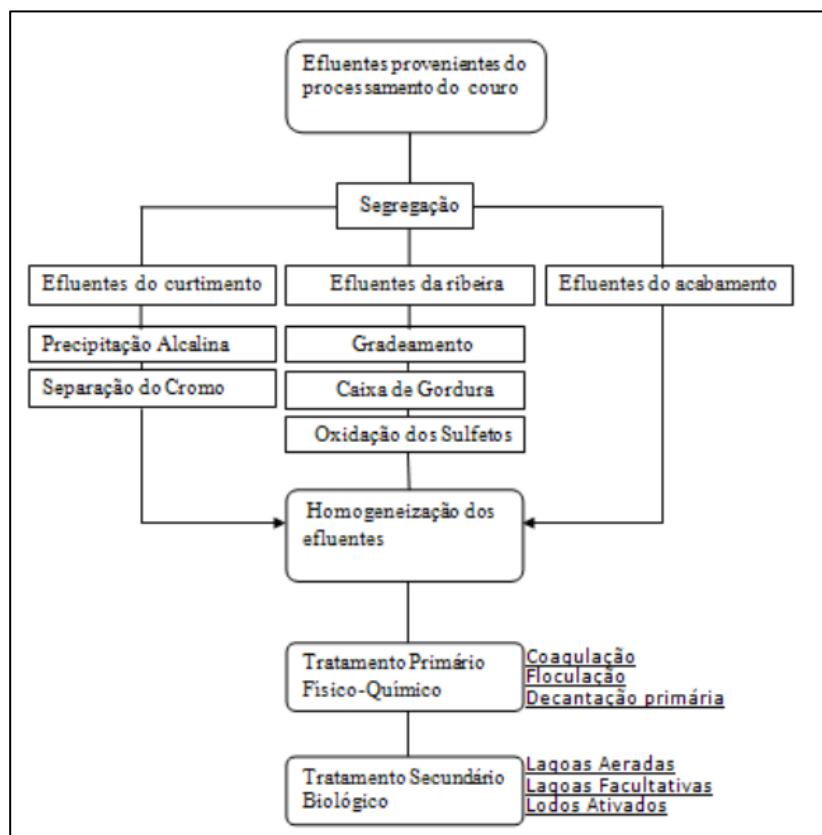


Figura 2.1: Tratamento de efluentes convencional em curtumes (Ananias e Pacca, 2009)

A Figura 2.1 apresenta o fluxograma do tratamento convencional de efluentes utilizado na maioria dos curtumes. Este tratamento consiste na separação dos efluentes por tipo, retirada do material sólido de maior tamanho e uma sequência de processos químicos e biológicos (Ananias e Pacca, 2009). Estes processos abrangem a maioria dos poluentes gerados, porém não são eficientes na remoção dos corantes utilizados na etapa de tingimento.

Apesar da eficiência dos processos convencionais de tratamento de efluentes de curtumes, vários processos alternativos têm sido estudados. Estas pesquisas vêm sendo realizados para a melhoria da eficiência dos tratamentos convencionais ou para tratamento específico de alguns poluentes, como o caso dos efluentes de tingimento. Dentre esses processos podemos citar:

- Eletrólise: oxidação eletroquímica de substâncias orgânicas (Magri, 2009).
- Fotocatálise: envolve a ativação de um semicondutor (geralmente TiO_2) por luz solar ou artificial (Lucilha *et al.*, 2009).
- Ozonização: processo baseado na geração do radical hidroxila altamente reativo, capaz de degradar substâncias orgânicas (dos Santos *et al.*, 2011).
- Adsorção: adesão de moléculas de um fluido em uma fase sólida (Gu *et al.* 2008).

2.2 Adsorção

Segundo Ciola (1981), a adsorção acontece quando duas superfícies imiscíveis são postas em contato, já que a concentração de uma substância numa fase é maior na interface do que no seu interior. Isso ocorre porque os átomos de qualquer superfície não possuem as forças de atração perpendiculares sobre o seu plano balanceadas, portanto, possuem certo grau de insaturação. Desta forma, as forças de atração devem ser balanceadas, fazendo com que as moléculas presentes na fase fluida sejam adsorvidas na fase sólida.

Além das condições de processo, o fenômeno de adsorção de corantes também depende das condições experimentais como pH, dosagem de adsorvente, concentração do corante em solução, tamanho da partícula do adsorvente, temperatura e estrutura química do corante e do adsorvente (Sanghi e Bhattacharya, 2002).

As maiores vantagens dos processos de adsorção para o tratamento de efluentes contaminados por corantes estão em seu baixo investimento inicial, simplicidade de projeto e operação, não toxicidade, menor uso de energia e eficiência superior com relação aos processos convencionais (Noroozi *et al.*, 2007). Entretanto, por ser considerado um fenômeno complexo, para o correto dimensionamento e compreensão de um sistema de adsorção, estudos devem ser realizados a fim de determinar os parâmetros de capacidade, velocidade, natureza e mecanismos da adsorção (Kavitha *et al.*, 2008).

Os adsorventes utilizados são o carvão ativado, produzido através de materiais orgânicos como madeira, turfa e ossos, a sílica gel, que é uma matriz de dióxido de silício hidratada, e a alumina, que é um precipitado de óxidos e hidróxidos de alumínio (Sanghi e Bhattacharya, 2002).

Porém, o custo do adsorvente é um importante parâmetro na implantação de sistemas de tratamento de efluentes por adsorção. Com isso, diversos estudos têm

buscado adsorventes alternativos entre resíduos e subprodutos da indústria para remoção de corantes de efluentes. A ideia é reaproveitar um material que seria descartado e adquiri-lo a um baixo custo ou até de graça. A Tabela 2.1 apresenta os resultados de capacidade de adsorção para alguns estudos nesta área.

Tabela 2.1: Capacidade de adsorção para adsorventes alternativos

<i>Adsorvente</i>	<i>Corante</i>	<i>Capacidade de adsorção (mg g⁻¹)</i>
¹ Cinzas de casca de arroz	Verde Brilhante	26
² Cinzas volantes	Cromo Ômega Vermelho	0,69
³ Serragem	Verde Malaquita	74,5
⁴ Lodo granular	Amarelo Ácido 17	50
⁵ Quitossana	FD&C Vermelho 40	314,3

Fonte: ¹Mane *et al.*, 2007; ²Ho e McKay, 1999; ³Garg *et al.*, 2003; ⁴Gao *et al.*, 2010; ⁵Piccin *et al.*, 2011.

Dependendo da força de adsorção, isto é, da força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente, podem-se diferenciar dois tipos principais de adsorção: adsorção física e adsorção química.

Segundo Cooney (1998), a adsorção física envolve forças relativamente fracas (Van der Waals), portanto é reversível, possibilitando a dessorção. Além disso, ela ocorre em baixas temperaturas e não ocorre em sítios específicos, ou seja, o adsorbato é capaz de cobrir praticamente toda a área do adsorvente. Para Ciola (1981), nenhuma ligação química é quebrada ou feita e a natureza do adsorbato é inalterada.

Já a adsorção química, também chamada de quimissorção, tem grandes energias de ativação, envolve ligações químicas e, em muitos casos, irreversíveis, possui um alto calor de adsorção e ocorre apenas em sítios específicos na superfície do adsorvente (Cooney, 1998). Diferente da adsorção física, o adsorbato sofre uma mudança química e é geralmente dissociado em fragmentos diferentes para ligar-se ao adsorvente (Ciola, 1981).

2.3 Projeto de sistemas de adsorção

Entre os principais sistemas de adsorção tem-se o sistema de batelada agitada, o contínuo agitado e a coluna de leito fixo, de acordo com Cooney (1999).

Sistemas em batelada agitada são simples e baratos. O adsorvente é adicionado à água a ser tratada em um tanque agitado e, após um tempo de contato adequado com agitação constante, permite-se que o adsorvente sedimente.

O sistema contínuo agitado segue a mesma ideia da batelada agitada, mas neste caso um tanque de decantação separado é usado para a sedimentação do adsorvente, de modo que a operação da planta de tratamento possa ser contínua.

Em colunas de leito fixo o processo é realizado através da alimentação da água de forma contínua para a coluna que contem um leito de adsorvente. Este adsorvente vai se esgotando gradualmente com a passagem do fluido e, quando a concentração de saída atinge certa concentração predeterminada, a unidade é desligada e o adsorvente é trocado.

2.4 Cinéticas de adsorção

Duas informações são essenciais para saber se o material adsorvente é eficiente, sendo a primeira a quantidade de material que pode ser adsorvido e a segunda, a velocidade em que as reações acontecem (Crini e Badot, 2008). Os estudos capazes de fornecer estas informações são as cinéticas de adsorção.

As cinéticas de adsorção são de fundamental importância para projeto e otimização dos processos de adsorção. A partir dela é possível obter dados relativos à velocidade de adsorção e a eficiência dos processos (Annadurai *et al.*, 2008). Desta forma, utilizam-se expressões empíricas que concordem com os dados experimentais. Estes modelos devem não só apresentar um bom ajuste aos dados experimentais, mas também oferecer perspectivas sobre os mecanismos de adsorção (Lazaridiz *et al.*, 2003). Dentre estes, os mais utilizados são apresentados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Modelos cinéticos de adsorção

<i>Modelo Cinético</i>	<i>Equação</i>
Pseudo-primeira Ordem	$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t))$
Pseudo-segunda Ordem	$q_t = \frac{t}{\left(1/k_2 q_2^2\right) + (t/q_2)}$
Elovich	$q_t = \frac{1}{a} \ln(1 + abt)$
Weber Morris	$q_t = k_p t^{0,5} + C$

Fonte: Qiu *et al.*, 2009; Annadurai *et al.*, 2008.

Nestas equações k_1 (min^{-1}) e k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) são, respectivamente, a constantes cinética de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, q_1 e q_2 são as capacidades de adsorção destes modelos (mg g^{-1}), “a” é a velocidade inicial resultante de $(dq/dt)=a$ com $q_t=0$ ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$), “b” a constante de desorção do modelo de Elovich (g mg^{-1}), k_p é a constante cinética do modelo de Weber Morris ($\text{min}^{-0,5}$), C a constante linear do modelo (mg g^{-1}) e t é o tempo (min).

2.5 Adsorção aplicada ao tratamento de efluentes em curtumes

No caso de efluentes de curtumes, o processo de adsorção tem sido estudado para a remoção de cromo e corantes provenientes das etapas de curtimento e tingimento. Alguns estudos realizados com processos de adsorção no tratamento de efluentes da indústria do couro estão apresentados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Capacidade de adsorção de poluentes por vários adsorventes em processos de adsorção de efluentes em curtumes

<i>Adsorvente</i>	<i>Adsorbato</i>	<i>Capacidade de adsorção (mg g⁻¹)</i>
¹ Fibras de colágeno com Fe(III)	Amarelo Ácido 11	485,2
² Couro contendo cromo	Amarelo Ácido 11	980,4
	Vermelho Direto 31	1369,0
³ Quitossana	Preto Ácido1	1078,0
⁴ Turfa	Preto Ácido1	24,5
⁵ Bentonita modificada com AlOH ₃	Cr (III)	~120,0
⁶ Argila Bentonita	Cr (III)	49,8
⁷ Carvão Ativado	Cr (III)	333,3
⁸ Carvão Ativado	Cr (VI)	116,9
⁹ Carvão Ativado	Ácido Naftalênico Sulfônico	183,5
¹⁰ Bentonita	Polifenóis	1,5

Fonte: ¹Gu et al., 2008; ²Zhang e Shi, 2004; ³Cheng *et al.*, 2009; ⁴Sepúlveda *et al.*, 2004; ⁵Volzone e Garrido, 2008; ⁶Tahir e Naseem, 2007; ⁷Fahim *et al.*, 2006; ⁸Mohan *et al.*, 2005; ⁹Song *et al.*, 2006; ¹⁰Marsal *et al.*, 2009.

As etapas de processamento do couro produzem grandes quantidades de resíduos sólidos. Estima-se que no Brasil sejam gerados aproximadamente 100 mil toneladas por ano de resíduos da indústria do couro contendo cromo (Oliveira *et al.*, 2008). Segundo Gutterres (1996), antes de tratar da disposição final dos resíduos sólidos (incineração, aterro de resíduos sólidos industriais ou disposição no solo) é necessário avaliar a possibilidade de minimização das quantidades geradas. Isto pode ser feito através de modificações nos processos produtivos e, segregação, reciclagem e em seguida, aproveitamento do resíduo por outros segmentos industriais.

Uma das etapas responsáveis pela geração de resíduos sólidos é o rebaixamento. Esta etapa é realizada para a regulação da espessura do couro, obtendo-se assim um produto uniforme. Na máquina rebaixadeira, o couro é disposto pelo lado do carnal, sofrendo a ação de cilindros com navalhas em disposição helicoidal, regulando a espessura do couro. Desta forma, são geradas as raspas de couro, contendo cromo, visto que esta operação é realizada normalmente após o curtimento (Gutterres, 2009).

Estudos anteriores demonstram a possibilidade de reaproveitamento de resíduos de couro curtido ao cromo na adsorção de corantes, metais e outras substâncias presentes na água com bons resultados de remoção, chegando a capacidades de adsorção similares aos adsorventes convencionais (Piccin *et al.*, 2011; Zhang e Shi, 2004; Chabaane *et al.*, 2011; Tahiri *et al.*, 2003; Gammoun *et al.*, 2007). Além disso, os estudos apresentados para adsorção de corantes foram realizados utilizando soluções aquosas contendo corantes, sendo escassos os estudos de adsorção com efluentes reais da indústria.

3 Materiais e Métodos

Os procedimentos experimentais realizados neste trabalho foram realizados no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO) do Departamento de Engenharia Química (DEQUI).

3.1 Material

O resíduo de couro curtido ao cromo utilizado nos experimentos (Figura 3.1) foi obtido em um curtume local (Portão, RS) e é proveniente da etapa de rebaixamento para ajuste da espessura do couro *wet-blue* antes de iniciar o acabamento molhado, sendo gerado na forma de serragem ou farelo. A Tabela 3.1 apresenta a caracterização realizada nos resíduos de couro. As determinações analíticas de umidade e cinzas seguiram as normas ASTM, carbono total seguiu o método instrumental e o diâmetro médio de partícula foi determinado por peneiramento. O carbono total foi medido através de uma oxidação a 600°C em leito catalítico (catalisador de platina recobrimo pellets de alumina) e a detecção do CO₂ realizada por infravermelho não dispersivo.



Figura 3.1: Resíduo de couro curtido ao cromo utilizado nos experimentos

Tabela 3.1: Métodos utilizados na caracterização dos resíduos de couro

<i>Método</i>	<i>Procedimento</i>	<i>Referência/Equipamento</i>
Umidade	Gravimétrico	ASTM D3790-79
Cinzas	Gravimétrico	ASTM D2617-06
Carbono Total	Instrumental	Shimadzu, SSM-5000A
Diâmetro	Peneiramento	-

O resíduo de couro foi seco em estufa a 60°C e vácuo de -68 kPa durante 48h. Após seco, os resíduos foram moídos em moinho de facas e separados por peneiras em partículas entre 7 e 14 mesh.

O corante utilizado foi fornecido pela Divisão de Couros da Empresa Lanxess. Este corante foi o Vermelho Ácido n° 357, de nome comercial Baygenal Vermelho GT, um

corante diazo-dissulfonado cromo complexado de fórmula molecular $C_{32}H_{20}CrN_{10}O_{14}S_2 \cdot 3Na$, caráter aniônico, peso molecular $956,7 \text{ mg g}^{-1}$ e número CAS 57674-14-3. A representação de sua molécula pode ser vista na Figura 3.2.

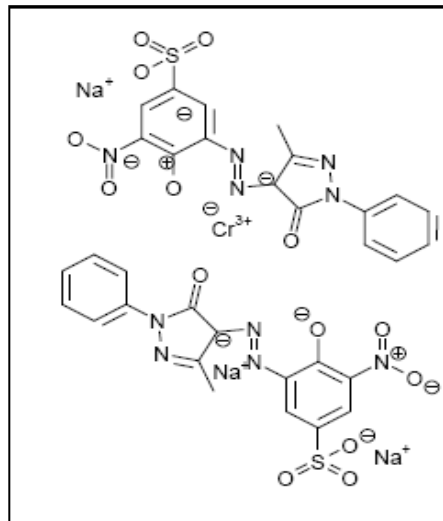


Figura 3.2: Representação da molécula do corante Vermelho nº357

3.2 Águas Residuárias

Para obter efluentes líquidos com características similares ao que é gerado na operação de acabamento molhado de couro na indústria, esta etapa foi reproduzida em escala laboratorial. Para isso, um couro *wet-blue* curtido ao cromo foi submetido a uma formulação convencional de acabamento molhado com tingimento. O fluxograma do processo é apresentado na Figura 3.2.

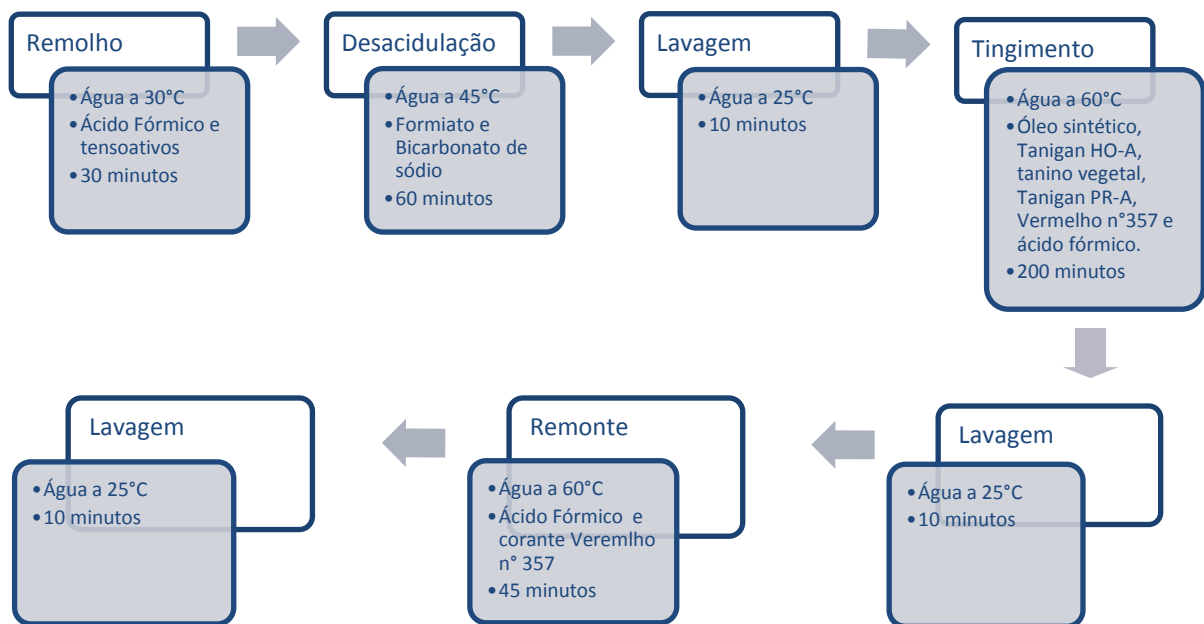


Figura 3.3: Etapas da formulação de acabamento molhado utilizada na geração das águas residuárias

Os efluentes gerados em cada etapa foram coletados e misturados a fim de gerar uma amostra composta. Esta amostra foi analisada quanto a sua concentração de corante e armazenada em geladeira para posterior uso nos ensaios.

3.3 Cinéticas de adsorção

As cinéticas de adsorção foram realizadas em batelada utilizando uma massa conhecida de adsorvente. Para o controle do pH foi adicionado 10 mL de solução tampão de McIlvaine. A mistura foi deixada em contato por 10 minutos antes da adição da água residuária para que ocorresse o equilíbrio do pH. Após isso foi adicionado 50 mL de água residuária com concentração conhecida e o sistema foi levado a um agitador termostatizado (Cientec, CT-712RN), operando à temperatura e agitação constantes (150 RPM). Alíquotas foram retiradas ao longo do experimento em intervalos de tempos pré-estabelecidos (até 120 minutos). A capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) foi obtida realizando-se medidas a cada 24h, até que a variação nas medidas fossem inferiores a 5% em três medidas consecutivas (num intervalo de três dias).

As leituras de concentração de corante na fase líquida foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Visível (Varian, Cary 1-E) a $\lambda_{m\acute{a}x}$ 494 nm. Os valores obtidos foram utilizados para a determinação da capacidade de adsorção e plotados contra o tempo com a finalidade de se obter parâmetros cinéticos.

A capacidade de adsorção é um parâmetro utilizado na interpretação de todos os dados obtidos nas cinéticas de adsorção. É definida como a quantidade de adsorbato adsorvido por unidade de massa de adsorvente, ou seja, a quantidade de corante adsorvido por unidade de massa de couro, e é representada pela Equação 3.1.

$$q = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad \text{Eq. 3.1}$$

Sendo a concentração de corante, no início do experimento, representada por C_0 (mg L⁻¹), a concentração de corante num dado momento é representada por C_t (mg L⁻¹), a massa do resíduo de couro por m (g) e o volume total da solução por V (L).

3.4 Modelo Cinético

A análise das cinéticas de adsorção foi realizada usando o modelo cinético de Weber Morris, que é uma aproximação da Lei de Fick para curtos tempos de adsorção. Este modelo é descrito pela Equação 3.2, onde q_t é a capacidade de adsorção num dado tempo, q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio, k_p é a constante cinética, C é a constante linear do modelo e t é o tempo de experimento.

$$q_t = k_p t^{0,5} + C \quad \text{Eq. 3.2}$$

Por ser uma aproximação da Lei de Fick, a constante do modelo, k_p , é proporcional à difusividade do corante no interior da partícula de couro. A difusividade efetiva (D_{ef}) foi determinada de acordo com a Equação 3.3 (Annadurai *et al.*, 2008).

$$D_{ef} = \frac{k_p^2 \pi (D_p/6)^2}{4} \quad \text{Eq. 3.3}$$

Sendo D_p o diâmetro médio de partícula do adsorvente.

3.5 Delineamento Experimental

Os experimentos de adsorção foram realizados de acordo com as técnicas de planejamento experimental (Box *et al.*, 1978). Como é apresentado na Figura 3.3, as variáveis de interesse foram a Temperatura, a Massa e o pH (fatores). E para ter um entendimento completo do sistema, precisou-se estudar o efeito dessas variáveis em diversas respostas, sendo elas a capacidade de adsorção aos 120 minutos (q_t), a remoção de corante da água residuária aos 120 minutos (R), a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) e a difusividade efetiva do corante (D_{ef}).

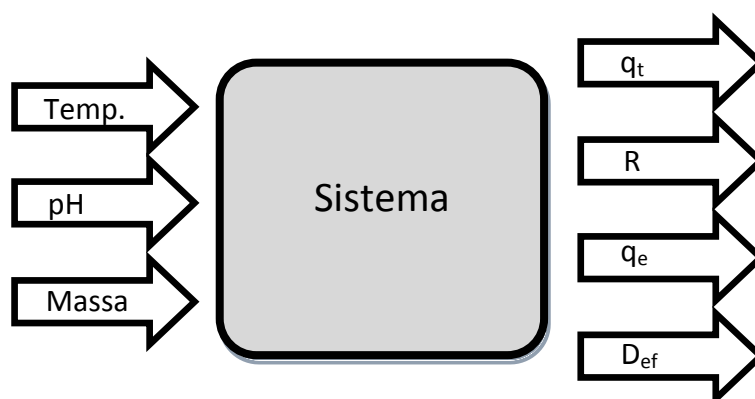


Figura 3.4: Sistema representado por uma função ligando os fatores às respostas

Para que o estudo dos efeitos dos fatores sobre as respostas fosse feito de forma coerente e organizada, de forma a gerar os melhores resultados possíveis, foi feito um delineamento experimental. Os níveis utilizados para os fatores e seus valores codificados podem ser vistos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: reais e codificados utilizados no delineamento experimental

<i>Experimento</i>	<i>Nível Inferior</i>	<i>Nível Superior</i>	<i>Nível Inferior Codif.</i>	<i>Nível Superior Codif.</i>
Temperatura (°C)	15	35	-1	+1
pH	3	8	-1	+1
Massa (g)	0,125	0,375	-1	+1

Utilizando estes fatores e seus respectivos níveis inferiores e superiores foi gerado um planejamento experimental fatorial completo com dois níveis e três fatores (2^3). Este planejamento é apresentado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Matriz do planejamento fatorial completo 2^3

<i>Experimento</i>	<i>Massa</i>	<i>pH</i>	<i>Temperatura</i>
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	+1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	-1	+1

Um planejamento 2^k é muito útil para um primeiro entendimento de como as variáveis estudadas afetam o sistema, sua real importância e a região onde são apresentados os melhores resultados. O modelo estatístico gerado a partir do planejamento 2^3 é apresentado pela Equação 3.4.

$$y_{mod} = B_0 + \sum_{i=1}^n B_i * X_i + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^m B_{ij} * X_i * X_j + \varepsilon \quad \text{Eq. 3.4}$$

Sendo, y_{mod} o valor predito pelo modelo, X os fatores de estudo, B_0 a média dos valores observados, B_i os coeficientes dos efeitos principais, B_{ij} os coeficientes de regressão dos efeitos de interação e ε o erro. Quando não significativos, os efeitos de interação foram retirados da análise, para assim estabelecer regiões de melhor condição experimental em função das variáveis principais.

Para a otimização dos resultados é necessário realizar um planejamento de experimentos que permita a obtenção de superfícies de respostas e um modelo estatístico capaz de apresentar pontos de máximo. Os planejamentos utilizados para a otimização dos resultados através das superfícies de respostas são os fatoriais 3^k e delineamento composto central rotacional (DCCR) (Neto *et al.*, 2010). A partir da análise dos dados do planejamento 2^k , foi proposto um novo planejamento para otimização levando em consideração as variáveis significativas e as regiões de melhores respostas. Este planejamento é apresentado na seção de Resultados e Discussão, após a análise do primeiro planejamento.

4 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização dos Resíduos de Couro e das Águas Residuárias

Os resultados para a caracterização do farelo de couro curtido ao cromo são apresentados na Tabela 4.1 em termos de matéria volátil, cinzas e carbono total para o resíduo úmido e umidade e diâmetro de partícula para o resíduo seco, pronto para ser utilizado nos experimentos de adsorção.

Tabela 4.1: Caracterização dos resíduos de couro

<i>Característica</i>	<i>Couro curtido ao Cromo</i>
<i>Material Original</i>	
Matéria volátil (%)	52,5±0,8
Cinzas (% b.s.)	4,7 ±0,4
Carbono Total (% b.s.)	37,1±2,4
<i>Material Sorvente (após a secagem)</i>	
Matéria volátil (%)	7,8±0,8
Diâmetro médio (mm)	1,95

Já para as águas residuárias, a caracterização foi feita avaliando a concentração média de corante nos efluentes provenientes da reprodução em escala laboratorial da etapa de acabamento molhado do couro. Os resultados obtidos mostraram uma concentração média de corante de 762,3 mg g⁻¹.

4.2 Ensaios de Adsorção

Foram avaliadas as cinéticas de adsorção de corantes das águas residuárias pelos resíduos de couro para todos os experimentos do planejamento 2³. O comportamento das cinéticas obtidas é apresentado na Figura 4.1.

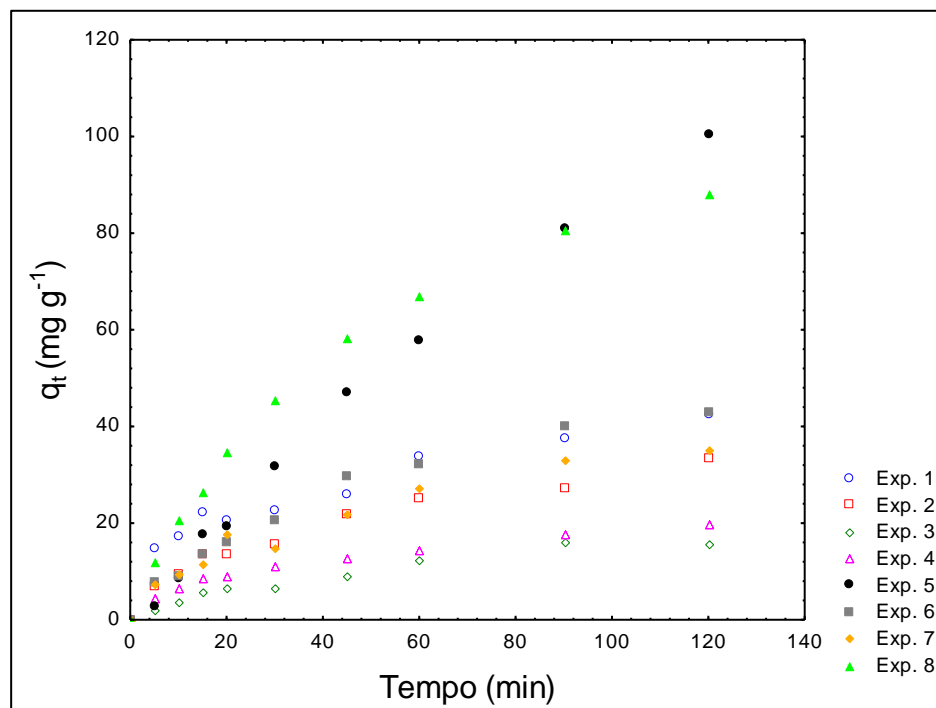


Figura 4.1: Cinéticas de adsorção de corantes de efluente de tingimento por resíduos de couro

A Figura 4.2 apresenta o modelo de Weber Morris (Annadurai *et al.*, 2008) para as cinéticas de adsorção estudadas.

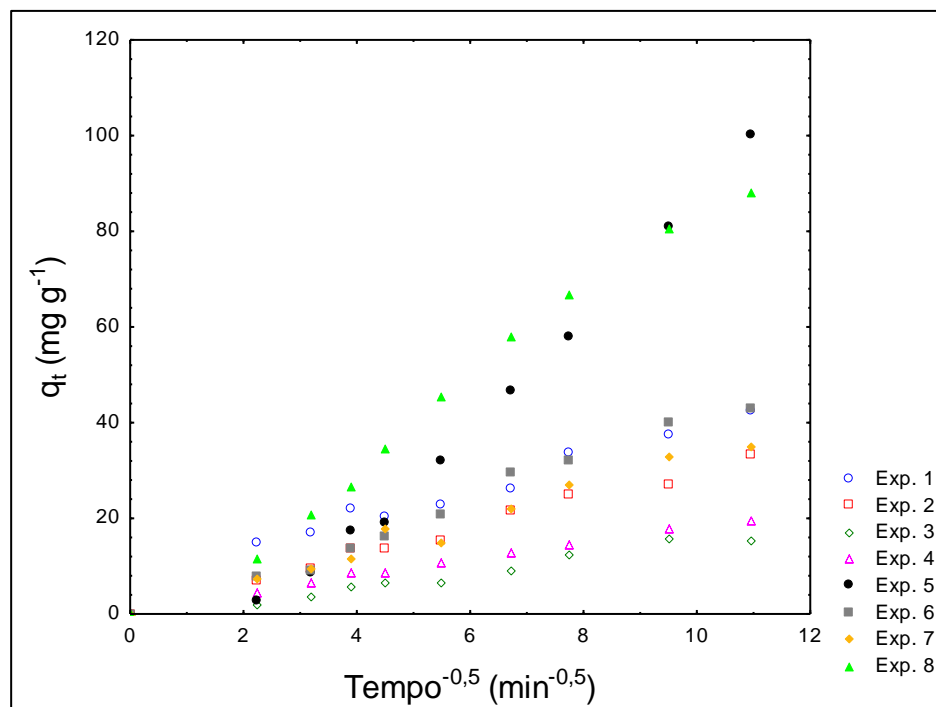


Figura 4.2: Modelo cinético de Weber Morris para a adsorção de efluente de tingimento por resíduos de couro

Na Figura 4.2, verifica-se que os modelos cinéticos podem ser representados por uma única reta. Esse comportamento sugere que a difusão do corante no interior da partícula de couro controla o processo de adsorção (Kumar *et al.*, 2010). Resultados

semelhantes foram observados para a adsorção de Ni (II) por biomassa fúngica (Shroff e Vaydia, 2011) e para a adsorção de Cu (II) por quitosana (Wu *et al.*, 2001). A Tabela 4.2 apresenta os resultados obtidos a partir do mesmo modelo para a constante cinética (k_p), a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) e o coeficiente de determinação (R^2).

Tabela 4.2: Dados obtidos a partir do modelo de Weber Morris

<i>Experimento</i>	k_p ($\text{min}^{-0,5}$)	q_e (mg g^{-1})	R^2
1	0,017	249,4	0,849
2	0,024	125,4	0,987
3	0,029	51,3	0,957
4	0,036	52,0	0,987
5	0,032	234,5	0,880
6	0,063	63,4	0,982
7	0,069	48,2	0,976
8	0,074	111,2	0,983

Os resultados obtidos para o Coeficiente de Determinação (R^2) foram responsáveis por verificar a acuracidade do modelo cinético com relação aos dados experimentais. Com eles pode-se ver que, de uma forma geral, o modelo correlaciona bem os dados experimentais por apresentar valores de R^2 próximos da unidade.

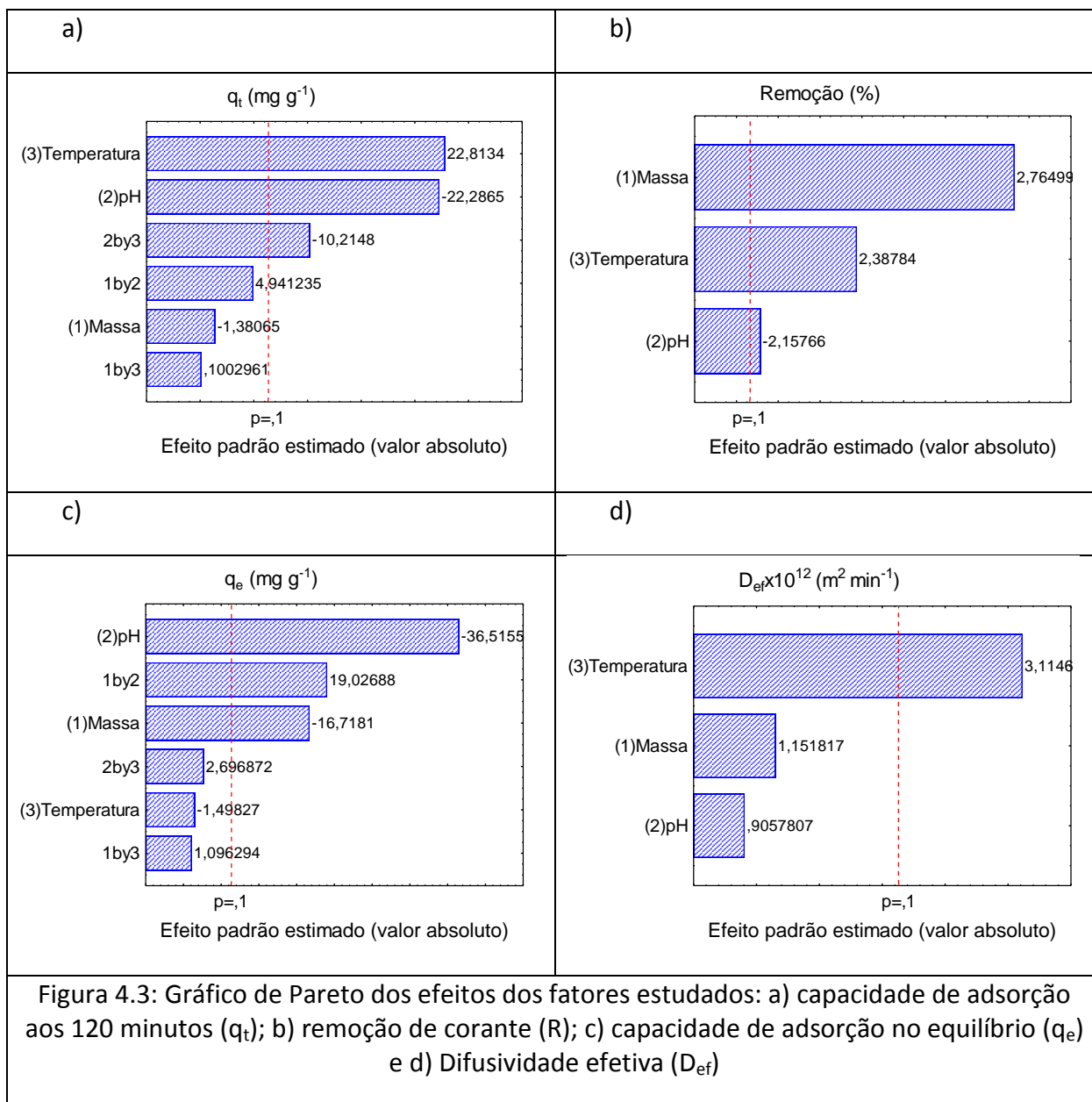
A Tabela 4.3 apresenta os valores observados para as respostas estudadas, sendo elas a capacidade de adsorção nos 120 minutos (q_t), remoção nos 120 minutos de experimento (R), capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e), e difusividade efetiva (D_{ef}).

Tabela 4.3: Valores observados para as respostas estudadas no planejamento experimental 2^3

<i>Experimento</i>	q_t (mg g^{-1})	R (%)	q_e (mg g^{-1})	$D_{ef} \cdot 10^{12}$ ($\text{m}^2 \text{min}^{-1}$)
1	42,8	11,1	249,4	23,4
2	33,6	26,7	125,4	49,9
3	15,6	4,1	51,3	69,0
4	19,7	15,5	52,0	111,0
5	100,5	26,4	234,5	87,1
6	43,0	33,1	63,4	334,2
7	35,1	8,9	48,2	393,2
8	88,2	76,1	111,2	452,3

Os dados foram analisados em relação aos efeitos lineares e efeitos de interação para todas as respostas através da análise de variância dos resultados.

A Figura 4.3 apresenta o gráfico de Pareto dos efeitos padronizados. Este diagrama apresenta de forma rápida e clara os efeitos que são estatisticamente importantes, sendo eles os que tiverem o retângulo à esquerda da linha divisória ($p=0,1$). Isso quer dizer que esses efeitos serão significativos a um nível de confiança de 90%.



O pH teve efeito negativo nas respostas capacidade de adsorção nos 120 minutos e na remoção de corante. Isso acontece porque a redução do pH causa a protonação dos grupamentos amina do couro para a forma NH_3^+ . Como o corante estudado tem caráter aniônico, o mesmo é atraído para a superfície do couro, causando a adsorção. Por esse motivo, a redução do pH causa um aumento em q_t , q_e e R (Piccin *et al.*, 2011; Fathima *et al.*, 2009; Zhang e Shi, 2004).

No caso da temperatura o seu efeito é positivo para as respostas capacidade de adsorção aos 120 minutos, remoção de corante, e difusividade efetiva. De acordo com a Literatura (Coney, 1999) o aumento da temperatura causa um aumento da energia do sistema, facilitando assim a movimentação das moléculas, e com isso a difusão. Desta forma, observa-se um efeito positivo na difusividade com o aumento da temperatura. Como a capacidade de adsorção e a remoção são variáveis que dependem da velocidade da transferência de corante da fase líquida para fase sólida, o aumento da difusividade provoca um aumento da massa adsorvida até os 120 min, e por consequência, aumento de q_t e R.

A massa de adsorvente é significativa para a remoção de corante de forma positiva e para a capacidade de adsorção no equilíbrio de forma negativa. Quanto maior a massa de adsorvente no sistema, maior será o número de sítios ativos para a adsorção. Com isso aumenta a remoção de corante e entende-se seu efeito positivo na remoção. Entretanto, para a capacidade de adsorção no equilíbrio, tem-se o efeito contrário. Isso ocorre, pois com o aumento do número de sítios disponíveis para a adsorção ocorre uma redução da concentração de corante na fase líquida, e com isso, uma redução da força motriz que causa a transferência de massa entre as fases (Piccin *et al.*, 2011).

A Tabela 4.4 apresenta os coeficientes de regressão e teste de hipótese para a nulidade dos parâmetros dos modelos estatístico gerados para as quatro variáveis dependentes estudadas, apresentado na Equação 3.4. Os valores representados com asteriscos são aqueles que foram significativos para o modelo estatístico.

Tabela 4.4: Coeficientes de regressão do modelo estatístico gerado

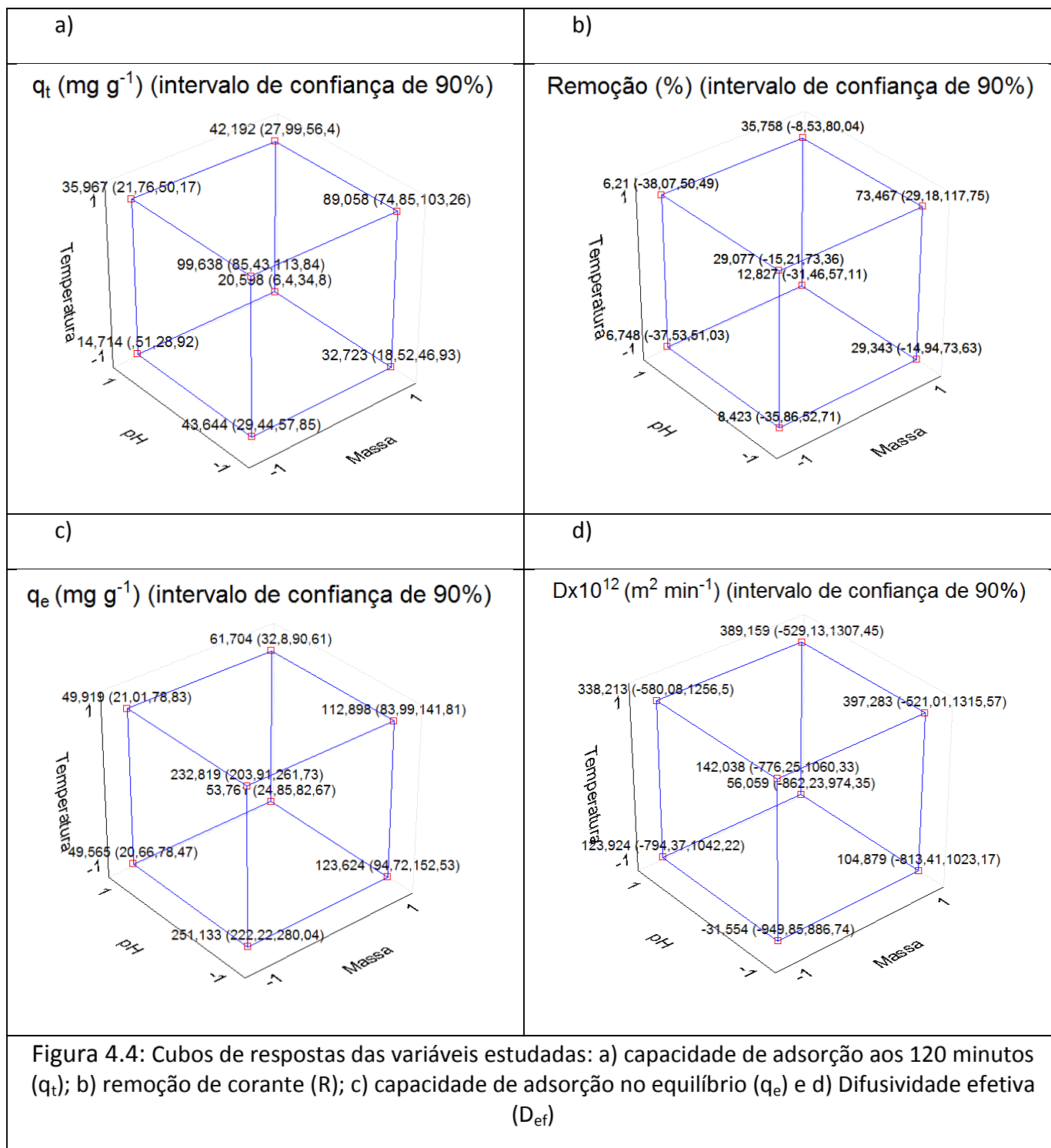
Fator	q_t	Remoção	q_e	$D_{ef} \cdot 10^{12}$
Média (B_0)	47,32**	25,23*	116,93*	190,0***
(1) Massa (B_1)	-1,17	12,62**	-28,93**	46,8
(2) pH (B_2)	-18,95**	-9,84***	-63,19**	36,8
(3) Temperatura (B_3)	19,40**	10,90***	-2,59	126,7**
(1)·(2) (B_{12})	4,20****	ND	32,93**	ND
(1)·(3) (B_{13})	0,08	ND	1,90	ND
(2)·(3) (B_{23})	-8,68***	ND	4,67	ND
R^2	0,999	0,818	0,999	0,748

ND- Não determinado, pois nenhuma interação foi significativa; * = $p < 0,01$;

= $p < 0,05$; *= $p < 0,10$; ****= $p < 0,15$

Os efeitos calculados num fatorial 2^3 também podem ser interpretados como contrastes geométricos. No caso de três fatores a figura geométrica é representada por um cubo, sendo que cada um dos oito ensaios da matriz de planejamento corresponde a um vértice do cubo. Os efeitos principais são contrastes entre fases opostas do cubo e as

interações são contrastes entre planos diagonais (Neto *et al.*, 2010). A Figura 4.4 apresenta os cubos de resposta para das variáveis estudadas.



Na Figura 4.4 (a) é apresentado o cubo de resposta para a capacidade de adsorção (q_t), onde se observa que a melhor resposta é representada pelo valor de $99,6 \text{ mg g}^{-1}$, quando é usado o maior nível de temperatura, menor nível de pH e menor nível de massa de adsorvente. Segundo o gráfico de Pareto dos efeitos sobre esta resposta, a temperatura tem efeito positivo e o pH negativo, justificando o ponto onde se encontrou

a melhor resposta no cubo. Outro fato importante visto neste gráfico dos efeitos foi que a massa não foi significativa, o que pode ser visto no cubo de resposta, já que mudando só o parâmetro massa na melhor resposta, do menor para o maior nível, tem-se uma diminuição de somente $10,6 \text{ mg g}^{-1}$ na capacidade de adsorção. Já quando isso é feito em um parâmetro significativo como a temperatura, a diminuição na resposta passa para 56 mg g^{-1} .

No caso da remoção (R), na Figura 4.4 (b), a melhor resposta é de 73,5% no ponto de maior massa, maior temperatura e menor pH, confirmando as informações já apresentadas pelo gráfico dos efeitos. Além disso, pode ser confirmado que esses três parâmetros foram significativos, tendo em vista que o valor da melhor resposta é muito maior que todas as outras, sendo a menor diferença de 37,7 unidades.

Para o caso da capacidade de adsorção de equilíbrio (q_e), na Figura 4.4 (c), a melhor resposta se encontra no ponto de menor pH, menor massa e menor temperatura, com um valor de $251,1 \text{ mg g}^{-1}$. Isso também pode ser confirmado no gráfico dos efeitos, que mostra que o pH e a massa são significativos e diminuem a resposta. Também se pode ver que a temperatura não foi significativa já que sua mudança para o maior nível causa uma pequena diminuição de $18,3 \text{ mg g}^{-1}$, enquanto que o aumento do pH causa uma diminuição de $201,6 \text{ mg g}^{-1}$ na capacidade de adsorção no equilíbrio.

A difusividade efetiva (D_{ef}), na Figura 4.4 (d), tem sua melhor resposta no vértice de maior temperatura, maior massa e menor pH, representado pelo valor de $397,3 \text{ m}^2 \text{ min}^{-1}$. Neste caso o gráfico dos efeitos mostra que apenas a temperatura é significativa, e isso acontece de forma positiva. O cubo de respostas concorda com estas informações, já que a diminuição da temperatura para seu nível menor causa uma queda na difusividade de $292,4 \text{ m}^2 \text{ min}^{-1}$.

Após a avaliação dos dados no planejamento 2^3 partiu-se para um planejamento fatorial completo 3^2 , restringindo os fatores a serem estudados e/ou reduzindo a amplitude entre os níveis inferiores e superiores. Este planejamento também permite avaliar o efeito quadrático de uma variável, ou seja, se existe curvatura entre o nível superior e inferior, obtendo-se regiões de máximo ou mínimo. Neste planejamento fixou-se a massa em seu nível superior ($0,357\text{g}$) por apresentar maiores remoções de corante e reduziu-se o nível superior do pH para 4,0, já que o menor pH obteve as melhores respostas. Além disso, manteve-se a temperatura como estudado no planejamento anterior e inseriu-se a temperatura de 25°C como ponto central, sendo esta a faixa de temperaturas observada em estações de tratamento de efluentes. A Tabela 4.5 apresenta a matriz do planejamento utilizada.

Tabela 4.5: Matriz do planejamento fatorial completo 3^2

Experimento	Temperatura	pH
1	15 (-1)	3,0 (-1)
2	35 (+1)	3,0 (-1)
3	15 (-1)	4,0 (+1)
4	35 (+1)	4,0 (+1)
5	15 (-1)	3,5 (0)
6	35 (+1)	3,5 (0)
7	25 (0)	3,0 (-1)
8	25 (0)	4,0 (+1)
9	25 (0)	3,5 (0)

Foram avaliadas as cinéticas de adsorção das águas residuárias pelos resíduos de couro para todos os experimentos do planejamento 2^3 . O comportamento das cinéticas obtidas é apresentado na Figura 4.5.

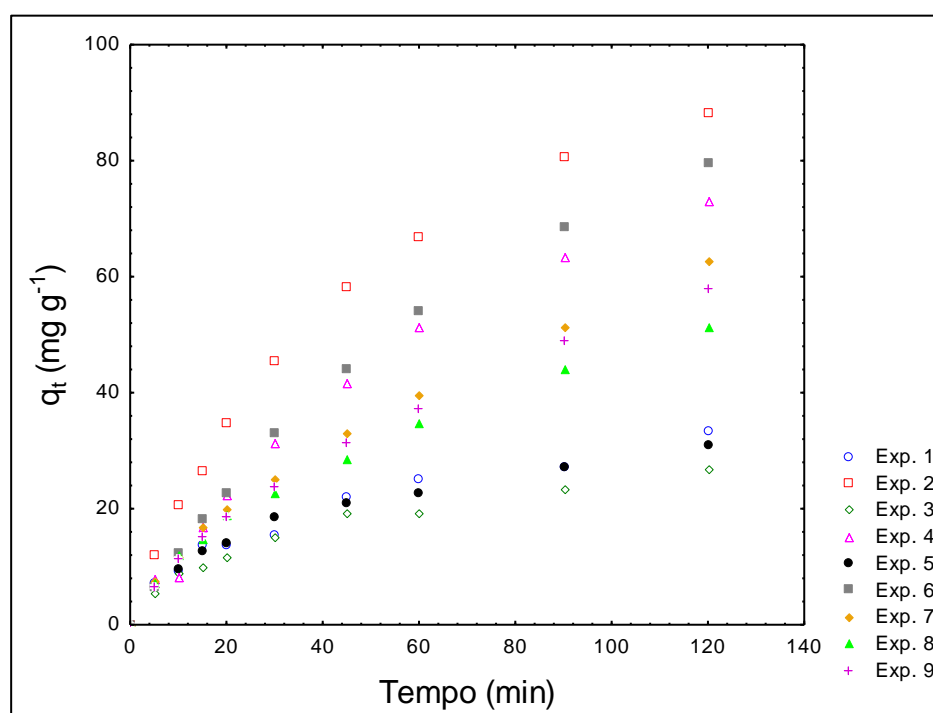


Figura 4.5: Cinéticas de adsorção de efluente de tingimento por resíduos de couro

A Figura 4.6 apresenta o gráfico para o modelo de Weber Morris para as cinéticas de adsorção estudadas.

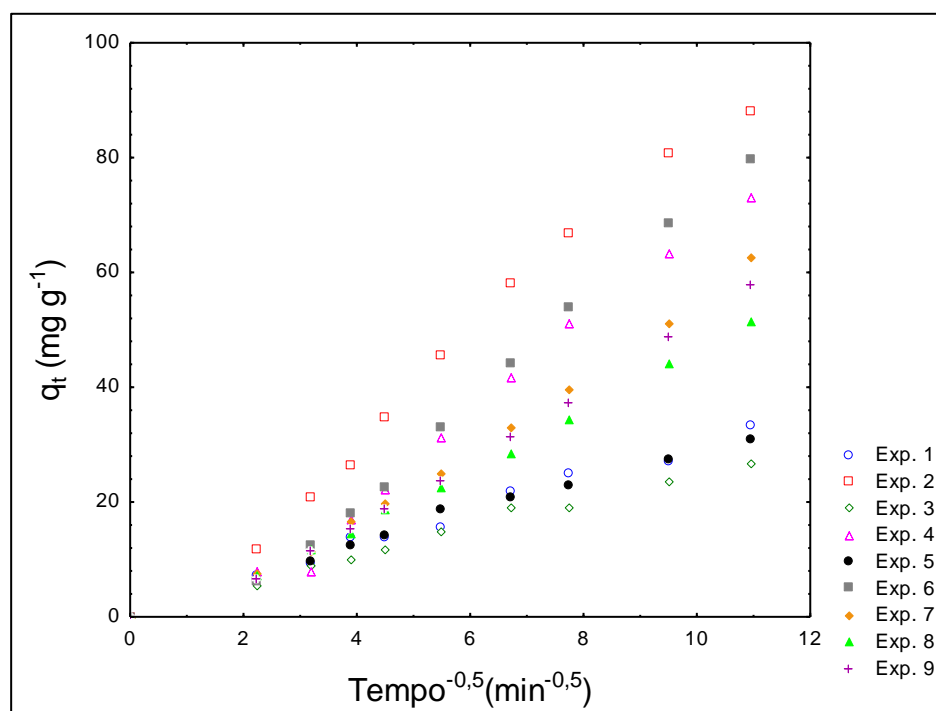


Figura 4.6: Modelo cinético de Weber Morris para a adsorção de efluente de tingimento por resíduos de couro

Neste caso os modelos cinéticos de Weber Morris podem ser representados por uma única reta, assim como no planejamento 2^3 , logo o processo de adsorção também é controlado pela difusão no interior da partícula. A Tabela 4.6 mostra os resultados obtidos a partir do mesmo modelo para a constante cinética (k_p), a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) e o coeficiente de determinação (R^2).

Tabela 4.6: Dados obtidos a partir do modelo de Weber Morris

Experimento	k_p ($\text{min}^{-0,5}$)	q_e (mg g^{-1})	R^2
1	0,024	125,4	0,987
2	0,074	111,2	0,983
3	0,022	115,0	0,987
4	0,056	111,4	0,945
5	0,025	120,8	0,985
6	0,055	121,0	0,948
7	0,042	124,2	0,969
8	0,039	115,5	0,985
9	0,040	122,7	0,969

Os dados obtidos de R^2 mostram que, de uma forma geral, o modelo correlaciona bem os dados experimentais por apresentar valores próximos à unidade.

A Tabela 4.7 apresenta os valores observados para as respostas estudadas no planejamento 3^2 .

Tabela 4.7: Valores observados para as respostas estudadas no planejamento experimental 3^2

<i>Experimento</i>	q_t ($mg\ g^{-1}$)	R (%)	q_e ($mg\ g^{-1}$)	$D_{ef} \cdot 10^{11}$ ($m^2\ min^{-1}$)
1	33,6	26,7	125,4	5,0
2	88,2	76,1	111,2	45,2
3	26,9	20,3	115,0	4,1
4	73,2	54,1	111,4	26,0
5	31,1	23,5	120,8	5,1
6	79,7	59,1	121,0	25,4
7	62,8	47,5	124,2	14,5
8	51,5	38,4	115,5	12,4
9	57,9	43,1	122,7	13,0

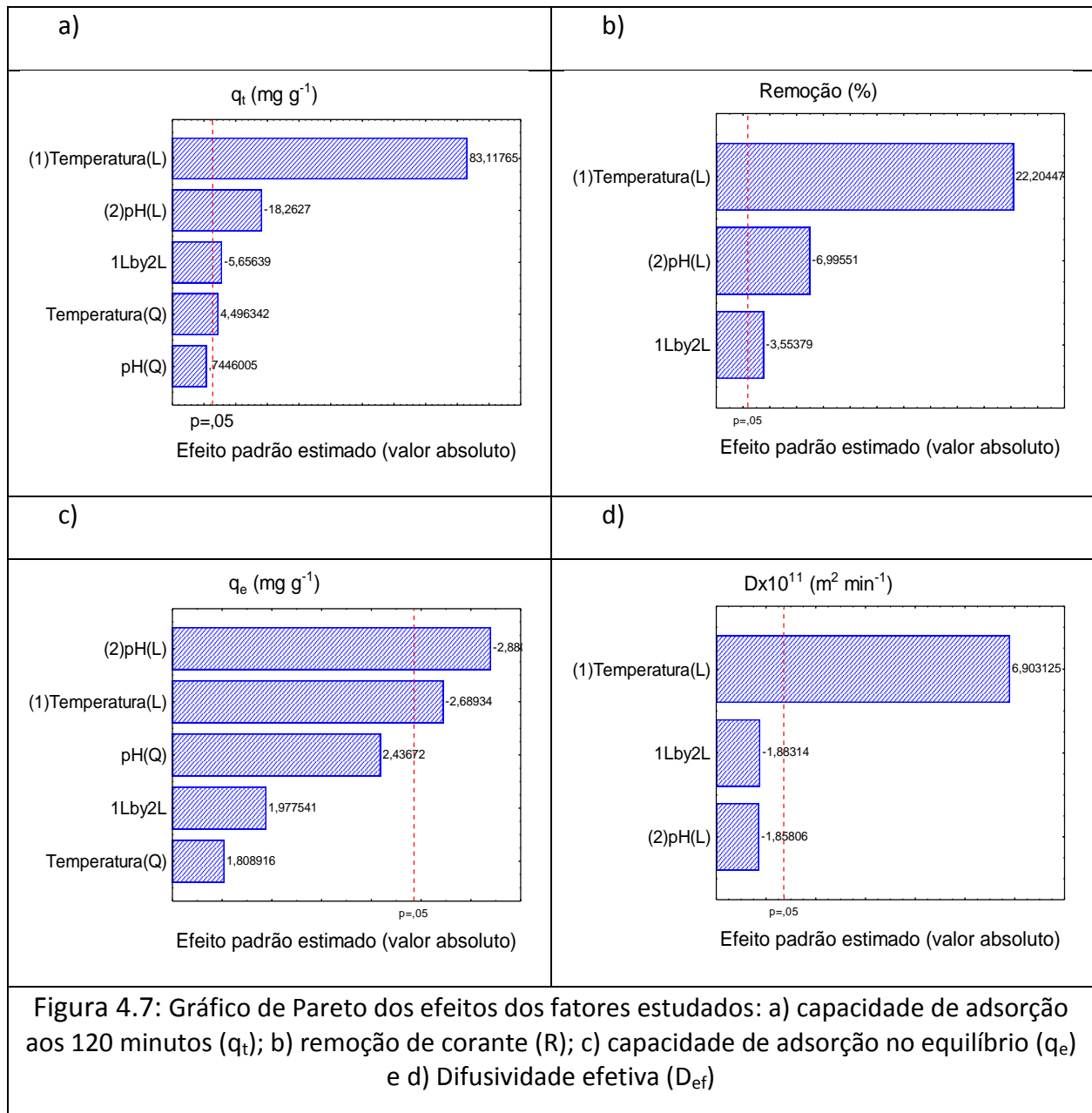
Os dados foram analisados em relação aos efeitos lineares e efeitos de interação para todas as respostas.

No planejamento 3^2 o modelo estatístico obtido é apresentado na Equação 4.1.

$$y_{mod} = B_0 + \sum_{i=1}^n B_i * X_i + \sum_{i,j=1}^m B_{ij} * X_i * X_j + \varepsilon \quad \text{Eq. 4.1}$$

Sendo, Y_{mod} o valor predito pelo modelo, X os fatores de estudo, B_0 a média dos valores observados, B_i os coeficientes dos efeitos principais e B_{ij} os coeficientes de regressão dos efeitos de interação e efeitos quadráticos das variáveis principais e ε o erro. Neste caso têm-se efeitos lineares e quadráticos para o modelo estatístico.

A Figura 4.7 apresenta o gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para cada uma das respostas estudadas (q_t , R , q_e e D_{ef}).



A Figura 4.7 mostra que o efeito do pH é significativo e negativo em relação a q_t , R, e q_e . Isso acontece porque, assim como no planejamento anterior, a diminuição do pH modifica a superfície do couro de maneira a atrair mais o corante pra si.

Já a temperatura teve um efeito positivo nas respostas q_t , R e D_{ef} , e negativo para q_e . Isso porque um aumento na temperatura aumenta a energia do sistema e a movimentação das moléculas de corante, aumentando sua difusividade efetiva. Esse aumento na difusividade, para curtos tempos de adsorção, aumenta a capacidade de adsorção e a remoção a curtos tempos, mesmo que a capacidade de adsorção no equilíbrio não seja favorecida.

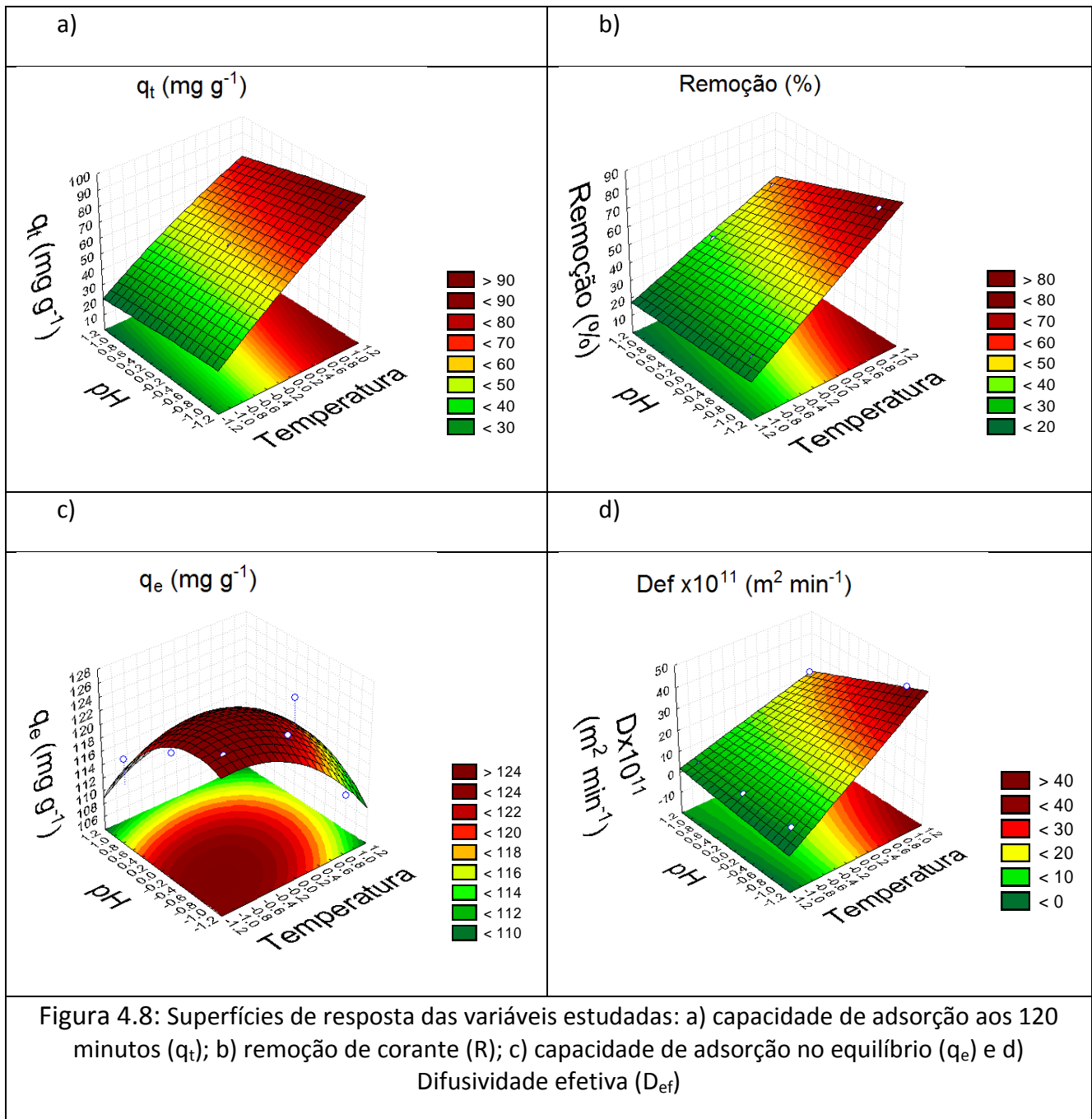
A Tabela 4.8 apresenta os coeficientes de regressão dos modelos estatísticos gerados (Equação 4.1) para as quatro variáveis dependentes estudadas.

Tabela 4.8: Coeficientes de regressão do modelo estatístico gerado

<i>Fator</i>	q_t	R	q_e	$D_{ef} \cdot 10^{11}$
Média(B_0)	57,76**	43,18**	123,21**	16,08**
(1) Temperatura(B_1)	24,93**	19,83**	-2,93**	13,74**
Temperatura(B_{11})	-2,08**	ND	-3,03****	ND
(2) pH(B_2)	-5,48**	-6,25**	-3,14**	-3,70****
pH(B_{22})	-0,34	ND	-4,09***	ND
(1)·(2)(B_{12})	-2,08**	-3,89**	2,64****	-4,59****
R^2	0,999	0,988	0,864	0,951

ND- Não determinado, pois nenhuma interação foi significativa; * = $p < 0,01$; **= $p < 0,05$; ***= $p < 0,10$; ****= $p < 0,15$

A partir dos modelos gerados pela Equação 4.1 e seus respectivos coeficientes de regressão apresentados na Tabela 4.8, foram geradas superfícies de respostas, para verificar as regiões das melhores condições experimentais. A Figura 4.8 apresenta as superfícies de respostas para as variáveis estudadas



Para as variáveis q_t , R e D_{ef} observa-se que a melhor região foi em pH baixo e temperaturas altas, confirmando as informações apresentadas no gráfico dos efeitos (Figura 4.7). A grande inclinação da superfície entre os pontos de maior e menor temperatura mostram que esta é significativa para os três casos. O pH também é significativo para as respostas q_t e R, o que pode ser comprovado na Figura 4.8 (d), já que entre os pontos de menor e maior pH a superfície acompanha o eixo do pH. Entretanto, para o caso da capacidade de adsorção no equilíbrio, a melhor resposta foi observada em uma faixa de pH próxima a 3,2 e temperatura por volta de 20°C. A inclinação para a temperatura e para o pH, além da concavidade vista no gráfico, confirmam que a temperatura e o pH são significativos. A análise desses dados é fundamental para a melhor operação de sistemas de adsorção.

A melhor resposta observada para q_e foi de aproximadamente 130 mg g^{-1} no ponto ótimo de adsorção. Tahiri *et al.* (2003) estudaram a adsorção de soluções aquosas de dois corantes aniônicos em resíduos de couro e obtiveram capacidades de adsorção máximas de 625 mg g^{-1} para o corante VK2RL e 400 mg g^{-1} para o corante JK2R. Esses valores foram obtidos em pH baixo de 2,5 e temperatura de 25°C . Zhang e Shi (2004) também estudaram a adsorção de soluções aquosas de corantes em resíduos de couro. O corante Amarelo Ácido 11 obteve uma capacidade de adsorção máxima de $980,4 \text{ mg g}^{-1}$, e o corante Vermelho Direto 31 uma capacidade de adsorção máxima de 1369 mg g^{-1} , sendo estes experimentos feitos a 20°C e pH 3. Levando em consideração que estes experimentos usaram o mesmo adsorvente e condições de operação muito parecidas às condições estudadas neste trabalho, fica claro que a capacidade de adsorção varia muito com o tipo de corante.

Piccin *et al.* (2011) também estudaram a adsorção do corante Vermelho n° 357 em resíduos de couro curtido ao cromo. Neste estudo, nas condições de pH 2,5 e temperatura de 25°C , o corante obteve uma capacidade de adsorção máxima de aproximadamente 400 mg g^{-1} , valor superior ao obtido neste trabalho possivelmente por se tratar de uma solução aquosa.

Os valores observados para a difusividade efetiva foram na faixa de 10^{11} a $10^{12} (\text{m}^2 \text{ min}^{-1})$. Outros trabalhos utilizando adsorventes alternativos apresentaram valores de difusividade inferiores aos observados neste trabalho (Piccin *et al.*, 2011; Dotto *et al.*, 2011; Annadurai *et al.*, 2008). Provavelmente, isso ocorre pelo fato do couro ser pouco poroso, assim como outros adsorventes alternativos, mas a disposição das fibras facilita a difusão do corante no interior do adsorvente.

Em sistemas em batelada agitada, em que a adsorção ocorre de acordo com uma dada cinética, a otimização da remoção é muito importante para garantir remoções eficientes.

No caso de sistemas em fluxo contínuo, porém em vaso agitado, onde as condições finais são idênticas às condições no meio, a otimização da difusividade é fundamental para a redução dos tempos de residência.

Já em sistemas em coluna, a variável mais importante a ser otimizada é a capacidade de adsorção no equilíbrio, visto que o volume de efluente tratado por uma coluna vai ser diretamente proporcional a esta capacidade de adsorção.

Com isso tem-se que para sistemas em batelada agitada e fluxo contínuo as melhores condições de operação seriam um pH 3, e temperatura por volta de 35°C . Já para sistemas em coluna o pH deve ser 3,2 e temperatura de 20°C .

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Os resíduos de couro curtido ao cromo mostraram-se eficientes na remoção do corante Vermelho n° 357 das águas residuárias da etapa de acabamento molhado do couro, podendo alcançar até 80% de remoção do corante em curtos tempos de adsorção (120 minutos).

O modelo cinético de Weber Morris adaptou-se bem aos dados obtidos em todos os experimentos e, a partir desse modelo, concluiu-se que a difusão do corante no interior das partículas de couro é, provavelmente, a etapa limitante para a adsorção.

Foram quatro as respostas avaliadas neste estudo, a capacidade de adsorção nos 120 minutos (q_t), remoção nos 120 minutos de experimento (R), capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e), e difusividade efetiva (D_{ef}). As mesmas foram avaliadas com relação à temperatura e ao pH dos experimentos e também quanto à massa de adsorvente.

Os resultados obtidos mostram que a redução do pH aumenta a atração do corante pelas moléculas de couro aumentando a capacidade de adsorção aos 120 minutos e no equilíbrio e também a remoção. Entretanto, a difusividade não é muito afetada por diferenças no pH.

Quanto à temperatura, o seu aumento facilita a movimentação das moléculas aumentando a difusividade do corante na solução. Este aumento na difusão também provoca um aumento na capacidade de adsorção aos 120 minutos e na remoção, já que estes são parâmetros que dependem da velocidade da transferência de corante da fase líquida para fase sólida. Porém, isto só se verifica em curtos tempos de adsorção, já que a capacidade de adsorção no equilíbrio é reduzida nestas mesmas condições de operação.

Um aumento na massa de adsorvente aumenta o número de sítios onde a adsorção pode ser realizada. Isso faz com que aumente a remoção do corante da solução, porém a capacidade de adsorção diminui nestas condições, pois a diminuição da concentração de corante na fase líquida reduz a força motriz que causa a transferência entre as fases.

Com isso, pode-se ver que existem dois pontos ótimos para os processos de adsorção. O primeiro é quando são usados curtos tempos de adsorção, este ponto está mais relacionado com as respostas capacidade de adsorção aos 120 minutos, remoção e difusividade efetiva. Este ponto tem as condições de pH 3, temperatura 35°C e massa de adsorvente 0,375g e ele é capaz de garantir remoções eficientes com curtos tempos de operação. O segundo é relacionado com o equilíbrio e é importante em sistemas que trabalham na saturação, como as colunas de leito fixo. Neste ponto as condições são pH 3,2, temperatura 20°C e massa de 0,375g e ele é capaz de garantir um maior volume de água tratada

6 Referências

ANANIAS, E. A.; PACCA, S. A. Tecnologias Ambientais para Curtumes e sua Adequação como Projetos do Mecanismo do Desenvolvimento Limpo (MDL). 2nd International Workshop: Advances in Cleaner Production, São Paulo, 2009.

ANNADURAI, G.; LING, L. Y. ; LEE, J. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*: 286, 36-42, 2008.

ARDIZZONE, S.; GABRIELLI, G.; LAZZARI, P. Adsorption of Methylene Blue at Solid/Liquid and Water/Air Interfaces. *Colloids Surface*, 76, 149 - 157, 1993.

BOX, E. G. P.; HUNTER, W. G., HUNTER, J. S. *Statistics for Experiments: An Introduction to Designs, Data Analysis and Model Building*. Wiley, New York, 1978.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. *Planejamento de Experimentos usando o Statistica*. Editora E-Papers, Rio de Janeiro, 2003.

CHABAANE, L.; TAHIRI, S.; ALBIZANE, A.; KRATI, M. E.; CERVERA, M. L.; DE LA GUARDIA, M. Immobilization of vegetable tannins on tannery chrome shavings and their use for the removal of hexavalent chromium from contaminated water. *Chemical Engineering Journal* 174, 310-317, 2011.

CHENG, R.; JIANG, Z.; OU, S.; LI, Y.; XIANG, B. Investigation of acid black 1 adsorption onto amino-polysaccharides. *Polymer Bulletin* 62(1), 69 - 77, 2009.

CIOLA, R. *Fundamentos da Catálise*. Editora Moderna, São Paulo, 1981.

COONEY, D. O. *Adsorption design for wastewater treatment*. Lewis Publishers, EUA, 1999.

CRINI, G.; BADOT, P. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*: 33, 399-447, 2008.

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

DOS SANTOS, P. K.; FERNANDES, K. C.; FARIA, L. A.; FREITAS, A. C.; SILVA, L. M. Descoloração e degradação do azo corante vermelho GRLX-220 por ozonização. *Química Nova*, Vol. 34, No. 8, 1315-1322, 2011.

DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. *Journal of Hazardous Materials* 187, 164–170, 2011.

FAHIM, N. F.; BARSOUM, B. N.; EID, A. E.; KHALIL, M. S. Removal of chromium(III) from tannery wastewater using activated carbon from sugar industrial waste. *Journal of Hazardous Materials* 136(2), 303 - 309, 2006.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials* 162, 616-645, 2009.

GAMMOUN, A.; TAHIRI, S.; ALBIZANE, A.; AZZI, M.; DE LA GUARDIA, M. Decontamination of water polluted with oil through the use of tanned solid wastes. *Journal of Environmental Engineering and Science* 6, 553-559, 2007.

GAMMOUN, A.; TAHIRI, S.; ALBIZANE, A.; AZZI, M.; MOROS, J.; GARRIGUES, S.; DE LA GUARDIA, M. Separation of motor oils, oily wastes and hydrocarbons from contaminated water by sorption on chrome shavings. *Journal of Hazardous Materials* 145, 148-153, 2007.

GAO, J.; ZHANG, Q.; SU, K.; PENG, Y. Biosorption of Acid Yellow 17 from aqueous solution by non-living aerobic granular sludge. *Journal of Hazardous Materials* 174, 215-225, 2010.

GARG, V. K.; GUPTA, R.; YADAV, A. B.; KUMAR, R. Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust, *Bioresource Technology*: 89, 121-124, 2003.

GU, Y. C.; LIAO, X. P.; HUANG, Y. J.; SHI, B. Adsorption of anionic dyes on Fe(III)-loaded collagen fibre from aqueous solution. *International Journal of Environment and Pollution* 34 (1-4), 111-121, 2008.

GUTTERRES, M. Alternativas para a destinação do resíduo do rebaixamento de couro *Wet-Blue*. *Revista do Couro*: 22(113), 49 - 54, 1996.

GUTTERRES, M. Apostilas de Tecnologia do Couro. Porto Alegre: UFRGS – Departamento de Engenharia Química, 2009.

GUTTERRES, M. Tendencias emergentes en la industria del cuero. *Boletín Técnico de la Asociación Química Española de la Industria del Cuero*: 57(1), 22 - 27, 2006.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Comparative sorption kinetic studies of dye and aromatic compounds onto fly ash. *Journal Environmental Science Health: A34*, 1179 – 1204, 1999.

KUMAR, P. S.; RAMALINGAM, S.; SENTHAMARAI, C.; NIRANJANAA, M.; VIJAYALAKSHMI, P.; SIVANESAN, S. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nutshell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions, *Desalination* 261, 52-60, 2010.

LAZARIDIS, N. K.; KARAPANTSIOS, T. D.; GEORGANTAS, D. Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption. *Water Research* 37, 3023 - 3033, 2003.

MAGRI, T. C. Eletro-oxidação do corante Preto Ácido 210 na presença de íons cloreto. Dissertação (Mestrado em Química), Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009.

MANE, V. S.; Mall, I. D.; SRIVASTAVA, V. C. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash. *Journal of Environmental Management*: 84, 390-400, 2007.

MARSAL, A.; BAUTISTA, E.; RIBOSA, I.; PONS, R.; GARCÍA, M. T. Adsorption of polyphenols in wastewater by organo-bentonites. *Applied Clay Science* 44(1-2), 151 - 155, 2009.

MOHAN, D.; SINGH, K. P.; SINGH, V. K. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using low-cost activated carbons derived from agricultural waste materials and activated carbon fabric cloth. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44(4), 1027 - 1042, 2005.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 4ª edição, Editora Bookman, Porto Alegre, 2010.

NOROOZI, B.; SORIAL, G. A.; BAHRAMI, H.; ARAMI, M. Equilibrium and kinetic adsorption study of a cationic dye by a natural adsorbent-Silkworm pupa. *Journal of Hazardous Materials: B*139, 167-174, 2007.

OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C.; GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, D. Q. L.; COSTA, L. C. M. Preparation of activated carbon from leather waste: A new material containing small particle of chromium oxide. *Materials Letters* 62, 3710–3712, 2008.

PICCIN, J. S.; DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; PINTO, L. A. A. Kinetics and Mechanism of the Food Dye FD&C Red 40 Adsorption onto Chitosan. *Journal of Chemical & Engineering Data* 56, 3759–3765, 2011.

PICCIN, J. S.; GUTTERRES, M.; GOMES, C. S.; FERIS, L. A. Tratamento de efluentes de tingimento utilizando resíduos de couro como adsorvente. In: Encontro Nacional dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro, 19., 2011. Franca. Anais. ABQTIC. 2011. 1 CD-ROM.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B. -C.; ZHANG, Q. -J., ZHANG, W. -M., ZHANG; Q. -X. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University: Science A* 10(5), 716 - 724, 2009.

SANGHI, R.; BHATTACHARYA, B. Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents. *Coloration Technology*: 118(5), 256-269, 2002.

SANTOS, A. M. M. M.; CORRÊA, A. R.; ALEXIM, F. M. B.; PEIXOTO, G. B. T. Panorama do setor de couro no Brasil. *BNDES Setorial*, Rio de Janeiro, 16, 57 – 84, 2002.

SCHRÖER, T. Weltweit Entwicklung bei Rinderhäuten und -leder. *Leder & Häute Markt*, 10, 35-39, 2004.

SEPÚLVEDA, L.; FERNÁNDEZ, K.; CONTRERAS, E.; PALMA, C. Adsorption of dyes using peat: Equilibrium and kinetic studies. *Environmental Technology* 25(9), 987 - 996, 2004.

SHROFF, K. A.; VAIDYA, V. K. Kinetics and equilibrium studies on biosorption of nickel from aqueous solution by dead fungal biomass of *Mucorhiemalis*. *Chemical Engineering Journal* 171, 1234-1245, 2011.

SONG, Z.; EDWARDS, S. R.; BURNS, R. G. Treatment of naphthalene-2-sulfonic acid from tannery wastewater by a granular activated carbon fixed bed inoculated with

bacterial isolates *Arthrobacter globiformis* and *Comamonas testosteroni*, *Water Research* 40(3), 495 - 506, 2006.

TAHIRI, S.; MESSAOUDI, A.; ALBIZANE, A.; AZZI, M.; BOUHRIA, M.; YOUNSSI, S. A.; BENNAZHA, J.; MABROUR, J. Removal of dyes from aqueous solutions by adsorption on chrome-tanned solid wastes generated in the leather industry. *Water Quality Research Journal of Canada* 38, 393-411, 2003.

TAHIR, S. S.; NASEEM, R. Removal of Cr(III) from tannery wastewater by adsorption onto bentonite clay. *Separation and Purification Technology* 53(3), 312 - 321, 2007.

VOLZONE, C.; GARRIDO, B. L. Use of modified hydroxy-aluminum bentonites for chromium(III) removal from solutions. *Journal of Environmental Management* 88(4), 1640 - 1648, 2008.

WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan, *Water Research* 35, 613-618, 2001.

ZHANG, M.; SHI, B. I. Adsorption of dyes from aqueous solution by chromium-containing leather waste. *Journal of the Society of Leather Technologies and Chemists* 88(6), 236 - 241, 2004.