

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RESÍDUO SÓLIDO DA INDÚSTRIA COUREIRA COMO  
ADSORVENTE ALTERNATIVO DE CORANTES

TESE DE DOUTORADO

JEFERSON STEFFANELLO PICCIN

**PORTO ALEGRE**

**2013**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RESÍDUO SÓLIDO DA INDÚSTRIA COUREIRA COMO  
ADSORVENTE ALTERNATIVO DE CORANTE

JEFERSON STEFFANELLO PICCIN

Tese de Doutorado apresentado como um  
dos requisitos parciais para obtenção de  
título de Doutor em Engenharia Química

Área de concentração: Pesquisa e  
Desenvolvimento de Processos

Orientador:  
Prof. Dr. Mariliz Gutterres

**PORTO ALEGRE**

**2013**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a tese de doutorado *Resíduo sólido da indústria coureira como adsorventes alternativos de corantes*, elaborada por Jeferson Steffanello Piccin, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

---

Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto - FURG

---

Profa. Dra. Elisabeth Ibi Krieger - IFRS

---

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos – UFRGS

---

Prof. Dr. Éder Claudio Lima - UFRGS

*Dedico esta tese a minha esposa,  
Elisandra, pelo apoio  
incondicional, especialmente nos  
momentos de incertezas.*

## AGRADECIMENTOS

Ao maior engenheiro de todos, Deus, pelo dom da ciência dado a todos nós e por nos carregar nos momentos de dificuldades.

Aos amigos e familiares, pois o que seria da vida sem a alegria dos momentos que passamos juntos.

Aos colegas de LaCouro e LPR. Sempre disponíveis para colaborar, seja cientificamente ou humanamente. Em especial a Carolina Gomes, minhas mãos e olhos neste trabalho.

A prof. Mariliz, por ser mais que uma orientadora e sim uma mãe que não me abandonou quando a situação parecia desfavorável.

Vitor e Liege, meus amados irmãos, obrigado por fazerem parte de minha vida e desculpe não estar presente em suas vidas como mereciam.

Meus pais, Irramir e Ires. Deram-me a vida, e para ela doaram parte de si. Obrigado pelo carinho e a educação. Devo tudo a vocês.

A minha amada esposa, Elisandra, alicerce desta conquista. Sem você não teria chegado aqui. Obrigado por tudo, em especial a paciência nos momentos difíceis.

*Lembre-se que as pessoas podem tirar tudo de você, menos o seu conhecimento (Albert Einstein).*

## Resumo

Os resíduos sólidos da indústria coureira são produzidos em diferentes etapas de limpeza, classificação e ajuste da espessura do couro, e são classificados como perigosos quando gerados nas etapas posteriores ao curtimento com cromo. Os resíduos que já passaram pela etapa de curtimento apresentam elevada estabilidade, não sendo facilmente degradados. Além disso, nas etapas do acabamento molhado do couro, em especial no tingimento, corantes são utilizados para conferir cor aos artigos. Devido à necessidade de utilização de água e corantes em excesso, são gerados, nessas etapas, efluentes coloridos. Esses efluentes possuem quantidades elevadas de substâncias solúveis e coloridas que, devido ao seu potencial recalcitrante, não são facilmente removidas em sistemas convencionais de tratamento de efluentes. Neste trabalho, é apresentada uma nova proposta para o uso dos resíduos sólidos da indústria coureira antes de seu destino final, possibilitando assim uma sobrevida a esses resíduos como adsorventes alternativos de substâncias presentes em efluentes industriais do processamento do couro, em especial, os corantes oriundos das operações de acabamento molhado, com perspectivas ao reuso dos efluentes. Os efluentes oriundos da etapa de acabamento molhado de couro em escala piloto foram caracterizados. Assim, soluções aquosas sintéticas no intervalo de concentrações de corantes de efluentes foram preparadas e foi avaliada a capacidade de adsorção de dois tipos de resíduos de couro (curtido ao cromo e vegetal) em diferentes valores de pH. As isotermas de adsorção e cinética dos corantes Amarelo Ácido 194, Vermelho Ácido 357 e Preto Ácido 210 foram obtidos para os resíduos de couro curtido ao cromo no pH ideal de adsorção (entre 2 e 3). Além disso, a remoção do corante presente em efluente de tingimento (obtido em escala piloto) foi otimizada utilizando técnicas sequenciais de planejamento de experimentos. As isotermas apresentaram diferentes comportamentos, sendo do tipo C1, H2 e H3/L3 para os corantes Amarelo 194, Vermelho 357 e Preto 210, respectivamente. Os estudos dos mecanismos de transferência de massa demonstraram que a adsorção do corante Amarelo 194 é controlada pela transferência de massa na camada limite, enquanto que para os corantes Vermelho 357 e Preto 210 também foi observada a difusão no interior da partícula. Para esses dois últimos corantes, as difusividades foram da ordem de  $10^{-9}$  e  $10^{-11}$   $\text{m}^2 \text{min}^{-1}$ . Os dados termodinâmicos, associados a análises instrumentais, confirmaram a natureza de adsorção por interações entre os grupos  $\text{SO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  dos corantes com os grupos  $\text{NH}_{(n)}^+$  do couro. Para a remoção do corante Vermelho 357 de efluentes de tingimento, uma região de ótimo foi observada para capacidade de adsorção no equilíbrio, correspondente ao pH 3,0 e temperatura entre 16 e 18 °C, sendo observado aproximadamente 74  $\text{mg g}^{-1}$  para a concentração de 6,0  $\text{g L}^{-1}$  de adsorvente. Entretanto, na região de estudo não foi observado região de ótimo para a remoção, sendo que para isso seria necessário um deslocamento no planejamento para pH inferiores a 3 e temperaturas superiores a 35 °C, o que de certa forma é inviável. Observou-se que a máxima remoção em pH 3 e 35 °C foi de 75 %. O processo de remoção do corante por adsorção foi capaz ainda de reduzir a toxicidade do efluente em cerca de 90 %.

Palavras-chave: Adsorção de corantes. Cinéticas de adsorção. Isotermas de adsorção. Tratamento de efluente avançado.

## Abstract

The solid wastes from the tannery industry are produced in different steps of cleaning, sorting and adjusting the thickness of the leather, and they are classified as hazardous waste when they are produced after chrome tanning. The tanned leather wastes present high stability and are not easily degraded. Moreover, in the wet leather finish, particularly during the dyeing process, dyes are used to color the items. Due to the need of using water and dye in excess, colored effluents are generated in these steps. These effluents have high amounts of soluble and colored substances that, due to their recalcitrant potential, are not easily treated in conventional effluent treatment systems. In this research, a new proposal for the use of solid waste in the leather industry before its final destination is presented, which enables the reuse of these wastes as alternative adsorbents of substances in industrial effluents from the leather processing, particularly dyes derived from wet finishing operations, with the aim of reusing the wastewater. The effluents from the wet leather finish steps in a pilot scale were characterized. Thus, aqueous synthetic solutions in the concentration range of effluent dyes were prepared and the adsorption capacity of two types of leather waste (chrome tanned and vegetable leather) was evaluated at different pH values. Adsorption isotherms and kinetics of Acid Yellow 194, Acid Red 357 and Acid Black 210 dyes were obtained for chrome tanned leather waste in optimal adsorption pH (between 2 and 3). Furthermore, the removal of the dyes in dyeing wastewater (obtained in a pilot scale) was optimized by using sequential experimental design techniques. The isotherms presented different results: C1, H2 and H3/L3 types for the Yellow 194, Red 357 and Black 210 dyes, respectively. Studies on the mechanisms of mass transfer have shown that the adsorption of the Yellow 194 dye is controlled by mass transfer in the boundary layer, whereas in Red 357 and Black 210 dyes a diffusion was also observed inside the particle. For these last two dyes, diffusivities were  $10^{-9}$  and  $10^{-11}$   $\text{m}^2 \text{min}^{-1}$ . The thermodynamic data, associated with instrumental analysis, confirmed the nature of adsorption by interactions between the  $\text{NO}_2^-$  and  $\text{SO}_3^-$  groups of the dyes with the  $\text{NH}_n^+$  groups of the leather. For removing the Red 357 dye in dyeing effluents, an optimum region was observed for the adsorption capacity in equilibrium, which corresponds to pH 3.0 to 3.2 and temperature between 16 and 18 °C, with about 74  $\text{mg g}^{-1}$  for the concentration of 6.0  $\text{g L}^{-1}$  adsorbent. However, in the study region an optimum region for the removal was not observed, and this would require a shift in planning for pH below 3 and temperatures above 35 °C, which is somewhat impractical. It was observed that the maximum removal at pH 3 and 35 °C was 75 %. The removing process the dye by adsorption was also able to reduce the toxicity of the effluent by about 90 %.

Keywords: Dyes adsorption; Adsorption kinetics; Adsorption isotherms. Advanced wastewater treatment.

## Lista de Ilustrações

Figura 1 - Protocolo para o desenvolvimento de estudos em adsorção com adsorventes alternativos .....	30
Figura 2 - Etapas do processamento de couro e geração de efluentes .....	34
Figura 3 - Fluxograma do tratamento convencional de efluentes de curtumes .....	39
Figura 4 - Estrutura física da pele vista em um corte transversal.....	45
Figura 5 - Estrutura molecular do colagênio .....	47
Figura 6 - Ilustração esquemática da estrutura hierárquica do tendão.....	49
Figura 7 - Isotermas de adsorção classificadas por Brunauer <i>et al.</i> (1938).....	52
Figura 8 - Classificação das isotermas de adsorção sugerida por Giles <i>et al.</i> (1960)	54
Figura 9 - Classificação das isotermas de adsorção sugerida por Weber e Chakravorti (1974).....	55
Figura 10 - Diagrama esquemático de uma partícula adsorvente e suas principais regiões de transferência de massa .....	58
Figura 11 - Curvas cinéticas representadas pelo modelo HSDM para diferentes tipos de isotermas .....	60
Figura 12 - Fases da saturação do leito empacotado e comportamento típico de uma curva de ruptura.....	63
Figura 13 - Fluxograma metodológico utilizado no método de estudo .....	68
Figura 14 - Estruturas químicas e informações dos corantes estudados: a) Amarelo 194; b) Vermelho 357; c) Preto 210 .....	70
Figura 15 - Técnica de delineamento sequencial utilizada no planejamento experimental.....	77
Figura 16 - Micrografias Eletrônicas de Varedura (MEV) e Espectroscopia Dispersiva de Raios-X dos adsorventes estudados: a) Farelo de couro <i>wet blue</i> ; b) Farelo de couro de curtimento vegetal.....	82
Figura 17 - Efeito do pH sobre a capacidade de adsorção de corantes em farelos de couro <i>wet blue</i> (a) e de couro com curtimento com tanino vegetal (b). .....	86
Figura 18 - Dados de equilíbrio da adsorção dos corantes por farelo de couro <i>wet blue</i> . Ajuste dos modelos de Langmuir, BET e Henry aos dados de equilíbrio dos corantes Vermelho 357 (a), Preto 210 (b) e Amarelo 194 (c) .....	88
Figura 19 - Gráfico de Van't Hoff para adsorção de corantes por farelo de couro <i>wet blue</i> .....	94

Figura 20 - Cinéticas de adsorção de corantes por farelo de couro <i>wet blue</i> : a) Amarelo 194; b) Vermelho 357; c) Preto 210 .....	96
Figura 21 - Linearização dos dados cinéticos conforme modelo convectivo (Eq. 40): a) Amarelo 194; b) Vermelho 357; c) Preto 210 .....	100
Figura 22 - Linearização dos dados cinéticos conforme modelo difusivo (Eq. 43): a) Amarelo 194; b) Vermelho 357; c) Preto 210 .....	101
Figura 23 - Gráfico de Arrhenius para adsorção de corantes por farelo de couro <i>wet blue</i> .....	104
Figura 24 - Imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do farelo de couro <i>wet blue</i> utilizado como adsorvente: a) 2500x; b) 500x; c e d) 5000x.....	106
Figura 25 - Imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do farelo de couro <i>wet blue</i> após a adsorção dos corantes Vermelho 357 (a), Amarelo 194 (b) e Preto 210 (c). Magnificações de 500x e 5000x.....	107
Figura 26 - Espectros de Raios-X do farelo de couro <i>wet blue</i> após a adsorção do corante Vermelho 357 (a), Amarelo 194 (b), Preto 357 na monocamada (d) e multicamada (d).....	108
Figura 27 - MEV (2500x) e mapeamento de Raio-X do farelo de couro <i>wet blue</i> após a adsorção do corante Vermelho 357 (a), Amarelo 194 (b), Preto 357 na monocamada (d) e multicamada (d) .....	109
Figura 28 - FTIR dos farelos de couro <i>wet blue</i> em diferentes condições de pH ....	111
Figura 29 - Espectroscopia de infravermelho sobre o corante Vermelho 357 e o farelo de couro <i>wet blue</i> antes e após a adsorção .....	112
Figura 30 - Espectroscopia de infravermelho sobre o corante Amarelo 194 e o farelo de couro <i>wet blue</i> antes e após a adsorção .....	113
Figura 31 - Espectroscopia de infravermelho sobre o corante Preto 210 e o farelo de couro <i>wet blue</i> antes e após a adsorção.....	113
Figura 32 - Gráficos de Pareto dos efeitos padronizados da capacidade de adsorção no equilíbrio (a) e remoção (b) do corante Vermelho 357 em efluentes de tingimento do couro.....	119
Figura 33 - Gráficos de efeito de interação da concentração de adsorvente ( $X_1$ ) e do pH ( $X_2$ ) para a capacidade de adsorção (a) e para a remoção (b) do corante Vermelho 357 em banhos residuais de tingimento.....	120
Figura 34 - Gráficos de efeito de interação entre a concentração de adsorvente ( $X_1$ ) e a temperatura ( $X_3$ ) sobre a remoção do corante Vermelho 357 em banhos residuais de tingimento.....	121

Figura 35 - Gráficos de efeito de interação entre o pH ( $X_2$ ) e a temperatura ( $X_3$ ) sobre a remoção do corante Vermelho 357 em banhos residuais de tingimento .....	122
Figura 36 - Superfícies de respostas da remoção para o tempo de contato de 120 min (a) e da capacidade de adsorção no equilíbrio (b) do corante Vermelho 357 por farelo de couro <i>wet blue</i> .....	125
Figura 37 - Cinética comparativa entre a adsorção do corante Vermelho 357 em solução aquosa e em efluente de tingimento .....	127
Figura 38 - Mortalidade de bactérias luminescentes ( <i>Vibrio fischeri</i> ) frente a exposição a diferentes concentrações de efluentes: a) efluente bruto; b) efluente tratado .....	130
Figura 39 - Redução do fator de toxicidade após o tratamento do efluente bruto por adsorção.....	130
Figura 40 - Balanço de material das principais etapas do processo com vistas ao tratamento de efluentes de tingimento por adsorção em um curtume .....	132
Figura 41 - Curva padrão de concentração versus absorvância para o corante Amarelo 194 a 475 nm.....	158
Figura 42 - Curva padrão de concentração versus absorvância para o corante Vermelho 357 a 494 nm.....	158
Figura 43 - Determinação da inclinação da reta concentração versus absorvância do corante Preto 210 em diferentes condições de pH: a) pH = 2,1; b) pH = 4,0; c) pH = 6,0; d) pH = 8,0.....	159
Figura 44 - Inclinação (a) versus pH da solução para o corante Preto 210.....	159
Figura 45 - Isotermas de adsorção linearizadas de acordo com o modelo de Langmuir de azul de metileno para o farelo de couro <i>wet blue</i> e farelo de couro vegetal...	163

## Lista de Quadros

Quadro 1 - Poluentes e impactos ambientais potenciais das etapas de processamento do couro .....	38
Quadro 2 - Amidoácidos da pele e distribuição no triplete Gly-X-Y.....	46
Quadro 3 - Elementos estruturais do colagênio .....	48

## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Capacidades de adsorção de diferentes adsorventes.....	31
Tabela 2 - Cargas de contaminação observados em efluentes de curtumes por tonelada de matéria-prima processada.....	36
Tabela 3 - Capacidade de adsorção de poluentes em efluentes em curtumes .....	43
Tabela 4 - Utilização de resíduos da indústria coureira como adsorventes.....	50
Tabela 5 - Níveis reais e codificados utilizados no delineamento experimental 2 <sup>k</sup> ....	77
Tabela 6 - Caracterização físico-química dos resíduos e couro <i>in natura</i> e na forma de como foram utilizados como adsorventes .....	81
Tabela 7 - Caracterização elementar dos adsorventes utilizados .....	83
Tabela 8 - Caracterização das águas residuárias oriundas do processo de acabamento molhado do couro realizada em escala de bancada.....	84
Tabela 9 - Valores dos parâmetros dos modelos de isothermas de adsorção de corantes por farelo de couro <i>wet blue</i> .....	90
Tabela 10 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção de corantes de curtumes por farelo de couro <i>wet blue</i> .....	95
Tabela 11 - Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos reacionais obtidos para a adsorção dos corantes por farelo de couro <i>wet blue</i> .....	98
Tabela 12 - Parâmetros de transferência de massa obtidos para adsorção dos corantes Amarelo 194, Vermelho 357 e Preto 210 por farelo de couro <i>wet blue</i> .....	103
Tabela 13 - Energia de ativação da adsorção de corantes de curtumes por farelo de couro <i>wet blue</i> .....	105
Tabela 14 - Efeito da adsorção dos corantes estudados sobre as bandas observadas através do FTIR do farelo de couro <i>wet blue</i> , antes e após adsorção dos corantes estudados.....	114
Tabela 15 - Efeito da adsorção dos corantes estudados sobre as bandas observadas através dos FTIR dos corantes, antes e após a adsorção .....	114

Tabela 16 - Matriz do planejamento experimental $2^k$ , seus respectivos níveis e os resultados observados para a capacidade de adsorção no equilíbrio e a remoção do corante Vermelho 357 .....	117
Tabela 17 - ANOVA da capacidade de adsorção no equilíbrio do corante Vermelho 357 em efluente de tingimento.....	118
Tabela 18 - ANOVA para a remoção do corante Vermelho 357 em efluentes de tingimento.....	118
Tabela 19 - Matriz do delineamento fatorial completo tipo $3^k$ , níveis estudados e resultados obtidos para a capacidade de adsorção no equilíbrio e para a remoção do corante Vermelho 357 em efluente de tingimento .....	123
Tabela 20 - Efeitos estimados dos fatores de estudo para a remoção e capacidade de adsorção no equilíbrio de efluente de tingimento por resíduos de couro.....	124
Tabela 21 - Parâmetros dos modelos reacionais às cinéticas comparativas da adsorção do Corante Vermelho 357 em efluente de tingimento e da solução aquosa .....	128
Tabela 22 - Comparação entre os fatores de toxicidade da solução aquosa do corante Vermelho 357 e do efluente composto de tingimento.....	129
Tabela 23 - Formulação de tingimento utilizado para obtenção dos efluentes de tingimento.....	160
Tabela 24 - Calibração dos picnômetros utilizados.....	161
Tabela 25 - Resultados observados para a determinação da massa específica do farelo de couro utilizado como adsorvente.....	162
Tabela 26 - Caracterização granulométrica do farelo de couro wet-blue. ....	162
Tabela 27 - Caracterização granulométrica do farelo de couro vegetal. ....	163
Tabela 28 - Valores obtidos para a área superficial resíduos de couro utilizados como adsorvente.....	164
Tabela 29 - Teste de curvatura para a capacidade de adsorção .....	172
Tabela 30 - Teste de curvatura para a remoção .....	172
Tabela 31 - ANOVA para a remoção em função das variáveis estudadas.....	173
Tabela 32 - ANOVA para a remoção em função das variáveis estudadas.....	173
Tabela 33 - ANOVA para o modelo obtido para a remoção do corante Vermelho 357 em efluente de tingimento.....	173
Tabela 34 - ANOVA para o modelo obtido para a capacidade de adsorção no equilíbrio do corante Vermelho 357 em efluente de tingimento.....	173

# Lista de Abreviaturas, símbolos e unidades

## Abreviaturas

Vermelho 357	Corante Vermelho Ácido 357
Amarelo 194	Corante Amarelo Ácido 194
Preto 210	Corante Preto Ácido 210

## Dimensões de unidades

Adm	Adimensional
M	Dimensional de massa
K	Dimensional de temperatura
L	Dimensional de comprimento
T	Dimensional de tempo

## Símbolos Latins

$a$	Taxa inicial de adsorção	$(M M^{-1} T^{-1})$
$A$	Constante (Adm)	
$a_p$	Área específica do sólido	$(L^2 M^{-1})$
$b$	Extensão da cobertura da superfície para quimissorção	$(M M^{-1})$
$C_0$	Concentração inicial de adsorvato na fase líquida	$(M L^{-3})$
$C_e$	Concentração de equilíbrio de adsorvato na fase líquida	$(M L^{-3})$
$C_i$	Concentração de adsorvato na fase líquida na interface sólido/líquido	$(M L^{-3})$
$C_s$	Concentração de adsorvato da superfície do adsorvente	$(M L^{-3})$
$C_t$	Concentração de adsorvato na fase líquida em um instante $t$	$(M L^{-3})$
$D$	Coeficiente de difusão	$(L^2 T^{-1})$
$D_L$	Coeficiente de dispersão axial	$(L^2 T^{-1})$
$D_m$	Difusividade molecular do soluto no líquido	$(L^2 T^{-1})$
$D_p$	Diâmetro de partícula	$(L)$
$D_s$	Difusividade no sólido	$(L^2 T^{-1})$
$H_t$	Altura total da coluna	$(L)$

$H_u$	Altura útil da coluna	(L)
$H_{ZTM}$	Altura da zona de transferência de massa da coluna	(L)
$J_L$	Taxa de transferência de massa por unidade de área	(M L <sup>-2</sup> T <sup>-1</sup> )
$k_1$	Constante do modelo de BET	(L <sup>3</sup> M <sup>-1</sup> )
$k_1$	Coefficiente cinético do modelo de pseudo-primeira ordem	(T <sup>-1</sup> )
$k_2$	Coefficiente cinético do modelo de pseudo-segunda ordem	(M M <sup>-1</sup> T <sup>-1</sup> )
$k_2$	Constante do modelo de BET	(L <sup>3</sup> M <sup>-1</sup> )
$k_f$	Coefficiente de transferência de massa na camada limite	(L T <sup>-1</sup> )
$k_F$	Constante de Freundlich	(L <sup>3</sup> M <sup>-1</sup> ) <sup>n</sup>
$k_H$	Constante de Henry	(L <sup>3</sup> M <sup>-1</sup> )
$k_L$	Constante de Langmuir	(L <sup>3</sup> M <sup>-1</sup> )
$k_s$	Coefficiente de transferência de massa no sólido	(L <sup>1</sup> T <sup>-1</sup> )
$L_c$	Comprimento característico do tanque agitado	(L)
$M_b$	Massa molar do solvente	(M M <sup>-1</sup> )
$n$	Fator de heterogeneidade (Adm)	
$q_1$	Valor da capacidade de adsorção no equilíbrio predita pelo modelo de pseudo-primeira ordem	(M M <sup>-1</sup> )
$q_2$	Valor da capacidade de adsorção no equilíbrio predita pelo modelo de pseudo-primeira ordem	(M M <sup>-1</sup> )
$q_{BET}$	Capacidade de adsorção da monocamada	(M M <sup>-1</sup> )
$q_e$	Capacidade de adsorção no equilíbrio	(M M <sup>-1</sup> )
$q_m$	Máxima capacidade de adsorção na monocamada	(M M <sup>-1</sup> )
$q_s$	Concentração da adsorvato na superfície do adsorvente	(M M <sup>-1</sup> )
$q_t$	Capacidade de adsorção em um instante t qualquer	(M M <sup>-1</sup> )
$Re$	Número de Reynolds (Adm)	
$R_p$	Raio da partícula	(L)
$Sc$	Número de Schimidt (Adm)	
$Sh$	Número de Sherwood	(Adm)
$t$	tempo	(T)
$T$	Temperatura absoluta	(K)
$t_t$	Tempo de saturação da coluna	(T)
$t_u$	Tempo útil da coluna (limite de emissão)	(T)
$v$	Velocidade intersticial do fluido na coluna de adsorção	(L T <sup>-1</sup> )
$V$	Volume de solução	(L <sup>3</sup> )
$V_a$	Volume molar do adsorbato	(L <sup>3</sup> M <sup>-1</sup> )

$\nu_b$	Viscosidade cinemática da água	$(L^2 T^{-1})$
$\nu_z$	Velocidade intersticial do fluido	$(L T^{-1})$
$w$	Massa de adsorvente	$(M)$
$Z$	Comprimento da coluna	$(L)$

## Símbolos Matemáticos

$\frac{\partial C}{\partial \delta}$	Gradiente de concentração	$(M L^{-4})$
$\frac{\partial c_i}{\partial t}$	Taxa de variação da concentração no líquido de uma substância $i$ com o tempo	$(M L^{-3} T^{-1})$
$\frac{\partial C}{\partial z}$	Taxa de variação da concentração na direção axial da coluna	$(M L^{-3} L^{-1})$
$\frac{\partial q_r}{\partial r}$	Gradiente da capacidade de adsorção ao longo do raio da partícula	$(M M^{-1} L^{-1})$
$\frac{dq}{dt}$	Taxa de variação da capacidade de adsorção	$(M M^{-1} T^{-1})$
$\frac{\partial q_r}{\partial r}$	Taxa de variação da capacidade de adsorção na direção radial	$(M M^{-1} L^{-1})$

## Símbolos Gregos

$\varepsilon$	Porosidade do leito
$\varepsilon_p$	Porosidade da partícula
$\tau_p$	Tortuosidade da partícula
$\varphi$	Parâmetro associado ao solvente

# Sumário

<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO .....</b>	<b>19</b>
1.1 Histórico da linha de pesquisa.....	22
1.2 Limitações do trabalho .....	23
1.3 Estrutura do trabalho.....	24
<b>CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>26</b>
2.1 Adsorção .....	26
2.1.1 Introdução sobre adsorção .....	26
2.1.2 Natureza da adsorção .....	27
2.1.3 Adsorventes convencionais e alternativos .....	28
2.2 Indústria coureira e seus aspectos ambientais.....	32
2.2.1 Processamento do couro.....	33
2.2.2 Aspectos ambientais da produção de couro .....	35
2.2.3 Tratamento convencional e avançado de efluentes líquidos de curtumes.....	38
2.2.4 Adsorção aplicada ao tratamento de efluentes em curtumes .....	42
2.2.5 Estudo da pele para caracterização dos resíduos sólidos da indústria coureira como adsorventes .....	44
<b>CAPÍTULO 3 - TEORIA DA ADSORÇÃO .....</b>	<b>52</b>
3.1 Isotermas de adsorção .....	52
3.2 Modelos de isotermas .....	55
3.2.1 Isoterma de Henry .....	55
3.2.2 Isoterma de Langmuir.....	55
3.2.3 Isoterma de Freundlich .....	56
3.2.4 Isoterma de BET .....	56
3.3 Cinéticas de adsorção em batelada.....	57
3.3.1 Mecanismos de transferência de massa em sistemas em batelada .....	57
3.3.2 Modelos cinéticos reacionais.....	61
3.4 Cinética de Adsorção em leito-fixo.....	62
3.4.1 Curva de ruptura (Breakthrough).....	62
3.4.2 Balanço de massa em um leito poroso .....	65

3.5 Estimação do coeficiente de transferência de massa ( $k_f$ ), coeficiente de dispersão axial ( $D_L$ ) e difusividade no sólido ( $D_s$ ) através de correlações empíricas .....66

**CAPÍTULO 4 - MATERIAL E MÉTODOS .....68**

4.1 Material.....69

4.2 Caracterização dos adsorventes e efluentes .....71

4.2.1 Adsorventes .....71

4.2.2 Caracterização dos efluentes de acabamento molhado do couro .....73

4.3 Ensaio de adsorção do corante em solução aquosa .....73

4.3.1 Procedimento experimental .....73

4.3.2 Método de regressão.....75

4.3.3 Análise instrumental do processo de adsorção.....75

4.4 Ensaio de adsorção de corantes presentes em efluentes de tingimento .....76

4.4.1 Procedimento experimental .....76

4.4.2 Delineamento experimental e análise estatística .....76

4.4.3 Acuracidade e precisão dos modelos estatísticos .....78

4.5 Caracterização da toxicidade dos efluentes.....78

**CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....80**

5.1 Caracterização dos adsorventes .....80

5.2 Caracterização das águas residuárias do processo de acabamento molhado....83

5.3 Análise do processo de adsorção de corantes em solução aquosa .....85

5.3.1 Efeito do pH e tipo de adsorvente sobre a capacidade de adsorção .....86

5.3.2 Isotermas de adsorção .....87

5.3.3 Termodinâmica de adsorção.....93

5.3.4 Cinéticas de adsorção em batelada .....95

5.3.5 Análise instrumental para estudo da natureza e mecanismo da adsorção ..... 105

5.4 Análise da adsorção de corantes em efluente de tingimento do couro ..... 116

5.4.1 Avaliação dos efeitos e regiões de trabalho através de planejamento fatorial completo  $2^k$  ..... 116

5.4.2 Deslocamento do PFC e otimização dos resultados ..... 122

5.4.3 Cinéticas comparativas entre a adsorção do corante Vermelho 357 em solução aquosa e em efluente de tingimento ..... 127

5.5 Avaliação da toxicidade dos banhos de tingimento após a adsorção ..... 129

5.6 Sugestão de sistema de tratamento de efluentes.....	131
<b>CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES .....</b>	<b>133</b>
<b>APÊNDICE A - CURVA PADRÃO DE CONCENTRAÇÃO OBTIDA POR ESPECTROFOTOMETRIA PARA OS CORANTES ESTUDADOS.....</b>	<b>158</b>
<b>APÊNDICE B - OBTENÇÃO DOS EFLUENTES EM ESCALA PILOTO.....</b>	<b>160</b>
<b>APÊNDICE C - CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE.....</b>	<b>161</b>
<b>APÊNDICE D - LINHAS DE COMANDO DO SOFTWARE MATLAB® UTILIZADAS PARA CORRELAÇÃO DAS ISOTERMAS E CINÉTICAS DE ADSORÇÃO .....</b>	<b>165</b>
<b>APÊNDICE E - TESTES DE CURVATURA PARA A SEGUNDA ETAPA DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>172</b>
<b>APÊNDICE F - ANÁLISES DE VARIÂNCIA PARA SEGUNDA ETAPA DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>173</b>

## Capítulo 1 - Introdução

O homem sempre utilizou os recursos naturais para seu benefício. Com o domínio da química, física e suas tecnologias o homem passou a transformar esses recursos naturais de forma a obter produtos melhorados. O crescimento das civilizações levou o homem a utilizar as tecnologias não só para melhorar os produtos do ponto de vista tecnológico, mas também em relação aos aspectos estéticos. Apesar dos avanços em relação à qualidade dos produtos obtidos, em certo período, o uso da tecnologia não foi associado com boas práticas ambientais, levando a um descompasso entre o benefício do produto e o custo ambiental das práticas.

Com o couro não foi diferente. O homem da caverna, que habitou o planeta no período pré-histórico, utilizava a pele de animais desidratada para se proteger do frio (CASTEL, 2011). Posteriormente, outras substâncias como o sal e substâncias extraídas de vegetais (taninos) foram usadas para preservar as peles dos efeitos da degradação. Com os avanços tecnológicos, passou-se a usar sais de cromo e inúmeras outras substâncias químicas para conferir qualidade e suprir os anseios da sociedade moderna.

Em várias ocasiões, a indústria coureira foi rotulada como uma das atividades industriais mais poluidoras do meio ambiente. Atualmente, a indústria coureira e de produtos químicos para este mercado, bem como as instituições de pesquisa ligadas, têm apresentado avanços em relação às questões ambientais ligadas ao processamento. Para exemplificar isso, basta verificar que em um dos principais congressos da área, o Congresso da União Internacional dos Químicos e Técnicos do Couro (*International Union of Leather Technologists and Chemists Societies Congress- IULTCS*), através da comissão técnica para proteção do meio ambiente (IUE), são debatidas e estabelecidas políticas relativas a tecnologias mais limpas para a produção de couro e para saúde ocupacional e segurança no uso de produtos químicos em curtumes (CASTEL, 2011). Além disso, vários trabalhos têm sido desenvolvidos em departamentos de pesquisa com objetivos de apresentar novas tecnologias de tratamento, recuperação reaproveitamento e redução de resíduos e consumo de insumos, incluindo a água.

Neste contexto, as pesquisas vinculadas ao Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO) têm se preocupado com as questões ambientais relacionadas aos curtumes. As principais pesquisas relacionadas ao tema são na linha de desenvolvimento de tecnologias limpas, estudos sobre substâncias restritivas ao meio ambiente e aos consumidores aplicadas no processo, reuso de água, bioprocessos aplicados ao processamento do couro e obtenção de subprodutos e energia a partir de

resíduos sólidos. Mas, sabe-se que ainda existe muito a ser feito. A exemplo disso pode ser citada a questão da água utilizada no processo. Para a produção de couros são necessários quatro componentes principais: água, pele, produtos químicos e energia. As peles são submetidas a diversos tratamentos químicos e mecânicos a fim de obter-se o produto com as características desejadas.

As operações químicas são realizadas em meios aquosos, onde são adicionados, dependendo de cada fase do tratamento, ácidos, bases, sais, curtentes, tensoativos, engraxantes, corantes, recurtentes, agentes auxiliares e outros produtos (GUTTERRES, 2006a). Nestas etapas, em especial no tingimento, são necessárias quantidades significativas de água para que os corantes sejam devidamente sorvidos pelo couro. Por fim, é estimado que para cada quilograma de pele salgada transformado em couro são necessários de 15 a 40 litros de água (GUTTERRES *et al.*, 2008; IULTCS, 2012a).

Os efluentes gerados no processamento de couro em elevada quantidade possuem algumas características: nas etapas iniciais os efluentes gerados possuem elevada carga orgânica e nitrogênica, devido à presença de poluentes como o sangue e substâncias das operações de limpeza do couro, e pH alcalino. Nas etapas intermediárias, durante o curtimento propriamente dito, os efluentes caracterizam-se pela presença de metais, como o cromo (III) e outros curtentes, e pH ácido. Já nas etapas finais, apesar da carga orgânica ser relativamente reduzida, os efluentes caracterizam-se pela quantidade de substâncias solúveis ou em emulsão presentes, dentre elas os corantes, tenso-ativos, recurtentes sintéticos e óleos que dificultam o reuso da água. Por se tratar de um equilíbrio de fases, nem toda a quantidade de corante utilizada no processo é sorvida pelo couro, gerando assim, efluentes coloridos.

Já nos tratamentos mecânicos são geradas quantidades significativas dos seguintes resíduos sólidos: resíduos cárneos oriundos do abate, pêlos, recortes de aparas, restos de material subcutâneo, raspa obtida na divisão do couro, farelo da etapa de rebaixamento para ajuste da espessura do couro e pó de lixamento, sendo que alguns são aproveitados para alguma utilidade. Os resíduos das operações realizadas após o curtimento com cromo são classificados como perigosos, limitando o seu uso. De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas, a Norma Brasileira de Regulamentação n° 10004 (ABNT, 2004b) classifica os resíduos sólidos da indústria coureira com cromo como perigosos, cuja disposição em aterros de resíduos industriais perigosos é a destinação mais comum. Desta forma, estudos têm buscado possibilidades de minimização ou segregação e aproveitamento destes resíduos por outros segmentos industriais, a fim de se obter subprodutos e agregar valor aos resíduos ou possibilitar uma sobrevida a esses resíduos antes do seu destino final, como por exemplo: produção de cromato de sódio das cinzas dos

resíduos de couro tratado termicamente (DETTMER *et al.*, 2010a e 2010b), produção de recurtentes e pigmentos (RAO *et al.*, 2002), produção de carvão ativado (OLIVEIRA *et al.*, 2008b; KANTARLII; YANIK, 2010), obtenção de óleos combustíveis, gases de pirólise e energia de resíduos de curtume (YILMAZ *et al.*, 2007; GODINHO *et al.*, 2007), produção de borracha de butadieno de acrilonitrilo (EI-SABBAGH; MOHAMED, 2011), recuperação de fibras de colágeno (SUNDAR *et al.*, 2011), produção de gelatina (CATALINA *et al.*, 2009), produção de adsorventes (TAHIRI *et al.*, 2003; ZHANG; SHI, 2004; FATHIMA *et al.*, 2009; ANANDKUMAR; MANDAL, 2011; CHABAANE *et al.*, 2011) e remediação ambiental da água (GAMMOUN *et al.*, 2007a; GAMMOUN *et al.*, 2007b).

Em relação aos efluentes líquidos dos curtumes, estes são tratados em estações de tratamento que, normalmente, compreendem as fases de pré-tratamento com separação física, tratamentos físico-químico, biológico e sedimentação, e tratamento do lodo gerado (GUTTERRES *et al.*, 2008, 2011). Apesar de eficientes para remover carga orgânica, estes métodos podem ser incapazes de remover algumas substâncias com maior capacidade recalcitrante, como o caso dos corantes.

Além dos aspectos visuais, a presença de corantes na água dificulta o tratamento através dos métodos convencionais, como biológico, devido à sua origem sintética, estabilidade química, presença de compostos fenólicos e complexos metálicos que inibem processos biológicos. Além disso, o reuso da água de tingimento não é possível na fabricação do couro, pois a presença dos corantes causaria um tingimento indesejável no couro. Desta forma, inúmeras pesquisas tem buscado a utilização de métodos avançados de tratamento de efluentes através de processos oxidativos, ozonização, técnicas eletrolíticas e ultrassônicas, filtração por membranas, fotocatalise, entre outros métodos para o tratamento de efluentes de curtumes contendo corantes (BRITES ALVES; De PINHO, 2000; MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010).

A adsorção apresenta-se como um dos métodos promissores para o tratamento de efluentes de curtumes, especialmente aqueles que contenham corantes ou outras substâncias solúveis com capacidade recalcitrante. Entretanto, o carvão ativado, embora eficiente e amplamente utilizado, apresenta custos de aquisição relativamente elevados e difícil regeneração, o que muitas vezes inviabiliza a aplicação industrial da técnica de adsorção no tratamento de efluente. Desta forma, o uso de adsorventes não convencionais, especialmente aqueles oriundos de resíduos industriais, pode reduzir custos operacionais, viabilizando a aplicação da técnica para o tratamento de efluentes de curtumes. Os próprios resíduos industriais oriundos da industrialização do couro apresentam-se como alternativa viável de uso como adsorvente, promovendo a utilização na própria unidade geradora.

Esta tese de doutorado tem como objetivo apresentar uma nova proposta para o uso dos resíduos sólidos da indústria coureira antes de seu destino final, possibilitando assim uma sobrevida a esses resíduos ao empregá-los como adsorventes alternativos de substâncias presentes em efluentes industriais do processamento do couro, em especial os corantes oriundos da operação de acabamento molhado, buscando assim a possibilidade de reciclo dos efluentes líquidos do processo. Os objetivos específicos da tese são:

- a) Propor uma alternativa para aproveitamento do farelo de couro gerado como resíduo na etapa de rebaixamento da espessura do couro e relacionar as quantidades geradas deste resíduo com volumes de banho utilizados no acabamento molhado do couro e concentrações remanescentes de corantes nestes banhos;
- b) Comparar a capacidade de adsorção de resíduos de couro (curtido ao cromo e com curtimento vegetal) em relação a corantes usados no tingimento de couro em solução aquosa em diferentes condições de pH;
- c) Estudar as isotermas de equilíbrio e a termodinâmica de adsorção de corantes em solução aquosa;
- d) Verificar os comportamentos cinéticos de adsorção de três corantes em solução aquosa em batelada agitada, bem como descrever os mecanismos de transferência de massa;
- e) Descrever os fenômenos de interação química e física do corante no adsorvente através de estudos com técnicas analíticas instrumentais;
- f) Otimizar condições da operação ou processo de adsorção e remoção do corante presente em banhos de tingimento obtidos em escala laboratorial e verificar a redução da toxicidade dos efluentes após a adsorção.

## 1.1 Histórico da linha de pesquisa

Tendo em vista as preocupações ambientais relacionadas a efluentes e resíduos da indústria do couro, pesquisadores do LACOURO realizaram um estudo de propostas de tecnologias limpas e levantamento das que estão sendo empregadas em curtumes do RS (GUTTERRES, 2004 e AQUIM *et al.* 2010), e relataram as substâncias de uso restrito em couro por questões ambientais e de exposição do consumidor (FUCK; GUTTERRES, 2008). Segundo Gutterres e Aquim (2013), a implementação de técnicas de reuso de águas requer o estabelecimento de guias, critério, padrões e procedimentos para regular as práticas de reuso. Os pesquisadores testaram com eficácia o reuso direto de águas de banhos do

processamento do couro durante a fase de ribeira (GUTTERRES *et al.*, 2008 e 2010; SEVERO, 2007) e de curtimento (AQUIM; GUTTERRES, 2012).

Baur (2012) analisou as contaminações por nitrogênio de banhos residuais de ribeira, curtimento e acabamento molhado, enquanto que Cooper *et al.* (2011) e Mella *et al.* (2012) descreveram as principais operações unitárias aplicadas no tratamento de efluentes de curtumes do estado do Rio Grande do Sul, as quais consistem de operações de pré-tratamento, de tratamento físico-químico de coagulação/floculação seguido de sedimentação e de tratamento biológico por sistema de lodos ativados.

Souza (2010), Souza *et al.* (2010) e Andrioli (2012) testaram a aplicação de enzimas para substituir o uso de produtos químicos agressivos ao meio ambiente nas operações de depilação e caleiro e Dettmer *et al.* (2012a, 2012b e 2013) desenvolveram duas novas enzimas para estas mesmas finalidades.

Com relação aos resíduos sólidos de ribeira, Priebe e Gutterres (2012a e 2012b) estudaram a obtenção de oleína de resíduos de descarte de peles, cujo processo é também descrito por Santos e Gutterres (2007). O hidrolisado proteico de colagênio da pele foi testado como recurtente (GUTTERRES; VIGANICCO, 2010) em combinação com aldeído glutárico, e mostrou bom efeito de recurtimento e enchimento do couro. Quanto ao farelo do rebaixamento do couro curtido com cromo, as seguintes alternativas testadas mostraram-se viáveis: obtenção de compósitos combinando o farelo com polímeros termoplásticos (GUTTERRES, 1996), descromagem química e enzimática do resíduo (AMARAL, 2008) e recuperação de cromo da cinza de incineração deste resíduo (PEREIRA, 2006; DETTMER *et al.*, 2010a e 2010b).

## 1.2 Limitações do trabalho

As principais limitações deste trabalho são as seguintes:

- a) Amostra de resíduos de couro: na produção de couro inúmeros fatores, assim como o destino do produto final, fazem com que as características do couro sejam distintas. Essas características dependem da matéria-prima utilizada, dos insumos e do processo de produção. O couro logo após a etapa de curtimento tem propriedades padronizadas, pois é uma commodity no mundo, e as diferenças em artigos de couro são conferidas em etapas de processo pós-curtimento. Mesmo assim, para evitar influência da matéria-prima e fatores de processo sobre os resultados, foi tomada uma amostra de resíduo de um dia de produção de um curtume que produz couros para calçado. Essa amostra foi seca

e armazenada até o seu uso. Todos os experimentos foram realizados com essa mesma amostra;

- b) Efluentes de tingimento: convencionalmente, a indústria coureira costuma, durante a etapa de tingimento, utilizar mesclas de corantes para dar o aspecto sensorial desejado relativo à cor. Neste trabalho, foram estudados três corantes escolhidos e os estudos foram realizados sem mescla de corantes. As características dos efluentes da etapa de acabamento molhado foram analisadas para cada um dos corantes em processos separados. Para os testes de adsorção em efluentes de banhos de tingimento gerados em escala piloto foi selecionado apenas um dos três corantes, com base nos dados obtidos nos testes de adsorção dos três corantes em solução aquosa;
- c) Condução do trabalho: na primeira fase dos experimentos, quando o objetivo foi à descrição dos mecanismos de transferência de massa e de interação química dos corantes com os resíduos de couro, alguns fatores que poderiam afetar a capacidade de adsorção foram negligenciados, pois o objetivo não era otimizar esses resultados. Por exemplo, a definição do melhor resíduo adsorvente levou em consideração apenas o efeito de pH, e os estudos para determinação da natureza de adsorção foram realizados na melhor condição de pH, em função de diferentes temperaturas. Técnicas de otimização de processos foram apenas utilizadas nas etapas finais do trabalho quando o objetivo foi o tratamento de efluentes de banhos de tingimento em meio agitado.

### **1.3 Estrutura do trabalho**

Esta tese de doutorado está estruturada em capítulos, conforme segue:

- a) Capítulo 1: introdução, objetivos, limitações e estrutura do trabalho, conforme apresentado;
- b) Capítulo 2: neste capítulo é feita a revisão bibliográfica no que diz respeito a aspectos relativos à adsorção, princípios, natureza, adsorventes convencionais e não convencionais. Na segunda parte deste capítulo é apresentado o processamento do couro, aspectos ambientais e formas de tratamento convencional e disposição dos resíduos sólidos e líquidos, tratamento avançado de efluentes de curtumes e aproveitamento de resíduos sólidos da indústria coureira, em especial como adsorvente alternativo;
- c) Capítulo 3: este capítulo é uma revisão bibliográfica no que diz respeito aos fundamentos do processo de adsorção. Nele, são apresentados os fundamentos

relativos a estudos de equilíbrio de adsorção e os principais modelos de isotermas e cinéticas de adsorção. São apresentados os fundamentos relativos à cinética de adsorção, tanto em batelada agitada, como em leito fixo de adsorção, modelos empíricos e modelos fenomenológicos;

- d) Capítulo 4: neste capítulo é apresentada a metodologia utilizada para a obtenção dos resultados deste trabalho;
- e) Capítulo 5: neste capítulo são apresentados os resultados obtidos na presente tese, resultados estes publicados nos artigos intitulado “*Kinetics and isotherms of leather dyes adsorption by tannery solid waste - Chemical Engineering Journal*, v. 183, p. 30 – 38, 2012” e “*Dye adsorption by leather waste: mechanisms diffusion, nature studies and thermodynamics data - Journal Chemical & Engineering Data*, v. 58, p. 873 – 882, 2012” e em outros trabalhos submetidos a congressos científicos da área, além de outros dados que ainda não foram publicados;
- f) Capítulo 6: são apresentadas as conclusões e considerações finais para continuação dos trabalhos.

## Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

Neste capítulo será apresentada a primeira parte da revisão bibliográfica sobre os temas envolvidos neste trabalho. Inicialmente, serão tratados os conceitos fundamentais de adsorção, classificação do processo de adsorção e dos adsorventes convencionais e não convencionais. Posteriormente, serão abordados itens relativos ao processamento do couro e seus efluentes.

### 2.1 Adsorção

#### 2.1.1 Introdução sobre adsorção

A adsorção é um fenômeno de superfície no qual um material (soluto) é removido de uma fase fluida (líquida ou gasosa) e acumulado na superfície de uma fase sólida. De acordo com Gupta e Suhas (2009), a história do uso de processos de adsorção para tratamento de água remete-se a tempos antigos, de cerca de 1500 a.C, quando egípcios utilizavam carvões porosos para tratamento de água e fins medicinais. Entretanto, registros científicos do fenômeno de adsorção foram observados por C.W. Scheele em 1773 na exposição de gases ao carvão. Isto foi seguido por observações feitas por Lowitz em 1785 para a remoção reversível de cor e odor produzindo compostos de água por carvão de madeira. Lowitz em 1792 e Kehl em 1793 observaram fenômeno similar com carvão vegetal e carvão animal, respectivamente. No entanto, foi Kayser quem introduziu, pela primeira vez em 1881, o termo adsorção para acumulação na superfície, diferenciando de penetração intermolecular. Ele postulou que a característica básica de um processo de adsorção é o acúmulo do adsorvato na superfície do material.

A adsorção ocorre porque os átomos de uma superfície fronteira não possuem balanceadas as forças de atração perpendiculares sobre o seu plano, possuem, portanto, certo grau de insaturação. Para as forças de atração serem balanceadas em todas as direções, o adsorvente (fase sólida) tende a adsorver moléculas presentes na fase fluida.

Do ponto de vista termodinâmico, a adsorção é um fenômeno espontâneo, e ocorre devido à diminuição da energia livre superficial e da desordem do sistema, isto é, as moléculas adsorvidas perdem graus de liberdade e, portanto, há uma diminuição de entropia (ARDIZZONE *et al.*, 1993). O processo de adsorção é, muitas vezes, reversível, de modo que a modificação da temperatura e/ou pressão, pode provocar a fácil remoção do soluto adsorvido no sólido (CRINI; BADOT, 2008).

A adsorção é um dos métodos mais populares para tratamento de águas residuais contaminadas com metais pesados, aromáticos e moléculas de coloração (CRINI, 2005). Entre os principais sistemas de adsorção, tem-se o sistema de batelada agitada, o contínuo agitado e a coluna de leito fixo.

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 relativa a processos convencionais e outros não convencionais (NOROOZI *et al.*, 2007; RAFATULLAH *et al.*, 2010).

### 2.1.2 Natureza da adsorção

Dependendo da força de adsorção, isto é, das forças 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.

A adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. As moléculas do fluido aderem à superfície do adsorvente sólido, e fica estabelecido um equilíbrio entre o fluido adsorvido e a fase fluida restante, envolvendo fenômeno de atração por forças de Van der Waals (CIOLA, 1981; FOUST *et al.*, 1982). Na adsorção física nenhuma ligação é realizada ou rompida, e a natureza química do adsorvato fica, portanto, inalterada. O aumento da temperatura produz diminuição notável na quantidade adsorvida.

Já na adsorção química, aquela na qual se formam ligações químicas entre o adsorvente e o adsorbato, a adsorção envolve o rearranjo dos elétrons do fluido que interage com o sólido e a consequente formação da ligação química. O adsorvato sofre uma mudança química e é, geralmente, dissociado em fragmentos independentes, formando radicais e átomos que são ligados ao adsorvente (CIOLA, 1981). Em muitos casos a adsorção é irreversível, e é difícil de separar o adsorvato do adsorvente (FOUST *et al.*, 1982). Do ponto de vista termodinâmico, a variação da entalpia de adsorção para os processos que envolvem quimissorção são inferiores a  $-80 \text{ kJ mol}^{-1}$ , enquanto que para a adsorção física estes valores são superiores a  $-50 \text{ kJ mol}^{-1}$  (CRINI; BADOT, 2008; LIU; LIU, 2008; MACHADO *et al.*, 2011).

Na adsorção física, por se tratar de um fenômeno de baixa força de atração, a textura dos adsorventes são as características mais importantes para o processo. Isso porque o adsorvente deverá ter área específica suficiente para a deposição do adsorbato,

além de volume e tamanho de poros adequados para a movimentação do fluido e adsorção das moléculas. Enquanto que na adsorção química, fatores como pH e composição química do adsorvato e do adsorvente são características fundamentais para que ocorra a adsorção do adsorvato pelo adsorvente, pois as interações são muito mais específicas que na adsorção física (SANGHI; BHATTACHARYA, 2002; CRINI, 2006;).

### 2.1.3 Adsorventes convencionais e alternativos

A palavra adsorvente aplica-se usualmente a um sólido que mantém o soluto na sua superfície pela ação de forças físicas. A maior parte dos adsorventes são materiais altamente porosos, porém com poros muito pequenos, que garantem áreas totais muitas vezes superiores à área externa da partícula. Em alguns casos, a área superficial pode alcançar  $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  de material sorvente (McCABE *et al.*, 1991). Os principais adsorventes são o carvão ativado, a sílica, a alumina ativada e as zeólitas.

O carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados pelas indústrias em processos de adsorção devido à sua alta porosidade e área superficial (AL-QODAH; SHAWABKAH, 2009). As principais etapas de produção do carvão ativado são a pirólise e a ativação química. A pirólise consiste na decomposição térmica de parte da matéria prima, eliminando material volátil e gases leves, produzindo uma massa de carbono fixa e uma estrutura porosa passível de ativação. A ativação consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, visando o aumento de sua área superficial interna. O processo de ativação pode ser realizado através de reação química ou por ação física. A ativação química pode ser realizada com  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , em altas temperaturas (200 a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e atmosfera controlada, e a ativação física é realizada com vapor de água ou  $\text{CO}_2$  (TSENG *et al.*, 2003; BRUM *et al.*, 2008; GRATUITO *et al.*, 2008; OLIVEIRA *et al.*, 2008b).

A sílica,  $\text{SiO}_2$ , é naturalmente um material quimicamente inativo não polar como o quartzo, mas quando possui um grupo funcional hidroxila (grupo silanol), sua superfície torna-se muito polar e hidrofílica. Sílica gel é a partícula adsorvente preparada por coagulação de uma solução coloidal de ácido silícico seguido por desidratação controlada. Silicatos de sódio líquidos são neutralizados por ácido sulfúrico e a mistura é então coagulada para a forma de hidrogel. O gel é lavado para remover o sulfato de sódio formado durante a reação de neutralização. Então ele é seco, esmagado e peneirado. Partículas de gel de sílica esférica são preparadas por secagem de pulverizador de hidrogel no ar quente (RUTHVEN, 1984; INGLEZAKIS; POULOPOULOS, 2006; GUPTA; SUHAS, 2009).

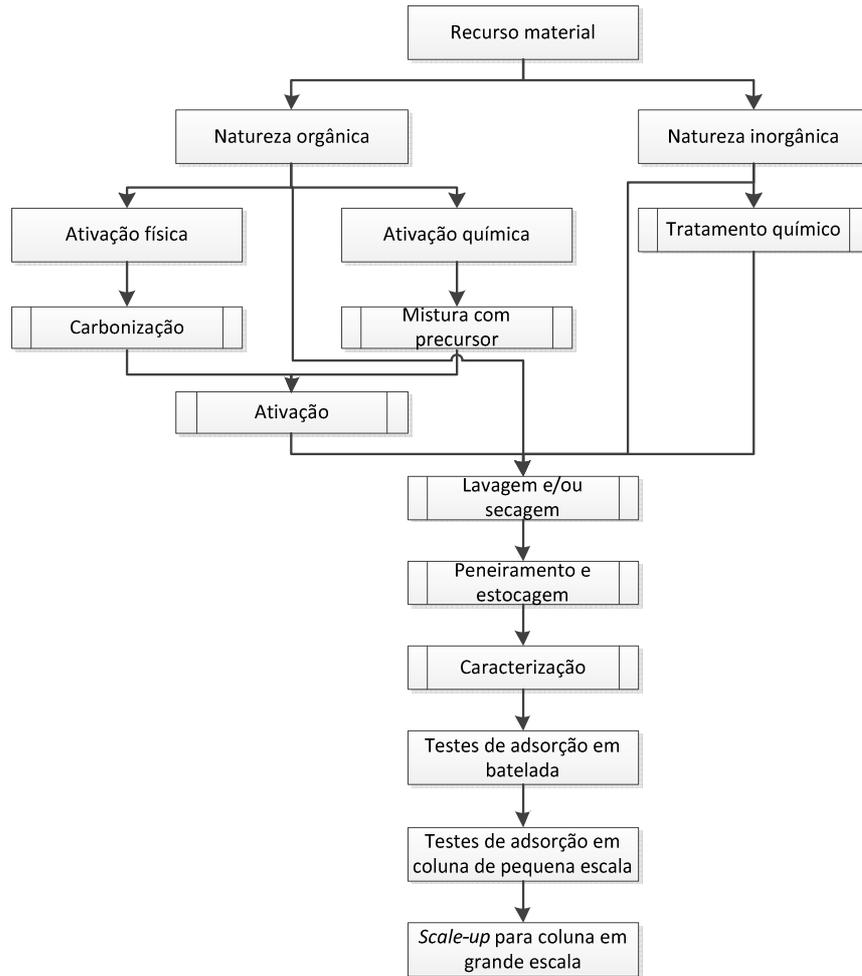
A alumina ativada é alumina amorfa ou cristalina, que é parcial ou completamente desidratada, gerando uma grande área de superfície por unidade de massa. As partículas

porosas são produzidas por desidratação de hidratos de alumina em condições controladas de temperatura até cerca de 6 % de teor de umidade. A bauxita é uma alumina cristalina porosa que ocorre naturalmente, contaminada com Caulinita e óxidos de ferro, tendo área de superfície variando de 25 a 250 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (SUZUKI, 1990; INGLEZAKIS; POULOPOULOS, 2006; GUPTA; SUHAS, 2009).

As zeólitas são minerais com estruturas cristalinas compostas de unidades tetraédricas, no centro da qual está localizado um átomo de silício (Si) com quatro átomos de oxigênio que o rodeia. Os átomos centrais de Si podem ser substituídos por alumínio, formando aluminosilicatos com estrutura aberta capaz de acomodar uma grande quantidade de íons positivos através de troca iônica. Além disso, sua estrutura uniforme em relação aos poros permite que ela seja utilizada como peneira molecular, excluindo moléculas por seu tamanho (RUTHVEN, 1984; SUZUKI, 1990; TAFFAREL; RUBIO, 2010).

Como o projeto e o funcionamento de sistemas de adsorção são relativamente simples e, portanto, pouco onerosos, o custo do adsorvente e os custos adicionais da regeneração, se necessária, podem ser uma fração significativa do custo global do processamento (GUPTA *et al.*, 2009). Os custos globais são, muitas vezes, o limitante da aplicação industrial desta tecnologia (LAZARIDIS *et al.*, 2003; DEMIRBAS, 2009). Por esse motivo, inúmeras pesquisas têm buscado materiais alternativos para uso em adsorção, especialmente em meio líquido.

Os adsorventes alternativos podem ser classificados de acordo com a fonte em que está disponível ou sua natureza. São classificados de acordo com sua fonte como i) materiais naturais, como madeira, turfa, carvão, lignina, etc.; ii) resíduos industrial/agrícola/domésticos ou subprodutos industriais, tais como detritos, lamas, cinzas volantes, bagaços, etc.; e iii) produtos sintetizados. São classificados de acordo com sua natureza de acordo com os precursores orgânico ou inorgânico (AHMARUZZAMAN, 2006; GUPTA; SUHAS, 2009; RAFATULLAH *et al.*, 2010). Desta forma, tendo como base de classificação a natureza dos adsorventes, Gupta *et al.* (2009) sugerem um protocolo geralmente adotado pelos pesquisadores para desenvolvimento, utilização e aplicação de adsorventes de baixo custo.



Fonte: Gupta *et al.* (2009)

Figura 1 - Protocolo para o desenvolvimento de estudos em adsorção com adsorventes alternativos

De acordo com o protocolo sugerido por Gupta *et al.* (2009), os materiais orgânicos podem ser utilizados como matéria prima para a produção de carvão ativado, seja por ativação química ou física, ou utilizados diretamente como adsorventes após limpeza e classificação previa. Os precursores inorgânicos podem ser utilizados diretamente ou previamente tratados quimicamente para a melhoria de suas características de adsorção. Entretanto, apesar das pesquisas seguirem este protocolo, existe uma grande diversificação de condições experimentais entre estudos utilizando adsorventes não convencionais o que impede uma relação direta de eficiência entre eles. É possível apenas uma apresentação genérica de alguns detalhes que caracterizam a capacidade de adsorção do material. Estes dados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Capacidades de adsorção de diferentes adsorventes

Adsorvente	Classificação	Poluente	Capacidade de adsorção (mg g <sup>-1</sup> )	Referência
Cinzas de xisto	Resíduo industrial	Deltamethrin (pesticida)	11,0	Al-Qodah <i>et al.</i> (2007)
Resíduos de couro termo-químico ativados	Resíduo industrial	Cr(VI)	217,0	Anandkumar e Mandal (2011)
Casca de Banana/Laranja	Bissorventes	Rodamina B	250,0	Annadurai <i>et al.</i> , 2002
		Azul de metileno	20,8/18,6	
Serragem de madeira modificada	Sintetizado	Rodamina B	20,6/14,3	Ansari <i>et al.</i> (2012)
		Vermelho do Congo	9,1	
Argila ativada	Natural	Cr(III)	95,0	Arfaoui <i>et al.</i> (2005)
Carvão ativado derivado de resíduos do processamento de oliva	Convencional	Azul de Metileno	300,0	Baccar <i>et al.</i> (2010)
Quitosana	Biopolimero	Azul ácido 1	1078,0	Cheng <i>et al.</i> (2009)
Bentonita ativada	Natural	Amarelo ácido 194	71,1	Espantaleón <i>et al.</i> (2003)
		Nonilfenol etoxilado	450,0	
Carvão ativado de resíduos de indústria açucareira	Convencional	Cr(III)	41,2	Fahim <i>et al.</i> (2006)
Zeolita	Natural	Amônia	4,2	Farkaš <i>et al.</i> (2005)
Lodo biológico de ETE	Biosorvente	Amarelo ácido 17	133,3	Gao <i>et al.</i> (2010)
Serragem de madeira	Natural	Verde Malaquita	74,5	Garg <i>et al.</i> (2003)
Cinzas volantes	Resíduo industrial	Cromo Ômega Vermelho	0,7	Ho e McKay (1999)
Resíduos de pele carregadas com Fe	Resíduo industrial	Fosfato	72,0	Huang <i>et al.</i> (2009)
Carvão de resíduos de sagu	Convencional	Rodamina B	16,2	Kadirvelu <i>et al.</i> (2005)
Casca de mandioca	Resíduo agrícola	Ni (II)	57,0	Kurniawan <i>et al.</i> (2011)
Carvão ativado produzido a partir de lodo biológico de ETE	Convencional	Azul de metileno	158,7	Li <i>et al.</i> (2011)
		Vermelho Reativo 24	64,9	
Casca de canola	Resíduo agrícola	Vermelho direto 80	8,7	Mahmoodi <i>et al.</i> (2011)
Cinzas de casca de arroz	Resíduo industrial	Azul brilhante	26,0	Mane <i>et al.</i> (2007)
Polpa de bicho da ceda	Resíduo agrícola	Azul básico 41	555,0	Noroozi <i>et al.</i> (2007)

Tabela 1- Continuação

Adsorvente	Classificação	Poluente	Capacidade de adsorção (mg g <sup>-1</sup> )	Referência
Serragem de madeira	Natural	Azul básico 3	67,6	Ouazene e Lounis (2012)
Quitosana	Biossorvente	Vermelho 400	529,0	Piccin <i>et al.</i> (2009)
Carvão ativado de lodo biológico	Convencional	Azul de metileno	194,0	Rozada <i>et al.</i> (2003)
Casca de castanha de caju	Resíduos agrícola	Vermelho do congo	5,2	Senthil Kumar <i>et al.</i> (2010)
Carvão ativado	Convencional	Naftaleno-2-ácido sulfínico	140,0	Song <i>et al.</i> (2006)
Zeólita modificada	Sintetizado	Dodecil benzeno sulfonato de sódio	30,7	Taffarel e Rubio (2010)
Bentonita	Natural	Cr(III)	49,7	Tahir e Naseem (2007)
Carvão ativado de casca de coco	Convencional	Azul de metileno	480,3	Tan <i>et al.</i> (2007)

Como pode ser observado, os dados exemplificados na Tabela 1 demonstram que o avanço em relação a variedades de materiais adsorventes não convencionais e de baixo custo são notórios. Além disso, a redução dos custos de tecnologias de adsorção com a utilização de adsorventes alternativos faz com que estes sejam atrativos do ponto de vista industrial, mesmo que apresentem capacidades de adsorção inferiores aos adsorventes convencionais (GUPTA *et al.*, 2009). Entretanto, existem várias razões que dificultam a transferência da tecnologia para a aplicação industrial, dentre elas, variabilidade do material, falta de informações a respeito de sua composição e grupos funcionais, falta de comparação dos dados com um adsorvente convencional, falta de estudos com efluentes reais tendo em vista que a grande maioria é realizada com soluções aquosas, falta de conhecimento dos mecanismos de sorção, falta de estudos em sistemas pilotos e escala industrial (CRINI, 2006).

## 2.2 Indústria coureira e seus aspectos ambientais

A indústria brasileira de couro possui cerca de 750 curtumes, sendo que 30 % destes curtumes estão localizados no Rio Grande do Sul. No Estado, os curtumes são responsáveis pela geração de 13,7 mil empregos, estando a maior parte desses curtumes localizada na região do Vale dos Sinos (ABQTIC, 2012). A importância econômica dessa indústria tem como contraponto as questões ambientais relativas ao processamento do

couro. O entendimento do processamento do couro e as questões ambientais relativas a ele são apresentados a seguir.

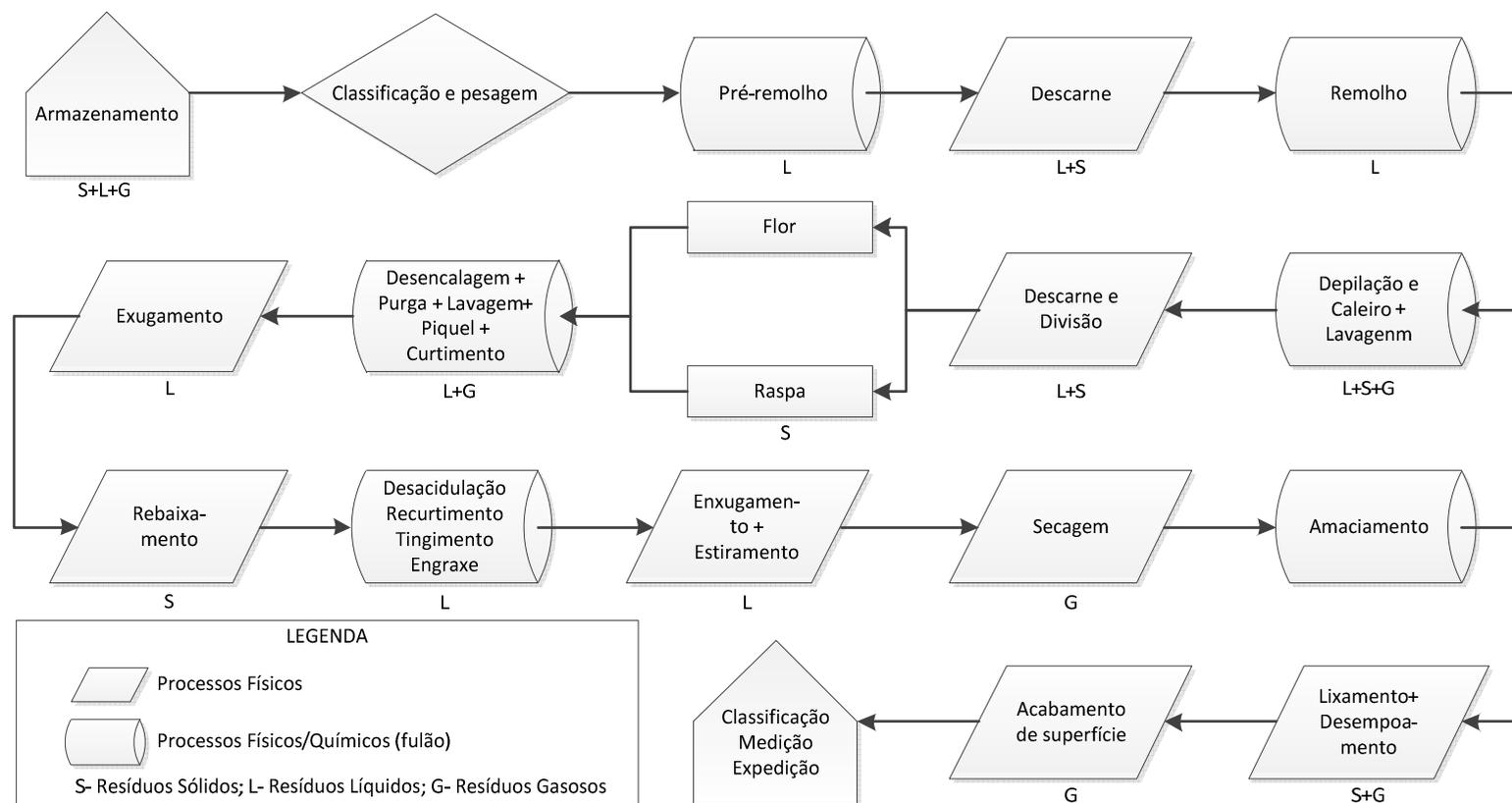
### **2.2.1 Processamento do couro**

O couro provém de uma pele animal que passa por uma série de operações para limpeza, eliminação de alguns materiais e preparo, chamadas de ribeira, etapas de curtimento para estabilização química, bioquímica e térmica, e por tratamentos de acabamento. O couro é destinado à confecção de calçados, peças de vestuário, revestimentos de mobília e de estofamentos de automóveis, bem como fabricação de outros artigos. As etapas do processo, que envolvem tratamentos químicos das peles em banhos, para sua limpeza ou para condicionamento de suas fibras, bem como etapas intermediárias de lavagem com água, são realizadas em equipamentos chamados fulões, que são tambores horizontais fechados, normalmente de madeira, dotados de dispositivos para rotação em torno de seu eixo horizontal, com porta na superfície lateral para carga e descarga das peles, e dispositivos para adição dos produtos químicos (AQUIM, 2004; SOUZA, 2010; MANCOPES,2011).

As outras operações são físico-mecânicas, algumas realizadas manualmente (recortes), e a maioria em máquinas específicas com sistemas de cilindros de transporte e cilindros dotados de navalhas ou compressão, onde, basicamente, procura-se remover física e mecanicamente materiais da camada mais externa das peles, como gorduras, carnes e apêndices (etapas pré-descarne e descarne), dividir a pele em camadas (camada flor e camada raspa) e ajustar a espessura (AQUIM, 2004; SOUZA, 2010; MANCOPES,2011).

A Figura 2 apresenta um fluxograma genérico do processamento do couro, até a etapa de acabamento final, destacando-se os principais pontos de geração de resíduos. Abaixo de cada processo são descritos os estados físicos dos resíduos gerados.

A fase da ribeira consiste das etapas realizadas até antes do curtimento, e tem por objetivo promover limpeza e realizar a eliminação das diferentes partes e substâncias das peles que não irão constituir os produtos finais - os couros -, bem como preparar sua matriz de fibras colagênicas (estrutura protéica a ser mantida), para reagir adequadamente com os produtos químicos das etapas seguintes, o curtimento e o acabamento (AQUIM, 2004; SOUZA, 2010; MANCOPES,2011).



Fonte: adaptado de material disponível em <<http://www.ppgeq.ufrgs.br/projetos/curtumes/>>

Figura 2 - Etapas do processamento de couro e geração de efluentes

O curtimento é o processo pelo qual a pele, pré-tratada nas etapas de ribeira, é transformada em couro, tornando a pele imputrescível e estabilizando química e hidrotermicamente a estrutura do colagênio. Esse processo ocorre através de formação de ligações químicas cruzadas (*crosslinkings*) entre as hélices triplas do colagênio (SILVA *et al.*, 2006; GUTTERRES, 2008). Segundo Brown e King (1996), a técnica de curtimento com sais de cromo, patenteada por M. Dennis (patente n° 495028, USA, 1893) é a mais utilizada. Entretanto, processos utilizando outros minerais, taninos vegetais e sintéticos, e outras substâncias são possíveis, dependendo do artigo que se pretende. Após o curtimento e classificação dos couros, estes passam por operações de enxugamento e rebaixamento, onde têm sua umidade e espessura reduzidas e uniformizadas. O acabamento do couro é subdividida nas seguintes fases: acabamento molhado, secagem, pré-acabamento e acabamento final.

O acabamento molhado, ou pós-curtimento, tem os objetivos principais de conferir características especiais à estrutura fibrosa e interfibrilar com substâncias que vão se ligar a estrutura de colagênio, dando enchimento e melhorando propriedades físicas, mecânicas e sensoriais (toque), conferir cor e proporcionar impermeabilidade, maciez e flexibilidade (AQUIM, 2004; SOUZA, 2010).

Antes do pré-acabamento o couro é submetido às operações de secagem. No pré-acabamento a operação de impregnação tem por objetivo conferir firmeza e adesão da estrutura (firmar a camada termostática do couro). Outras operações são realizadas nesta etapa como aplicação de stucco, lixamento e desemoamento a fim de conferir características físicas e de corrigir pequenos defeitos no couro. Operações mecânicas de amaciamento também estão incluídas no pré-acabamento (AQUIM, 2004; SOUZA, 2010).

O acabamento final é um conjunto de etapas que confere ao couro seu aspecto definitivo, por meio de aplicações de camadas de composições de produtos formadores de filme sobre a superfície do couro, prensagens e estampagens. No final, é feita a medição da área de couro produzida (AQUIM, 2004; SOUZA, 2010).

### **2.2.2 Aspectos ambientais da produção de couro**

Para a produção de couros são necessários quatro insumos principais: água, pele, produtos químicos e energia. No processo são gerados grandes volumes de efluentes contendo produtos tóxicos (cromo, sulfeto e outros) e com altas cargas de DBO e DQO. A Tabela 2 apresenta cargas médias de poluição nos efluentes produzidos por curtumes, sob boas práticas ambientais em seus processos produtivos (IULTCS, 2012a).

Tabela 2 - Cargas de contaminação observados em efluentes de curtumes por tonelada de matéria-prima processada

Etapa	Água (m <sup>3</sup> t <sup>-1</sup> )	DQO (kg t <sup>-1</sup> )	DBO5 (kg t <sup>-1</sup> )	SS (kg t <sup>-1</sup> )	NTK (kg t <sup>-1</sup> )
Ribeira	7 - 25	120 – 160	40 - 60	70 - 120	9 - 14
Curtimento	1 – 3	10 – 20	3 - 7	5 - 10	0 - 1
Pós-curtimento	4 – 8	15 – 40	5 - 15	10 - 20	1 - 2
Acabamento	0 – 1	0 – 10	0 - 4	0 - 5	ND
Total	12 - 37	145 – 230	48 - 86	85 - 155	10 - 17

DQO: Demanda Química de oxigênio; DBO5: Demanda bioquímica de oxigênio; SS: Sólidos suspensos; NTK: Nitrogênio total por Kjeldhal. Fonte: IULTCS (2012a)

Os efluentes das etapas de acabamento molhado ou pós-curtimento são caracterizados pela presença de corantes, surfactantes, óleos, taninos sintéticos e taninos vegetais, dentre outras substâncias, que elevam o nível de toxicidade dos efluentes e interferem na eficiência dos sistemas convencionais de tratamento de efluentes. A descarga de efluentes que contenham corantes em mananciais de águas superficiais conduz às seguintes consequências: problemas estéticos devido à presença dos corantes, mesmo em pequenas concentrações; redução da capacidade de re-oxigenação da água, alterando as concentrações de oxigênio dissolvido no meio; redução de penetração de luz solar, que por sua vez perturba as atividades fotossintetizadoras no sistema aquático; ocorrência de toxicidade crônica e aguda, além de alguns corantes (principalmente azo corantes) alterarem a eficiência de sistemas de tratamento de efluentes (CRINI; BADOT, 2008; ARAMI *et al.*, 2006; KADIRVELU *et al.*, 2005).

Além da grande quantidade de água utilizada e dos efluentes gerados no processo, as etapas de processamento do couro produzem quantidades significativas de resíduos sólidos. No processamento de 1 t de pele salgada são obtidos aproximadamente 200 a 250 kg de couro finalizado (AQUIM, 2004; COOPER *et al.*, 2011). Além disso, a presença de cromo em parte dos resíduos que são gerados limita o seu aproveitamento.

De acordo com Gutterres (1997), a problemática dos resíduos contendo cromo deve-se ao fato que, apesar do cromo trivalente ser a espécie final e estável no meio ambiente, no estabelecimento dos padrões dos efluentes industriais, tem sido necessário avaliar a possibilidade de conversão do Cr(III) para Cr(VI), esta última prejudicial aos seres vivos pelo seu potencial carcinogênico.

A norma ambiental brasileira NBR 10004 (ABNT, 2004b) classifica os resíduos sólidos cromados como Classe I – Perigosos, necessitando tratamento e destinação adequados. Até o momento, o modo mais seguro de disposição de resíduos de cromo

curtido ao cromo é a disposição em aterros de resíduos sólidos perigosos, que é uma alternativa custosa e ambientalmente inapropriada.

Segundo Gutterres (2006b), antes de tratar da disposição final dos resíduos sólidos é necessário avaliar a possibilidade de minimização das quantidades geradas através de modificações nos processos produtivos e segregação, reciclagem e, em seguida, aproveitamento do resíduo por outros segmentos industriais. Desta forma, as pesquisas nesta área têm buscado alternativas para a utilização de diversos resíduos do processamento de couro, como por exemplo: produção de recurtentes e pigmentos (RAO *et al.*, 2002), produção de cromato de sódio das cinzas dos resíduos de couro através de tratamento térmico (DETTMER *et al.*, 2010a e 2010b), produção de carvão ativado (OLIVEIRA *et al.*, 2008b; KANTARLI *et al.*, 2010), produção de oleína a partir de resíduos de descarte do couro (PRIEBE; GUTTERRES, 2012a; e PRIEBE; GUTTERRES, 2012b) obtenção de óleos combustíveis, produção de hidrolisado proteico para uso no recurtimento (GUTTERRES; VIGANICCO, 2010), obtenção de gases de pirólise e energia de resíduos de curtume (YILMAZ *et al.*, 2007; GODINHO *et al.*, 2007), produção de borracha de butadieno de acrilonitrilo (EL-SABBAGH *et al.*, 2011), recuperação de fibras de colágeno (SUNDAR *et al.*, 2011); produção de gelatina (CATALINA *et al.*, 2009), produção de pigmentos para cerâmicas (SREERAM *et al.*, 2010), entre outras (TAHIRI *et al.*, 2003; ZHANG; SHI, 2004; GAMMOUN *et al.*, 2007a; GAMMOUN *et al.*, 2007b; TAHIRI; De La GUARDIA, 2009; FATHIMA *et al.*, 2009; CHABAANE *et al.*, 2011; ANANDKUMAR; MANDAL, 2011).

Ainda, as emissões atmosféricas dos curtumes podem causar odores, perceptíveis mesmo distante da indústria, ou causar problemas de saúde ocupacional. Nas etapas de ribeira, os odores desagradáveis são gerados por substâncias como gás sulfídrico, amônia e subprodutos aminados. No acabamento, compostos orgânicos voláteis (COV) podem ser gerados a partir de solventes orgânicos utilizados nas lacas, além de água em suspensão (aerosóis) e sólidos particulados das operações de rebaixamento, lixamento e remoção do pó (GANEM, 2007). O Quadro 1 apresenta um resumo dos principais compostos contaminantes em diferentes etapas do processo de produção de couro.

Quadro 1 - Poluentes e impactos ambientais potenciais das etapas de processamento do couro

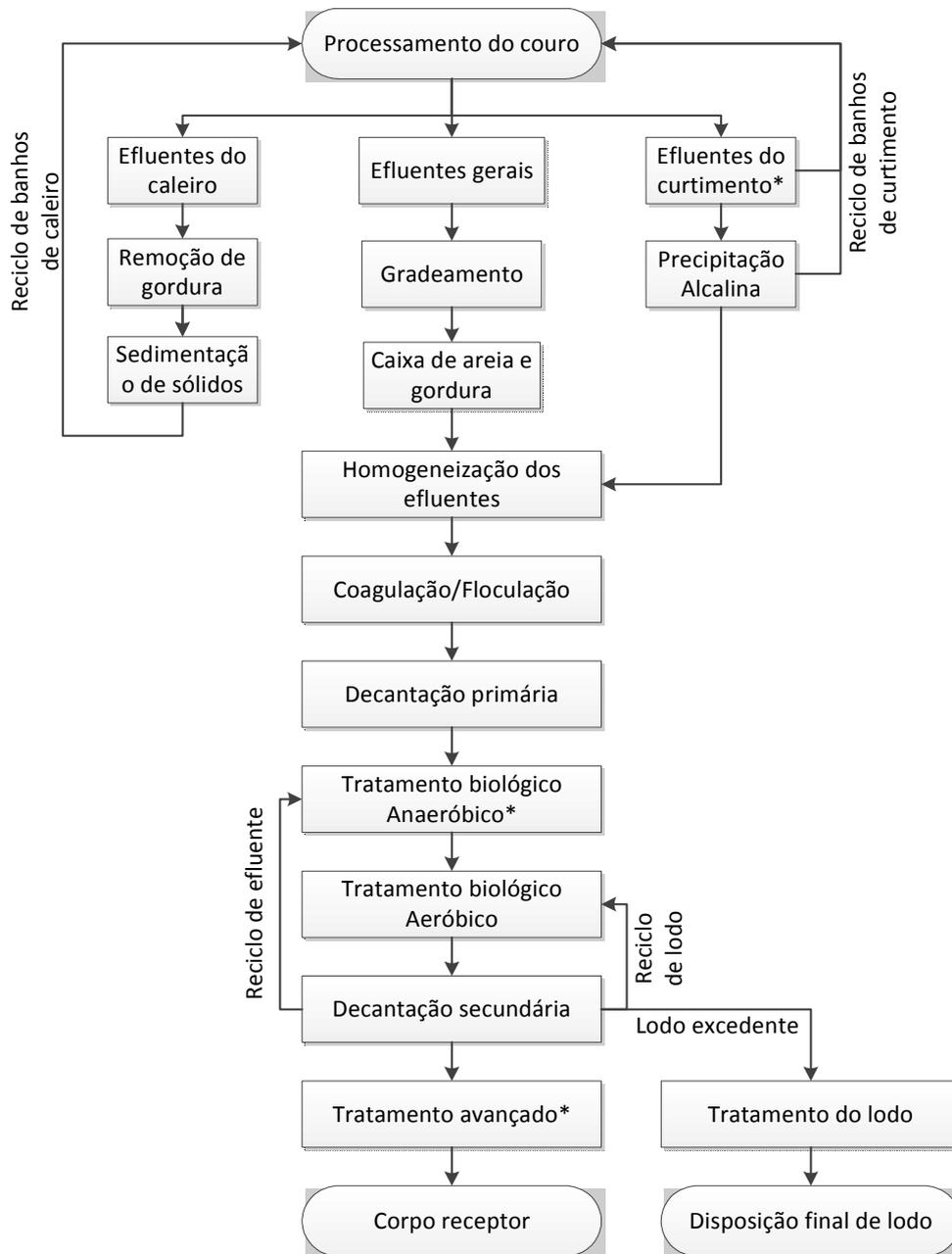
Etapa	Poluição	Poluente	Impacto ambiental e Cuidados
Conservação e armazenamento das peles	Gasosa	NH <sub>3</sub> , COV	Poluição e odor desagradável
	Líquida	Líquidos eliminados pelas peles e restos de animais, sal	Necessidade de tratar os efluentes contaminados
	Sólida	Aparas de peles sal	Necessidade de tratar os efluentes contaminados
Ribeira	Gasosa	H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> e COV	Poluição e odor desagradável
	Líquida	Banhos de lavagens, banhos residuais contendo cal, sulfeto de sódio, carga orgânica, aminoácidos, nitrogênio, conservantes, tensoativos, albumina	Necessidade de tratar os efluentes contaminados
	Sólida	Resíduos de descarte e aparas	Boas possibilidades de aproveitamento destes resíduos
Curtimento	Líquida	Sais minerais e orgânicos, cromo e tanino, cloreto de sódio	Necessidade de tratar os efluentes contaminados
Acabamento	Gasosa	COV, solventes, material particulado da aplicação do acabamento sobre o couro	Poluição e odor desagradável
	Líquida	Banhos de lavagens, banhos residuais contendo cromo, taninos, sais corantes, óleos, surfactantes, etc.	Necessidade de tratar os efluentes contaminados
	Sólida	Restos de couro (pó, farelo, recortes semi-acabados), pó de lixa, resíduos de tinta, resinas, etc.	Contaminação do solo e das águas subterrâneas na disposição de resíduos

### 2.2.3 Tratamento convencional e avançado de efluentes líquidos de curtumes

Em estações de tratamento de águas residuais de curtumes, dispositivos mecânicos preliminares precedem o tratamento físico-químico e/ou biológico. Estes dispositivos (grades e caixas de areia) são usados para remover areia, cascalho, fibras, substâncias flutuantes e materiais de modo a evitar obstruções e melhorar o desempenho das fases de tratamento subsequentes. O controle do fluxo geralmente é realizado através de tanques de detenção para equalização de vazão. O tratamento físico-químico é realizado para coagulação/floculação química do material não sedimentável presente nos efluentes. Assim, os flocos são removidos por sedimentação em tanques apropriados, os chamados decantadores primários. O tratamento biológico, principalmente pelo processo de lodos

ativados, é necessário para remover matéria orgânica solúvel e coloidal dos resíduos líquidos, sendo necessária uma posterior sedimentação para remoção do excesso de lodo (COOPER *et al.*, 2011; DURAI; RAJASIMMAN, 2011).

A Figura 3 apresenta o fluxograma do tratamento convencional de efluentes, utilizado na maioria dos curtumes no Rio Grande do Sul. Marcados com asterisco (\*) estão apresentados os processos que não são aplicados em todos os curtumes, porém são vistos como processos potenciais de serem aplicados.



Fonte: Autor

Figura 3 - Fluxograma do tratamento convencional de efluentes de curtumes

No eixo central da Figura 3 estão as etapas do tratamento comumente observadas em estações de tratamento de efluentes de curtumes. Ainda, de acordo com Cooper *et al.* (2011) os curtumes no Rio Grande do Sul, além de executar as etapas principais do tratamento, adotam práticas de reutilização dos banhos de caleiro, através de operações de retirada de gordura e separação dos sólidos (lado esquerdo da figura). Já em relação aos banhos de curtimento contendo cromo, alguns dos curtumes adotam técnicas de recuperação do cromo, por precipitação alcalina e/ou reutilização total ou parcial dos banhos na etapa de curtimento (lado direito da figura) (MELLA *et al.*, 2012). Em relação ao tratamento biológico, os sistemas de tratamento com lodos ativados de alguns curtumes utilizam fases aeróbias e anóxicas para remoção de nitrogênio. Ainda, existe a considerada preocupação a respeito dos métodos de monitoramento, análises de toxicidade e a utilização de tratamento avançado, para remoção de poluentes em águas residuais, visando cumprir os padrões de emissão de efluentes em corpos d'água (COOPER *et al.*, 2011; CONSEMA, 2006a; CONSEMA, 2006b).

Os processos avançados de tratamento de efluentes, também chamados de processos de tratamento terciário, são utilizados para aumentar a qualidade da água além do que foi obtido através do tratamento convencional (físico-químico/biológico) (GANEM, 2007; GUTTERRES; AQUIM, 2013).

Apesar de amplamente utilizados e eficientes na remoção de DBO (COOPER *et al.*, 2011), os processos biológicos de tratamento de efluentes tem apresentado dificuldades devido à toxicidade dos efluentes de curtumes. Isso se deve especialmente a baixa biodegradabilidade destes efluentes (DURAI; RAJASIMMAN, 2011). Além disso, os processos convencionais não são eficientes ao ponto de permitirem o reuso da água em qualquer etapa do processo. Desta forma, pesquisas têm sido conduzidas para o desenvolvimento de sistemas de tratamento avançado para regeneração da qualidade das águas residuais, ou a complementação dos processos convencionais, a fim de remover componentes específicos, atendendo às normas ambientais vigentes (COOPER *et al.*, 2011).

Zonas úmidas enraizadas ou *wetlands* são tecnologias passivas que tem recebido atenção, devido aos seus resultados no tratamento de efluentes e ao baixo custo operacional. Esta tecnologia tem apresentado resultados eficientes na remoção de carga orgânica nitrogênio total, nitrogênio amoniacal, fósforo e cromo de efluentes de curtumes (KASEVA; MBULIGWE, 2010; DOTRO *et al.*, 2011; CALHEIROS *et al.*, 2012).

Os processos físicos são uma das alternativas para os processos químicos convencionais, para a redução do impacto ambiental e depuração dos efluentes. Entre os procedimentos físicos, expandiu-se nos últimos anos a aplicação de tecnologias de

membrana para tratamento de águas residuais, especialmente devido às reduções nos custos dos equipamentos e aumento nas possibilidades de aplicação (MLAIK *et al.*, 2012). Os processos com membrana são mais uma tecnologia limpa no tratamento de diversos efluentes de processos industriais para separação, purificação, concentração e fracionamento dos solutos. Os processos de separação por membrana são divididos em microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa. A utilização de processos de separação por membranas é discutida em relação à recuperação do cromo em efluentes da operação de curtimento. Pesquisas reportam a possibilidade de uso desta tecnologia em efluentes da etapa de ribeira e acabamento molhado (BRITES ALVES; De PINHO, 2000; CASSANO *et al.*, 2001; SAALAN *et al.*, 2001; SCHOLZ *et al.*, 2003; CASSANO *et al.*, 2003)

O tratamento eletrolítico consiste em uma tecnologia emergente, e sua aplicação para tratamento de águas residuais tem recebido crescente atenção devido a vantagens, tais como, simplicidade dos equipamentos, curtos tempos de retenção e facilidade de operação, o que contribui para a redução dos custos operacionais em aplicativos de grande escala, além da compatibilidade ambiental (ASSELIN *et al.*, 2008; MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; ŞENGİL *et al.*, 2009). A remoção dos componentes pode se dar por eletrocoagulação/eletrofloculação, eletrorredução ou eletroxidação (ROESSLER; JIN, 2003; MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; TCHAMANGO *et al.*, 2010; SONG *et al.*, 2010; MASCIA *et al.*, 2010; MELLA *et al.*, 2013). Apesar da comprovada eficiência do processo, o número de pesquisas na área é bastante restrito, sendo que o objetivo destas pesquisas é, principalmente, a remoção de cromo (OUEJHANI *et al.*, 2008; HAMMAMI *et al.*, 2009; DURANTE *et al.*, 2010), fenóis (COSTA; OLIVI, 2009; MASCIA *et al.*, 2010; SONG *et al.*, 2010, MELLA *et al.* 2013), enxofre (MURUGANANTHAN *et al.*, 2004), DQO (SZPYRKOWICZ *et al.*, 2005a ; KURT *et al.*, 2007; BASHA; SOLOMAN, 2009; COSTA; OLIVI, 2009), Nitrogênio total (SZPYRKOWICZ *et al.*, 2001; SZPYRKOWICZ *et al.*, 2005) e Nitrogênio amoniacal (SZPYRKOWICZ *et al.*, 2001; MIN *et al.*, 2004; SZPYRKOWICZ *et al.*, 2005), além da viabilidade da utilização desta tecnologia como complemento dos processos biológicos (PANIZZA; CERISOLA, 2004; SZPYRKOWICZ *et al.*, 2005).

A troca iônica é um processo de transferência de íons específicos, de uma solução pouco concentrada para outra, mais concentrada. Os íons presentes no efluente são substituídos por quantidades equivalentes de espécie iônica, que apresentam menor potencial de perigo, presente na matriz da fase sólida insolúvel (ALEXANDRATOS, 2009; GUPTA; SUHAS, 2009). A remoção de metais através de processos convencionais de precipitação química, na forma de óxidos ou hidróxidos metálicos, apresenta desvantagem no que tange a quantidade de lodo gerado com pequenas concentrações de material recuperado (DABROWISKI *et al.*, 2004). Desta forma, a recuperação de cromo de efluentes

de curtimento através da troca iônica é vantajosa (PETRUZZELLI *et al.*, 1994; TIRAVANTI *et al.* 1997; KOCAOBA; AKCIN, 2002).

Os processos oxidativos avançados (POAs) são tecnologias emergentes para o tratamento de efluentes que possuem elevada concentração de compostos recalcitrantes. Os compostos recalcitrantes são substâncias com baixa biodegradabilidade que apresentam alta toxicidade à biota responsável pelo processo biológico de tratamento, inibindo o seu crescimento (RODRIGUEZ *et al.*, 2008). Estes processos ocorrem devido à oxidação direta do poluente por compostos oxidantes, como o ozônio, por exemplo, ou a formação de radical hidroxila, o que pode ser conseguido através de uma reação fotocatalítica (SAUER *et al.*, 2006; DI-IACONI, 2012). Os principais processos oxidativos avançados envolvem a oxidação direta com ozônio, processos fotocatalizados com radiação ultravioleta (UV) com  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$ , reagente Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ ) e Foto-fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} + \text{UV}$ ), sendo que resultados satisfatórios são observados, especialmente com a combinação destes processos com sistemas biológicos de tratamento de efluentes (RODRIGUEZ *et al.*, 2008; LOFRANO *et al.*, 2010; VIJAYALAKSHMI *et al.*, 2011; SRINIVASAN *et al.*, 2012). Entretanto, os compostos intermediários da degradação oxidativa podem apresentar toxicidade superior aos antes presentes no efluente (OLLER *et al.*, 2011; MARUGÁN *et al.*, 2012)

De forma geral, a eficiência energética apresentada como vantagem nos processos convencionais tem sido equiparada pela eficiência energética dos processos avançados, devido principalmente, aos avanços tecnológicos na confecção de materiais mais modernos, barateamento dos processos e equipamentos (NAGARALE *et al.*, 2006; POHL, 2006).

#### **2.2.4 Adsorção aplicada ao tratamento de efluentes em curtumes**

Apesar da adsorção não ser uma tecnologia aplicada na indústria coureira, este processo tem sido estudado em nível de pesquisa como possível técnica de tratamento de contaminantes presentes em efluentes de curtumes, especialmente cromo, corantes, polifenóis, compostos naftalênicos e amônia. A Tabela 3 apresenta resultados da literatura relativos à capacidade de adsorção de alguns contaminantes da indústria coureira.

Em relação à adsorção de corantes, Gu *et al.* (2008) observaram que a capacidade de adsorção do corante Amarelo Ácido 11 por fibras de colagênio reticuladas com ferro (III) foi de  $485,2 \text{ mg g}^{-1}$ . Entretanto, Zhang e Shi (2004) observaram que a capacidade deste mesmo corante por couro curtido ao cromo foi cerca de 2 vezes superior à capacidade das fibras de colagênio reticuladas com ferro. Além disso, Zhang e Shi (2004) observaram que a capacidade de adsorção de corantes aniônico por couro curtido ao cromo, reduz

significativamente com o aumento do pH. Sepúlveda *et al.* (2004) e Cheng *et al.* (2009) observaram que a adsorção do corante Preto Ácido 1 por turfa e quitosana, respectivamente, possui natureza eletrostática, provavelmente pela interação entre grupamentos positivos dos adsorventes com o grupamento  $R-SO_3^-$  do corante. Neste caso, a quitosana possui capacidade de adsorção cerca de quarenta vezes superior à turfa.

Tabela 3 - Capacidade de adsorção de poluentes em efluentes em curtumes

Adsorvente	Adsorbato	Capacidade de adsorção ( $mg\ g^{-1}$ )	Referência
Fibras de colágeno com Fe(III)	Amarelo Ácido 11	485,2	Gu <i>et al.</i> , 2008
Couro curtido ao cromo	Amarelo Ácido 11	980,4	Zhang e Shi (2004)
	Vermelho Direto 31	1369,0	
Quitosana	Preto Ácido 1	1078,0	Cheng <i>et al.</i> (2009)
Turfa	Preto Ácido 1	24,5	Sepúlveda <i>et al.</i> (2004)
Zeólita	Amônia	19,9	Shao-lan <i>et al.</i> (2009)
Bentonita modificada com $Al(OH)_3$	Cr(III)	~120,0	Volzone e Garrido (2008)
Argila Betuminosa	Cr(III)	49,8	Tahir e Naseem (2007)
	Cr(III)	41,2	Fahim <i>et al.</i> (2006)
Carvão Ativado	Cr(VI)	116,9	Mohan <i>et al.</i> (2007)
	Ácido Naftalênico Sulfônico	183,5	Song <i>et al.</i> (2006)

Em relação à adsorção de cromo (III), Volzone e Garrido (2008) demonstraram que a capacidade de adsorção deste metal por bentonita modificada com  $Al(OH)_3$  foi superior a  $120\ mg\ g^{-1}$ . Entretanto, esses valores só são alcançados quando o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorbato foi superior a 25 dias. Enquanto isso, a adsorção de cromo (III) por carvão ativado é realizada em cerca de 3 h (FAHIM *et al.*, 2006). Mohan *et al.* (2007) citam em seu trabalho a adsorção de Cr(VI) de efluentes de curtumes por carvão ativado. Em seus testes, estes pesquisadores utilizam solução aquosa de Cr(VI) como efluente sintético, numa concentração entre 0 e  $100\ mg\ L^{-1}$ , não reportando nenhuma caracterização de efluentes de curtumes. Segundo os autores, esta é a concentração observada deste poluente em efluentes em nível industrial. Segundo Gutterres (1997), a espécie química do cromo presente em águas residuárias é o cromo trivalente, devido à formação de complexos estáveis, principalmente na forma de sulfato básico de cromo. A ocorrência de Cr(VI) pode

ocorrer quando resíduos contendo Cr(III) são incinerados em condições básicas de pH (IULTCS, 2012b), o que não ocorre industrialmente.

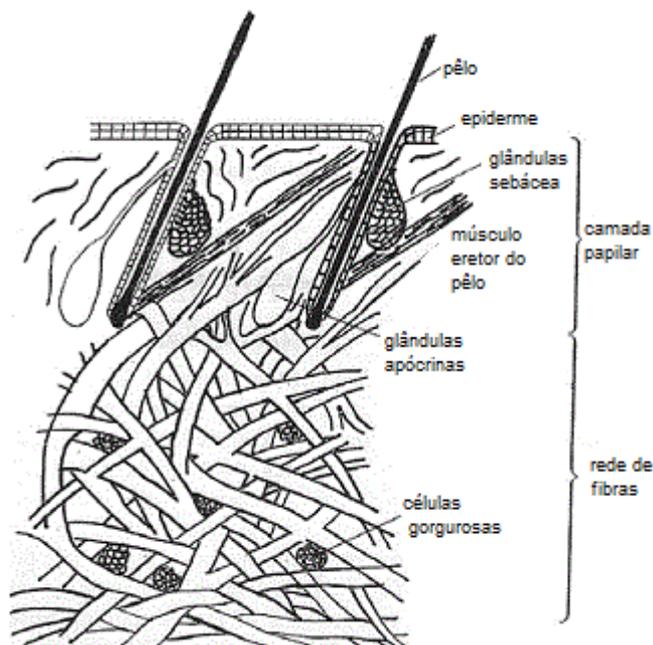
Além disso, o processo de adsorção tem sido aplicado como sistema de tratamento de águas residuárias de outras atividades industriais, cujos contaminantes podem ser de interesse a indústria coureira. Como por exemplo, a adsorção de compostos intermediários da decomposição do nitrogênio proteico, como amônia, nitrito e nitratos (ROŽIC *et al.*, 2000 ; ÖZTÜRK; BEKTAS, 2004; ÖZTÜRK; BEKTAS, 2008; AZIZ *et al.*, 2004; BALCI, 2004; MOAZED, 2008; ZHENG *et al.*, 2008); surfactantes, como sultato de dodecilbenzeno de sódio, brometo de cetil-trimetilamônio e ácido de dimetilester-sódiosulfoisoftálico (COTORUELO *et al.*, 2009; GÖNDER *et al.*, 2010; TAFFAREL; RUBIO, 2010; TAO *et al.*, 2010); e fungicidas (SUCIU *et al.*, 2012). Em todos os casos, observa-se que a adsorção torna-se uma técnica mais vantajosa quando aplicada em correntes segregadas com elevado nível de toxicidade, ou como técnica de polimento final para fins de reaproveitamento da água no próprio processo.

### **2.2.5 Estudo da pele para caracterização dos resíduos sólidos da indústria coureira como adsorventes**

A pele é o órgão integrante do sistema tegumentar (junto ao cabelo e pêlos, unhas, glândulas sudoríparas e sebáceas), que tem por principais funções a proteção dos tecidos subjacentes, regulação da temperatura somática, funciona como reserva de nutrientes e ainda contém terminações nervosas sensitivas (SOUZA, 2010; DETTMER, 2012).

As peles são compostas basicamente por queratina, presente na camada superficial da pele (epiderme) e nos pelos, e principalmente, colágeno e pequenas quantidades de elastina e reticulina, presentes especialmente na camada intermediária da pele (derme), além de triacilgliceróis (triglicérides), presentes na camada que une a pele ao músculo (hipoderme). A estrutura física da pele é mostrada na Figura 4, através de um corte transversal esquemático, onde são apresentadas as camadas epiderme, derme e hipoderme.

A derme, ou córium, é a camada de interesse para o setor coureiro, e representa cerca de 85 % da espessura da pele bovina. Apenas a derme será transformada em couro após a remoção da epiderme, anexos cutâneos, hipoderme, vasos sanguíneos, sangue e material interfibroso e interfibrilar. Este tecido é classificado como um tecido conjuntivo fibroso, composto por elastina e colágeno, além de outros elementos da matriz extracelular (água, proteínas estruturais, proteoglicanos e íons).



Fonte: Reed, 1996

Figura 4 - Estrutura física da pele vista em um corte transversal

A elastina constitui cerca de 2 a 3 % do total de proteínas encontradas na pele bovina, e está presente especialmente em vasos sanguíneos, tendões ligamentos e na camada capilar da pele. Na pele, a elastina está arranjada na forma de redes fibrilares paralelas à superfície da pele, acumulando-se em torno dos folículos pilosos, células de gordura e paredes de vasos sanguíneos (ROBERT, 2002).

Já o colagênio representa cerca de 25 % do total das proteínas nos mamíferos. A estrutura molecular do colagênio, principal componente da pele, é formada pela sequência de aminoácidos presentes na molécula, dando origem a cadeias polipeptídicas de diferentes tipos de colagênio. Esta cadeia polipeptídica é formada por 1052 resíduos de aminoácidos, em repetidas unidades de Gly-X-X, sendo que na maioria das vezes a prolina (Pro) é observada na posição X, enquanto que na posição Y é observada a hidroxiprolina (HYP) (GUTTERRES, 2004; MANCOPES *et al.*, 2008). O Quadro 2 apresenta os aminoácidos presentes no colagênio da pele, e a distribuição deles nas posições X e Y.

Uma das principais características do colagênio é a formação da tripla hélice a partir de três cadeias polipeptídicas, dando origem a uma estrutura fibrosa de elevado nível organizacional (NELSON; COX, 2002). A Figura 5 apresenta a molécula de  $\alpha$ -colagênio, e a ligação resultante do curtimento com cromo, seus modelos espacial cheio, a tripla hélice e a vista de uma das extremidades do enovelamento.

Quadro 2 - Amidoácidos da pele e distribuição no tripeto Gly-X-Y

Característica	Nome	Sigla	Estrutura	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub> (X)	P <sub>3</sub> (Y)	Total
Não polar	Glicina	Gly		337	1		338
	Alanina	Ala			60	61	121
	Valina	Val			9	8	17
	Leucina	Leu			18	1	19
	Prolina	Pro			116	3	119
	Isoleucina	Ile			3	4	7
	Fenilalanina	Phe			12		12
	Metionina	Met			2	5	7
Com grupo hidroxila	Serina	Ser			17	18	35
	Treonina	Thr			3	13	16
	4-Hidroxi-prolina	Hyp			1	113	114
	Asparagina	Asn			7	5	12
Amidas	Glutamina	Gln			8	19	27
	Ác. Aspártico	Asp			16	15	31
Cadeia lateral com grupos ácidos	Ác. Glutâmico	Glu			41	6	47
	Lisina	Lys			12	20	32
Cadeia lateral com grupos básicos	Arginina	Arg			9	42	51
	Histidina	His			2		2
	Hidroxislisina	HyLys				4	4
						<b>Total</b>	<b>1011</b>

Fonte: adaptado de Basf (2004) e Mancopes *et al.* (2008)

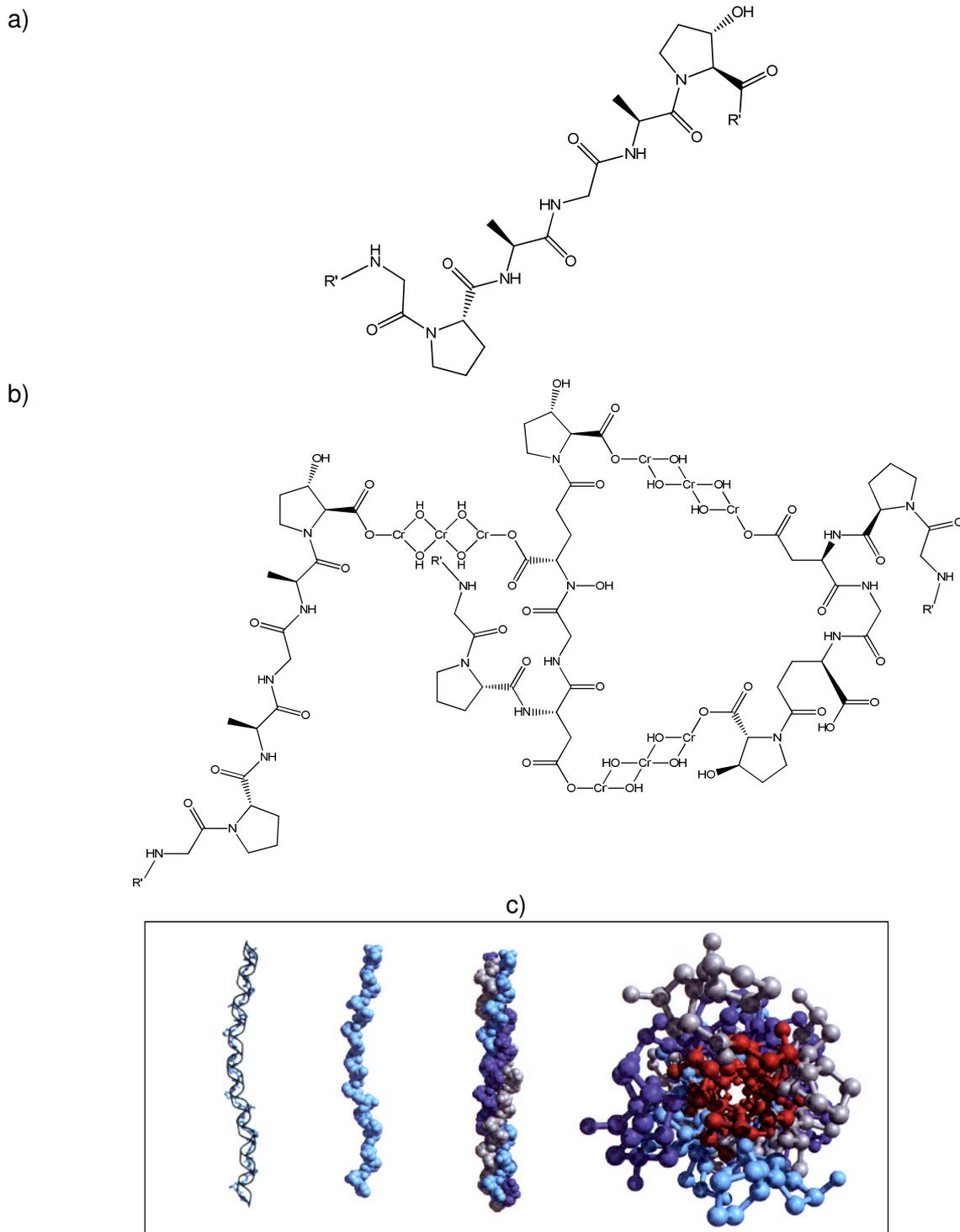


Figura 5 - Estrutura molecular do colagênio

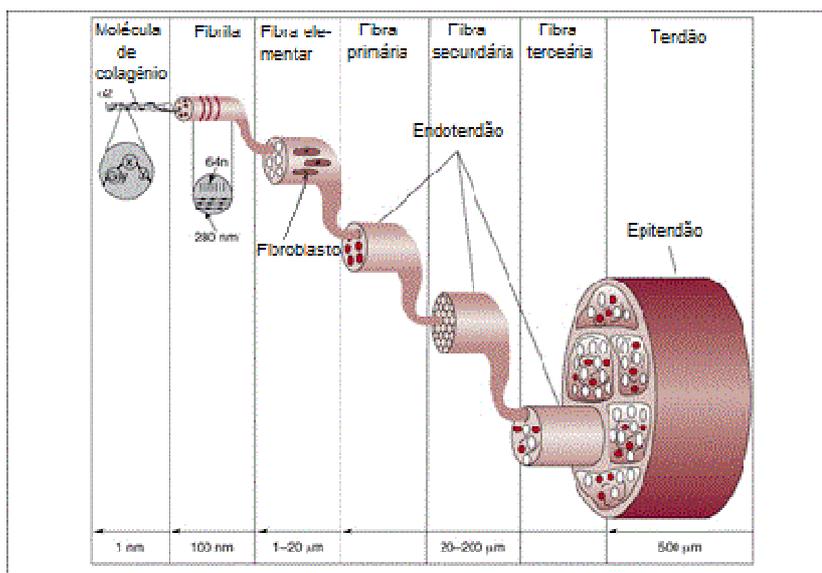
a) secção da cadeia do colagênio tipo I, composta pela seguinte sequencia de amino-ácidos: gly-pro-ala-gly-ala-hyp; b) representação da fixação de cromo entre cadeias polipeptídicas (R': sequencia da cadeia), c) representação de Nelson e Cox (2002) da esquerda para direita: cadeia  $\alpha$  do colagênio helicoidal, com três resíduos por passo; Modelo espacial cheio; molécula do tropocolagênio e super-hélice de trpocolagênio vistas a partir de uma das extremidades

A estrutura fibrilar da pele começa a ter origem a partir da união de cinco triplas hélices formadas por três moléculas de colagênio (ou tropocolagênio), formando as microfibrilas, com diâmetro médio de 4 nm, conforme apresentado na Figura 5 (SMITH, 1968 apud GUTTERRES, 2008). Estas moléculas de formação pentagonal de 280 nm de comprimento são deslocadas, uma das outras, longitudinalmente, em 67 nm. As fibrilas são originárias da união lateral entre as microfibrilas, formando agregados que possuem diâmetro variável entre 100 a 200 nm. A fibrila de colagênio (tipo I) é formada por cerca de 7000 moléculas de colagênio, paralelamente ordenadas. Estas por sua vez, também se unem, formando agregados maiores, as fibras elementares, que dão origem aos feixes de fibras e em última estância, a rede de fibras (GUTTERRES, 2004; WANG, 2006). A estrutura organizacional do colagênio, apesar de complexa, possui um nível hierárquico bem definido, podendo ser resumido no Quadro 3, juntamente com suas principais características. Já a Figura 6 apresenta a estrutura da formação das fibras de tendões, a partir da molécula de colagênio.

Quadro 3 - Elementos estruturais do colagênio

Elementos estruturais	Dimensões		Dados da estrutura	Importância	
Fibrila	$\Phi = 100 - 200 \text{ nm}$		Aproximadamente 700 moléculas de colagênio	Local de ocorrência intrafibrilar da transformação de colagênio na matriz de couro (coralina).	
Fibra elementar	$\Phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$		200 – 1000 fibrilas	Local da ocorrência interfibrilar na transformação couro-colagênio	
Fibra	$\Phi = 100 \text{ }\mu\text{m}$ Distância em região maior que 100 nm (microporos)		30 – 300 fibras elementares	Determina as propriedades fisiológicas do couro como revestimento	
Tecido de fibras	Espessura em mm		Massa específica da pele tripa cerca de $1,3 \text{ g/cm}^3$ , dependendo do tipo de pele e idade do animal	Determina as propriedades mecânicas	
	Camada da pele bovina				%
	Epiderme				1
	Derme	Cam. Capilar			8-15
		Cam. Reticular			70 - 80
	Hipoderme				5-15
Espessura Total (mm)		3-10			

Fonte: Gutterres (2004)



Fonte: Wang (2006)

Figura 6 - Ilustração esquemática da estrutura hierárquica do tendão

A estrutura organizacional das fibras de colágeno, após o curtimento, resulta em couros (ou seus resíduos do processo em curtume), com área superficial entre 0,2 a 4,5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, e poros com diâmetros da ordem de 8,6 a 17,6 nm (GUTTERRES, 2000). A área superficial do couro, quando comparado com adsorventes convencionais (carvão ativado ou zeólitas, por exemplo) é bastante inferior. Entretanto, a composição química do colágeno favorece o processo de adsorção devido à presença de grupamentos amina em sua composição, que possuem afinidade especialmente com compostos aniônicos (TAHIRI *et al.*, 2003; ZHANG; SHI, 2004; FATHIMA *et al.*, 2011). A Tabela 4 apresenta a capacidade de adsorção de diferentes substâncias por resíduos da indústria coureira.

Neste contexto, Tahiri *et al.* (2003) estudaram a adsorção de corantes catiônicos e aniônicos por aparas de couro e farelo de couro curtidos ao cromo. No estudo, estes autores verificaram que a adsorção de corante catiônico é preferencial em condições básicas de pH (pH > 10) e em condições ácidas (pH < 3,5). Entretanto, os corantes aniônicos foram adsorvidos preferencialmente em pH ácido (pH 3,0). A maior capacidade de adsorção de corantes aniônicos em condições ácidas também foi observada em outras pesquisas (ZHANG; SHI, 2004; SARAVANABHAVAN *et al.*, 2007; OLIVEIRA *et al.*, 2008; FATHIMA *et al.*, 2009).

Zhang e Shi (2004) verificaram que a adsorção dos corantes Flavina G Ácido e Rosa Direto 12B, por resíduos de couro curtido ao cromo, possui de adsorção natureza eletrostática. Segundo eles, a adsorção deve-se ao fato que, em pH ácido, os grupamentos amina do colágeno são protonados na forma NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, atraindo os corantes aniônicos e realizando a adsorção. Estes autores também verificaram que o aumento da temperatura é

favorável ao aumento da capacidade de adsorção. Segundo Wang *et al.* (2006), isso se deve a uma redução no impedimento espacial da interação do corante com o adsorvente, favorecendo a adsorção. Entretanto, neste mesmo trabalho, a adsorção do corante Amarelo Ácido 11 por resíduos de couro carregados com ferro (*Fe-loaded leather wastes*) reduz com o aumento da temperatura.

Tabela 4 - Utilização de resíduos da indústria coureira como adsorventes

Adsorvente	Adsorbato	Capacidade de adsorção (mg g <sup>-1</sup> )	Referência
Resíduos de couro curtido ao cromo	Corante VK2RL	608,1	Tahiri <i>et al.</i> (2003)
	Pelifenois	244,0	Marsal <i>et al.</i> (2012)
	Flavina G Ácido	980,4	Zhang e Shi (2004)
	Rosa Direto 12B	1404,0	
	Vermelho Reativo X6BN	~163,0	Oliveira <i>et al.</i> (2007)
	Arsênio	26,0	Oliveira <i>et al.</i> (2008a)
	Cromo (VI)	133,0	
	Óleo diesel	6500,0	
	Óleo lubrificante	7600,0	Gammoun et al (2007b)
	Hidrocarbonetos	6300,0	
Resíduos de couro vegetal - Ativados com HCl a 110 °C	Cromo (VI)	217,4	Anandkumar e Mandal (2011)
	Rodamina B	250,0	
Resíduos de couro carregados com Ferro	Amarelo Ácido 11	490,0	Wang <i>et al.</i> (2006)
	Amarelo Direto 11	302,1	
Resíduos de couro carregados com Zircônio	Arsênio (V)	110,0	Limin <i>et al.</i> (2009)
Colagênio estabilizado com Glutaraldeído ou couro wet-white	Azul Ácido 113	70,0	Fathima <i>et al.</i> (2011)
	Polifenois	437,2	Marsal <i>et al.</i> (2012)
Pó de couro	Azul de Metileno	85,5	Tahiri <i>et al.</i> (2003)
	Corante VK2RL	191,8	

Oliveira *et al.* (2007) verificaram o efeito da presença de cromo nos resíduos de couro na capacidade de adsorção dos corantes Vermelho Reativo X6BN (aniônico) e Azul de Metileno (catiônico). Neste estudo foram comparados resíduos de couro natural (não curtido), resíduos de couro curtido ao cromo e resíduos de couro curtido ao cromo, submetidos à extração do cromo através de hidrólise básica. Foi verificado que a capacidade de adsorção do corante aniônico é afetada positivamente pela presença de cromo. Entretanto, para a adsorção do corante Azul de Metileno, esse resultado foi contrário.

Fathima *et al.* (2011) estudaram a utilização de material proteico oriundo de resíduos de curtume, previamente estabilizado com glutaraldeído, na adsorção do corante Azul Ácido 113. Em seus estudos eles verificaram remoção de 90 % do corante em solução ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) com uma dosagem de  $12 \text{ g L}^{-1}$  de adsorvente. Os trabalhos realizados por Wang *et al.* (2006) e Limin *et al.* (2009) tiveram como objetivo verificar a influencia da adição de metais na estrutura proteica do couro, visando o aumento da capacidade de adsorção. Neste sentido, Wang *et al.* (2006) verificaram a influência do carregamento de resíduos de couro com Ferro, enquanto que Jiao *et al.* (2009) estudaram a remoção de Arsênio por resíduos de couro carregados com Zircônio.

Saravanabhavan *et al.* (2007) sugerem que, após o uso de resíduos de couro como adsorvente de corantes, o efluente obtido pode ser reutilizado no processo. Além disso, outros trabalhos tem apresentado a possibilidade da utilização de resíduos da indústria coureira como adsorventes de metais pesados como cromo (III e VI) e arsênio (OLIVEIRA *et al.*, 2008a; SARAVANABHAVAN *et al.*, 2011; ANANDKUMAR; MANDAL, 2011), óleos e hidrocarbonetos (GAMMOUN *et al.*, 2007a; GAMMOUN *et al.*, 2007b) e como filtro biológico em indústria de papel (MOHAMED; KASSEM, 2010).

## Capítulo 3 - Teoria da adsorção

Para a concepção de projeto do sistema de adsorção, em modo de coluna de leito fixo ou vaso agitado, são necessários dados de equilíbrio de adsorção e taxa de transferência de massa (KAVITHA; NAMASIVAYAM, 2008; SULAYMON *et al.*, 2009). Os dados de equilíbrio são obtidos através das isotermas de adsorção, que se relacionam a quantidade de material adsorvido com a concentração de equilíbrio do soluto na solução. Estudos de cinética de adsorção em batelada são executados para obter parâmetros como a difusividade mássica e melhores condições de processo (SULAYMON *et al.*, 2009; GUPTA; BABU, 2009).

### 3.1 Isotermas de adsorção

As isotermas de equilíbrio descrevem quanto de massa de adsorvato pode ser adsorvida por determinado adsorvente ( $q_e$ ), em função da concentração de equilíbrio da fase fluida ( $C_e$ ), e constituem parâmetros críticos na otimização de sistemas de adsorção. O modo mais comum de obter uma isoterma de adsorção é determinar a concentração da solução antes e depois da adsorção, em várias concentrações iniciais de adsorvente, buscando encontrar a quantidade correta de adsorvente necessário para a remoção do material solúvel (ANNADURAI *et al.*, 2008).

A classificação das isotermas de adsorção dependerá do sólido adsorvente. A maioria destas isotermas resulta da adsorção física e elas podem ser agrupadas em cinco tipos I, II, III, IV e V (BRUNAUER *et al.*, 1938), comumente chamada de classificação BET, em homenagem aos autores (Figura 7).



Figura 7 - Isotermas de adsorção classificadas por Brunauer *et al.* (1938)

A classificação BET foi atribuída com base nas isotermas obtidas com um sólido adsorvente e um gas qualquer como adsorbato, variando-se a pressão. É assim, portanto discutida por Ruthven (1984):

- a) As isotermas do tipo I são para sólidos microporosos, ou seja, estão associadas à adsorção em microporos, nos quais o tamanho do poro não é muito maior do que o diâmetro da molécula do adsorbato. Isto acontece porque com estes adsorventes, existe uma saturação limite correspondendo ao enchimento completo dos microporos.
- b) As isotermas do tipo II e III são geralmente observadas em adsorventes que apresentam tamanho de poros maiores do que o volume médio das moléculas a serem adsorvidas. Nestes sistemas, ocorre uma adsorção contínua com aumento das camadas, o que resulta numa adsorção de multicamadas (particularmente para adsorção física, conforme abordado no item 2.1.1), levando em consideração também à condensação capilar.
- c) Isotermas do tipo IV sugerem a formação de duas camadas na superfície plana ou na parede do poro. O diâmetro do poro neste caso é maior do que o diâmetro das moléculas do adsorbato.
- d) As isotermas do tipo V são observadas quando os efeitos de atração intermolecular são grandes. Depois da primeira camada adsorvida, ocorre a adsorção rápida de outra(s) camada(s).

Mais tarde, Giles *et al.* (1960) propuseram uma nova classificação das isotermas mais abrangente que a proposta por Brunauer *et al.* (1938). Na classificação sugerida por Giles *et al.* (1960), as isotermas são identificadas de acordo com a natureza da inclinação da parte inicial da curva, e dividida em subgrupos de acordo com a forma das partes das curvas mais distante da origem, e o significado dos patamares e alterações da inclinação. A Figura 8 apresenta a classificação proposta por Giles *et al.* (1960).

As classes principais são classificadas como: (i) Isotermas tipo S, indicativo de orientação vertical de moléculas adsorvidas na superfície. (ii) Isotermas tipo L, isoterma normal ou de "Langmuir", quando a adsorção aumenta gradualmente até a formação de um patamar, ou por vezes, ocorre uma orientação vertical devido a interações intermoleculares. (iii) Isotermas tipo H, ou de alta afinidade, isotermas com altas capacidades de adsorção com baixas concentrações de equilíbrio, muitas vezes relacionadas a adsorção química; e (iv) Isotermas tipo C, ou com coeficientes de partição constantes, dado quando os solutos penetram mais facilmente no sólido que o solvente.

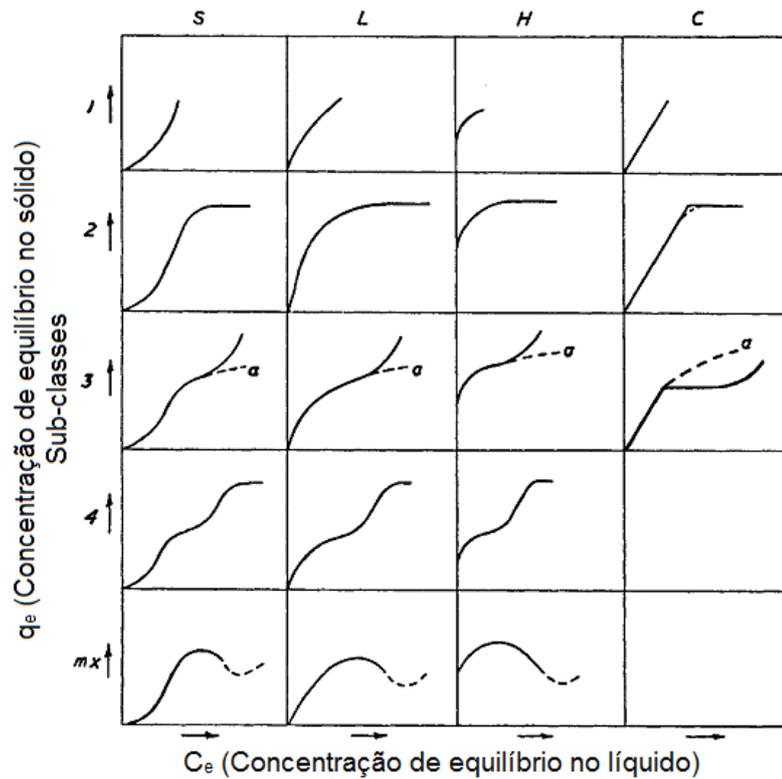


Figura 8 - Classificação das isotermas de adsorção sugerida por Giles *et al.* (1960)

Outra forma de se classificar as isotermas de adsorção é dada por Weber e Chakravorti (1974), e relaciona o equilíbrio entre a concentração do adsorvato na solução e a concentração do adsorvato nas partículas do adsorvente, a uma dada temperatura. Nesta classificação a adsorção é estudada em meio aquoso. A adsorção pode ter tanto caráter físico quanto químico, e a sua classificação é indicada pela forma gráfica que a isoterma apresenta (Figura 9).

Portanto, a forma de uma curva de isoterma não só provê informação sobre a afinidade entre as moléculas, mas também reflete o possível modo de interação entre as moléculas. Então, a correlação de dados de equilíbrio através de equações teóricas ou empíricas, é essencial para o projeto prático e operação dos sistemas de adsorção. Para aperfeiçoar o projeto de um sistema de adsorção é importante estabelecer a correlação mais apropriada para as curvas de equilíbrio (WONG *et al.*, 2004).

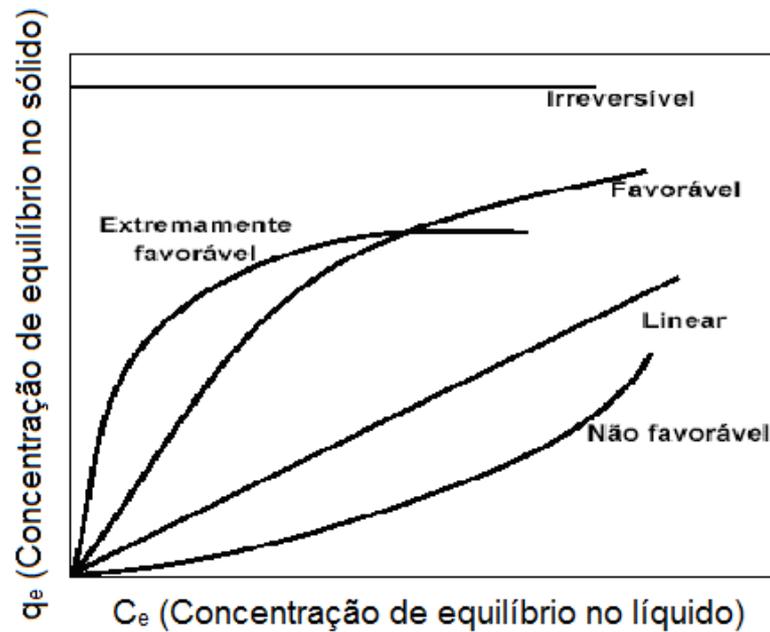


Figura 9 - Classificação das isotermas de adsorção sugerida por Weber e Chakravorti (1974)

## 3.2 Modelos de isotermas

### 3.2.1 Isoterma de Henry

A lei de Henry aplica-se à adsorção em uma superfície uniforme a baixas concentrações, tais que todas as moléculas são isoladas de seus vizinhos mais próximos. A relação entre a fase fluida e concentrações de equilíbrio de fase adsorvida é linear, com uma constante de proporcionalidade, que é igual a constante do equilíbrio de adsorção, conhecida como a constante de Henry ( $k_H$ ), conforme a Equação 1 (SUZUKI, 1990).

$$q_e = k_H C_e \quad (1)$$

Sendo:

$q_e$  a capacidade de adsorção no equilíbrio na fase sólida ( $M M^{-1}$ );

$C_e$  a concentração de equilíbrio na fase líquida ( $M L^{-3}$ );

$k_H$  a constante de Henry ( $L^3 M^{-1}$ ).

### 3.2.2 Isoterma de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir (LANGMUIR, 1918) assume que um adsorvente possui sítios específicos, homogêneos e energeticamente idênticos de adsorção. Dessa

forma, quando uma molécula atinge determinado sítio nenhuma adsorção adicional pode ocorrer naquele local. Tendo o adsorvente uma capacidade finita de adsorver determinada substância, a saturação da monocamada (com  $C_e \rightarrow \infty$ ) pode ser representada pela Equação 2 (WONG *et al.*, 2004):

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (2)$$

Sendo

$q_m$  a máxima capacidade de adsorção na monocamada ( $M M^{-1}$ );

$k_L$  a constante de Langmuir ( $L^3 M^{-1}$ ).

### 3.2.3 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich (FREUNDLICH, 1926) foi um dos primeiros modelos empíricos utilizados para correlacionar dados de adsorção. Baseado na não idealidade da lei de Henry, válida para gases perfeitos em sistemas homogêneos, a heterogeneidade do sistema é caracterizado pelo fator  $1/n$  (Eq. 3):

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

Sendo

$k_F$  a constante de Freundlich ( $M M^{-1}(L^3 M^{-1})^n$ );

$n$  o fator de heterogeneidade.

### 3.2.4 Isoterma de BET

A isoterma de BET foi postulada por Brunauer-Emmett-Teller (BRUNAUER *et al.*, 1938) para a adsorção de gases em multicamadas. Esta isoterma é uma extensão clássica do modelo de Langmuir, considerando que o calor de sorção da monocamada é idêntico às demais multicamadas formadas (EBADI *et al.*, 2009; KELLER; STAUDT, 2005). A isoterma de BET é representada pela Equação 4:

$$q_e = \frac{q_{BET} k_1 C_e}{(1 - k_2 C_e)(1 - k_2 C_e + k_1 C_e)} \quad (4)$$

Sendo

$q_{BET}$  a capacidade de adsorção da monocamada ( $M M^{-1}$ );

$k_1$  idêntico a  $k_L$  da Equação de Langmuir (Eq. 2) ( $L^3 M^{-1}$ );

$k_2$  o inverso da concentração em que a capacidade de adsorção tende ao infinito ( $L^3 M^{-1}$ ).

### 3.3 Cinéticas de adsorção em batelada

#### 3.3.1 Mecanismos de transferência de massa em sistemas em batelada

Para a seleção do material adsorvente, não só é necessária a informação da quantidade de material que pode ser adsorvida, que é obtida através das isotermas de adsorção, mas também a taxa de adsorção e dos mecanismos envolvidos na transferência de massa (CRINI; BADOT, 2008). Através da análise das cinéticas, pode ser estabelecido o tempo de residência para que o processo de adsorção seja concluído. Além disso, o comportamento cinético serve como informação a respeito dos mecanismos de transferência de massa, além de ser um indicativo do desempenho de sistemas em leito fixo ou qualquer outro sistema de adsorção (QIU *et al.*, 2009; ANNADURAI *et al.*, 2008).

De uma maneira geral, os mecanismos de transferência de massa do seio da solução para a partícula da superfície adsorvente são: (i) transferência de massa no seio do líquido; (ii) convecção através da camada limite estagnada ao entorno da partícula; (iii) difusão das moléculas de adsorvato para um sítio de adsorção, por um processo de difusão nos poros cheios de líquido ou por um mecanismo de difusão na superfície sólida; (iv) adsorção do soluto nos sítios de adsorção disponíveis. A Figura 10 apresenta a representação esquemática de uma partícula de adsorventes e as fases da transferência de massa durante o processo de adsorção.

Geralmente a transferência de massa no seio da solução (A-B) e a adsorção do soluto nos sítios de adsorção (D) ocorrem de forma espontânea, sendo que os mecanismos que controlam a cinética de adsorção são geralmente a convecção na camada limite e a difusão no interior da partícula (DZUL EROSA *et al.*, 2001; BADRUZZAMAN *et al.*, 2004; CHEUNG *et al.*, 2007; QIU *et al.*, 2009). Estes dois mecanismos de transferência de massa podem ser representados pela lei da difusão de Fick, apresentada pela Equação 5.

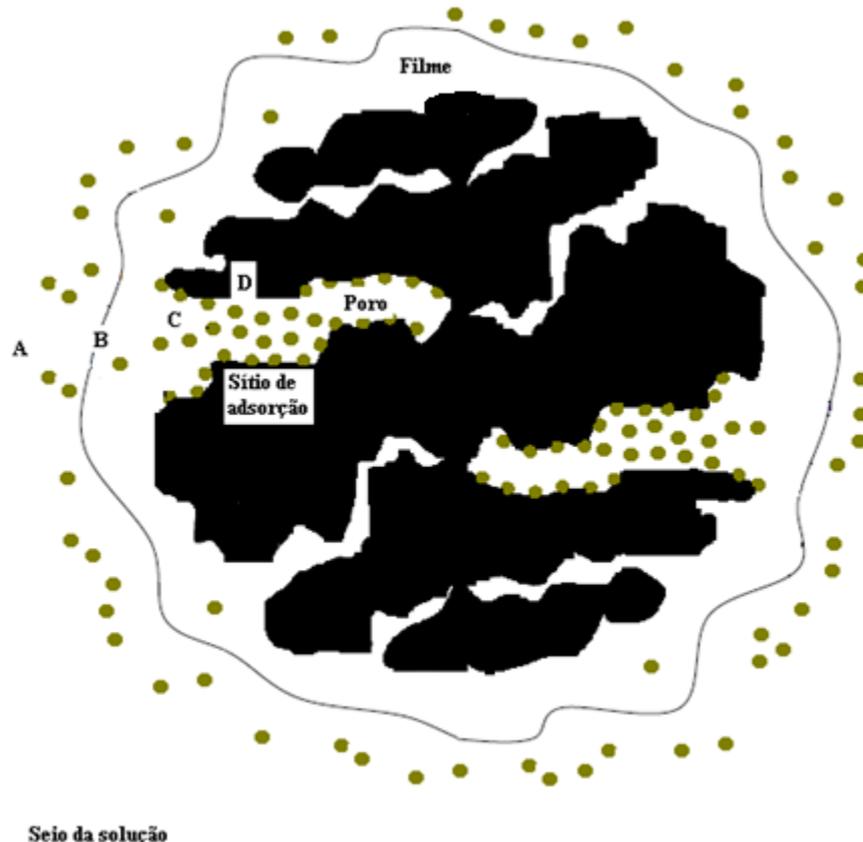
$$J_L = D \frac{\partial C}{\partial \delta} \quad (5)$$

Sendo:

$J_L$  a taxa de transferência de massa por unidade de área ( $M L^{-2} T^{-1}$ );

$D$  o coeficiente de difusão ( $L^2 T^{-1}$ );

$\frac{\partial C}{\partial \delta}$  o gradiente de concentração ( $M L^{-4}$ ).



Fonte: Adaptado de Ruthven (1997) apud Dotto (2010)

Figura 10 - Diagrama esquemático de uma partícula adsorvente e suas principais regiões de transferência de massa

### 3.3.1.1 Mecanismo de transferência de massa na camada limite - Convecção

Durante a transferência de massa do seio da corrente líquida para a superfície do sólido (convecção na camada limite, B-C), as moléculas situadas na fase líquida, fora da camada limite que circunda o adsorvente, necessitam ser transportadas até a superfície externa do material adsorvente, de modo a serem removidas da fase líquida. Este mecanismo de transferência de massa é conhecido por transferência externa de massa, ou difusão na camada limite ou ainda convecção. Aplicando a lei de Fick para a camada limite, e considerando um comportamento linear da variação da concentração na camada limite, e que a taxa de transferência de massa por unidade seja igual ao cociente da taxa de variação da massa de adsorvato por unidade de tempo pela área da partícula, a transferência de massa em uma interface líquido-sólido pode ser descrita pela lei da força motriz linear (*Linear Driving Force* - LDF), de acordo com a Equação 6 (COONEY, 1999; CHEUNG *et al.*, 2007; QIU *et al.*, 2009)

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_f a_p (C - C_i) \quad (6)$$

Sendo:

$\frac{\partial q}{\partial t}$  a taxa de variação da concentração de adsorvato na fase sólida por unidade de tempo ( $M M^{-1} T^{-1}$ );

$C$  a concentração de adsorvato na fase líquida ( $M L^{-3}$ );

$C_i$  a concentração de adsorvato na fase líquida na interface sólido/líquido ( $M L^{-3}$ );

$k_f$  o coeficiente de transferência de massa no filme estagnado ( $L T^{-1}$ );

$a_p$  a área específica das partículas de adsorvente por unidade de volume ( $L^2 M^{-1}$ ).

### 3.3.1.2 Transferência de massa no interior da partícula - Difusão

Em relação à difusão no interior do sólido (C-D), considerando que no interior da partícula a molécula de adsorvato movimenta-se para o centro de uma partícula esférica homogênea, o mecanismo de transferência de massa pode ser descrito utilizando-se a primeira Lei de Fick. Efetuando-se um balanço de massa em uma fatia de esfera a uma distância qualquer do centro da esfera, Crank (1970) demonstrou que a taxa de variação com o tempo da concentração de adsorvato, por unidade de massa de adsorvente, em uma posição “ $r$ ” qualquer pode ser descrita de acordo com o Modelo Difusivo em um Sólido Homogêneo (*Homogeneous Solid Diffusive Model - HSDM*), de acordo com a Equação 7.

$$\frac{\partial q_r}{\partial t} = D_s \left( \frac{\partial^2 q_r}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_r}{\partial r} \right) \quad (7)$$

Sendo

$\frac{\partial q_r}{\partial t}$  a taxa de variação da concentração de adsorvato na fase sólida com o tempo em uma posição da partícula ( $M M^{-1} T^{-1}$ );

$\frac{\partial q_r}{\partial r}$  o gradiente de concentração de adsorvato na fase sólida ao longo do raio da partícula ( $M M^{-1} L^{-1}$ );

$D_s$  o coeficiente de difusividade no sólido ( $L^2 T^{-1}$ ).

Considerando que a concentração na interface sólido/líquido seja constante, e que a relação entre a concentração na fase sólida e na fase líquida obedeça a uma isoterma momentaneamente linear (isoterma de Henry ou Freundlich com fator de heterogeneidade ( $n$ ) igual a 1), Crank (1975) desenvolveu uma solução analítica para o modelo HSDM, de acordo com a Equação 8.

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-n^2 \pi^2 \frac{D_s t}{R_p^2}\right) \quad (8)$$

Sendo

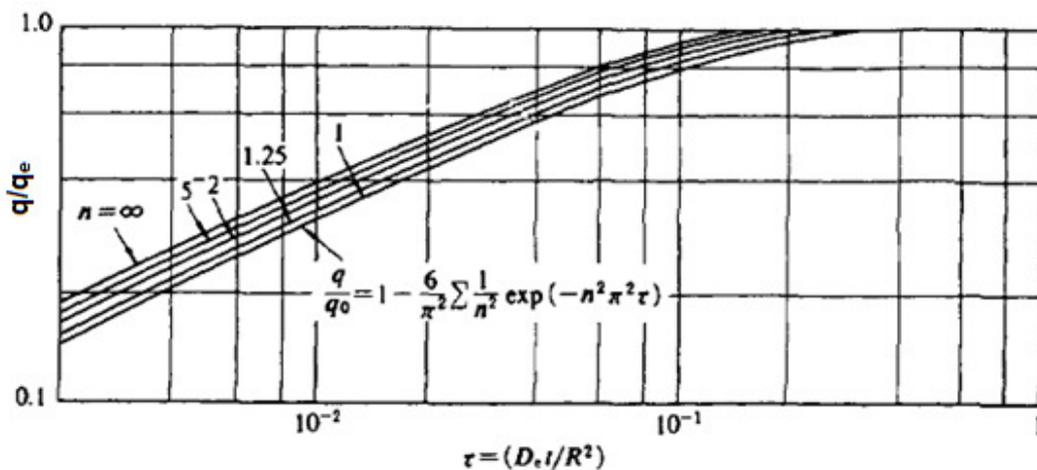
$q_t$  a capacidade de adsorção em um instante  $t$  qualquer ( $M M^{-1}$ );

$R_p$  o raio da partícula;

$n$  o número de termos da série;

$t$  o tempo de contato (T).

Apesar das considerações, o modelo tem sido aplicado satisfatoriamente em diversos estudos, mesmo quando as isotermas apresentam o comportamento não linear, de acordo com os modelos de Langmuir ou Freundlich ( $n \neq 1$ ), por exemplo (QIU *et al.*, 2009; PLAZINSKI; RUDZINSKI, 2009; COTORUELO *et al.*, 2009). A Figura 11 apresenta curvas cinéticas ajustadas ao modelo de difusão em um sólido homogêneo para diferentes valores de “ $n$ ” do modelo de Freundlich (0 até  $\infty$ , representando isotermas linear e irreversível, respectivamente).



Fonte: Adaptado de SUZUKI, 1990

Figura 11 - Curvas cinéticas representadas pelo modelo HSDM para diferentes tipos de isotermas

Além da aplicação do modelo de Fick para a esfera, a taxa de variação da concentração no interior do sólido pode ser descrita em função da força motriz linear no sólido (LDF). De acordo com esta teoria, a transferência de massa para o interior do material se dá devido a um gradiente de concentração entre a interface do sólido e a concentração média do interior da partícula. A LDF para o sólido é descrita de acordo com a Equação 9.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_s a_p (q_i - q_t) \quad (9)$$

Sendo:

$\frac{\partial q}{\partial t}$  a taxa de variação da capacidade de adsorção ( $M M^{-1} T^{-1}$ );

$q_t$  a capacidade de adsorção ( $M M^{-1}$ )

$q_i$  a concentração de adsorvato na fase sólida na interface sólido/líquido por unidade de massa ( $M M^{-1}$ );

$k_s$  o coeficiente de transferência de massa no sólido ( $L^1 T^{-1}$ );

$a_p$  a área superficial das partículas de adsorvente por unidade de volume ( $L^2 L^{-3}$ ).

### 3.3.2 Modelos cinéticos reacionais

Devido à dificuldade matemática muitas vezes apresentada pelos modelos fenomenológicos de transferência de massa, o desenvolvimento de novos modelos de utilidade prática, em termos matemáticos simples para o propósito de projeto de sistemas de adsorção, tem direcionado pesquisas a utilizarem expressões empíricas que concordem com os dados experimentais (HO; MCKAY, 1999). Estes modelos devem não só apresentar um bom ajuste aos dados experimentais, mas também oferecer perspectivas sobre os mecanismos de adsorção (LAZARIDIS *et al.*, 2003). Dentre estes, são verificados como os mais utilizados pela literatura os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, e o modelo de Elovich.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi desenvolvido para correlacionar os dados experimentais cinéticos, quando a adsorção ocorre devido a uma força motriz gerada a partir de uma diferença de concentração. Esta forma só é exata quando o processo de adsorção for controlado pelo coeficiente de transferência de massa externo. Aproximações também podem ser obtidas se a difusão no filme externo ou a difusão de poro controlar o processo. A principal vantagem deste modelo é a simplicidade matemática (HO; MCKAY, 1999; UZUN; GÜZEL, 2005; SKODRAS *et al.*, 2008; ANNADURAI *et al.*, 2008). A taxa de adsorção pode ser determinada a partir da Equação 10:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_1 - q_t) \quad (10)$$

Sendo

$\frac{dq}{dt}$  a taxa de variação da capacidade de adsorção ( $M M^{-1} T^{-1}$ );

$k_1$  o coeficiente cinético do modelo de pseudo-primeira ordem ( $T^{-1}$ );

$q_1$  o valor da capacidade de adsorção no equilíbrio ( $M M^{-1}$ );

$q_t$  a capacidade de adsorção em um instante  $t$  qualquer ( $M M^{-1}$ ).

Ao passo que o modelo de pseudo-primeira ordem envolve apenas o processo de difusão devido a um gradiente de concentração, o modelo cinético de pseudo-segunda

ordem envolve também o mecanismo de difusão interna, e foi desenvolvida para a quimissorção de gases em sistemas de troca iônica (CHIOU; LI, 2003; HO, 2006; SKODRAS *et al.*, 2008). A taxa de adsorção pode ser descrita pela Equação 11:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_2 - q_t)^2 \quad (11)$$

Sendo

$k_2$  o coeficiente cinético do modelo de pseudo-segunda ordem ( $M M^{-1} T^{-1}$ );

$q_2$  o valor da capacidade de adsorção no equilíbrio ( $M M^{-1}$ ).

Na reação, envolvendo quimissorção de gases, na superfície sólida sem dessorção de produtos, a velocidade decresce com o tempo, devido ao aumento da cobertura da superfície. Um dos modelos mais usados para descrever a quimissorção ativada é a Equação de Elovich, que pode ser expressa pela Equação 12 (TSENG *et al.*, 2003; SKODRAS *et al.*, 2008).

$$\frac{dq}{dt} = a \exp(-b q_t) \quad (12)$$

Sendo que

$a$  é considerada a velocidade inicial devido  $\frac{dq}{dt} = a$  com  $q_t=0$  ( $M M^{-1} T^{-1}$ );

$b$  indica a extensão da cobertura da superfície de energia de ativação para quimissorção ( $M M^{-1}$ ).

### 3.4 Cinética de Adsorção em leito-fixo

#### 3.4.1 Curva de ruptura (*Breakthrough*)

Em nível operacional, uma coluna de leito fixo possui um tempo de trabalho determinado pela sua capacidade de adsorver contaminante, de tal forma que na saída do efluente cumpram-se com níveis permitidos de concentração. Este tempo de trabalho pode ser expresso mediante a denominada curva de *Breakthrough* ou curva de ruptura segundo a Figura 12.

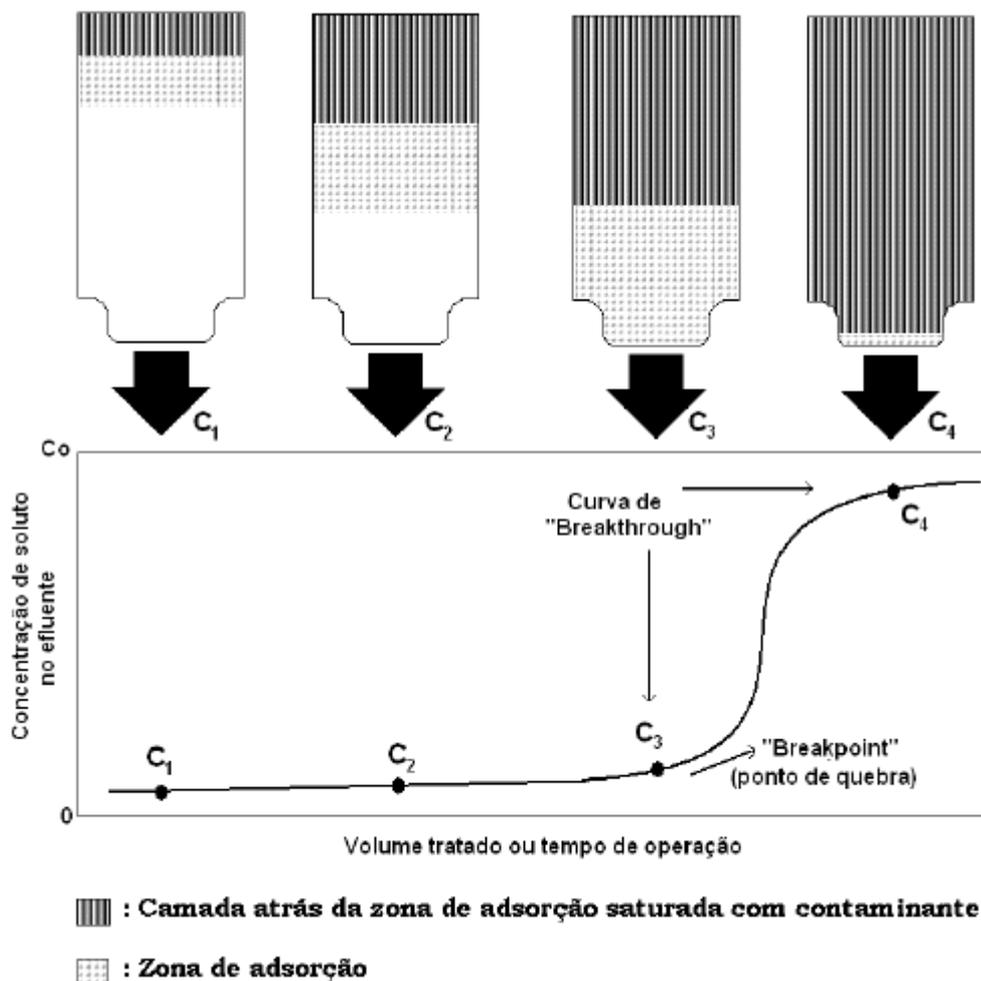


Figura 12 - Fases da saturação do leito empacotado e comportamento típico de uma curva de ruptura

Considerando um escoamento descendente vertical, inicialmente o adsorvato está completamente livre do soluto. Ao passo que se inicia o fluxo de líquido pela coluna, o soluto vai sendo gradativamente transferido para o adsorvente, até que em uma parte mais baixa do leito o líquido encontra-se completamente livre do soluto. À medida que o processo vai ocorrendo, as porções iniciais do adsorvente vão sendo completamente saturadas com o soluto, e a zona em que ocorre a remoção do soluto vai avançando em direção a parte mais baixa da coluna. A parcela da coluna em que ocorre a redução do soluto é chamada de zona de transferência de massa. Quando a zona de transferência de massa atinge o fim da coluna ( $C_3$ ) a concentração de adsorvato no líquido passa a aumentar gradativamente, visto que nem todo o soluto consegue ser removido, pois não há coluna suficiente para tal. Quando o início da zona de transferência de massa atinge o fim da coluna ( $C_4$ ), toda a coluna encontra-se saturada, e não existe mais remoção de soluto. A porção da curva entre os pontos da coluna  $C_3$  e  $C_4$  é denominada curva de ruptura, e o ponto em que a

concentração de adsorvato na saída da coluna atinge o limite máximo é chamado ponto de quebra ou “*Breakpoint*”. Desta forma, o formato da curva de ruptura fornece informações a respeito do tamanho da zona de transferência de massa, sendo que quanto menor ela for maior vai ser a eficiência da coluna. De forma geral, a curva de ruptura pode ser afetada por fatores termodinâmicos relacionados ao equilíbrio de adsorção, ou as isothermas, fatores cinéticos relacionados à taxa de transferência de massa, e fatores fluidodinâmicos, relacionados à velocidade do fluxo, por exemplo (COONEY, 1999; PERUZO, 2003; BRINQUES, 2005).

De acordo com Cooney (1999), a capacidade total de adsorção da coluna será dada pela área sobre a curva e a linha em  $C/C_0=1$  ( $C_4$ ). Desta forma, o tempo para a saturação da coluna está de acordo com a Equação 13:

$$t_t = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (13)$$

Sendo

$t_t$  o tempo de saturação da coluna (T).

O tempo útil da coluna ( $t_u$ ) será o tempo até que a concentração atinja o máximo valor permitido ( $C_3$ ), de acordo com a Equação 14.

$$t_u = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (14)$$

Sendo

$t_b$  o tempo em que a concentração atingiu o limite de emissão (T).

Denominando-se a altura total do leito ( $H_t$ ) e a altura útil do leito ( $H_u$ ) (L) a relação entre as alturas obedece a Equação 15 (GEANKOPLIS, 1995).

$$\frac{H_t}{t_t} = \frac{H_u}{t_u} \quad (15)$$

Entretanto, considerando que a concentração de adsorvato saída do efluente seja 0, a diferença entre  $H_t$  e  $H_u$  (L) corresponde à altura da zona de transferência de massa ( $H_{ZTM}$ ). Assim, a Equação 15 pode ser descrita da seguinte forma:

$$H_{ZTM} = \left(1 - \frac{t_u}{t_t}\right) H_t \quad (16)$$

Assim, os valores estimados de  $H_{ZTM}$  em escala laboratorial ou piloto são idênticos aos valores para fins de projetos de sistemas industriais, desde que sejam mantidos constantes parâmetros termodinâmicos (relacionados ao equilíbrio), cinéticos (relacionados à transferência de massa) e fluidodinâmicos (relacionados à velocidade do fluxo) (GEANKOPLIS, 1995; BRINQUES, 2005).

### 3.4.2 Balanço de massa em um leito poroso

Os balanços diferenciais de massa para um volume elementar de uma coluna de leito fixo, incluindo a fase fluida e o adsorvente dentro deste volume elementar, são utilizados para o desenvolvimento de um modelo matemático, visando descrever o comportamento dinâmico do sistema (SILVA, 2000).

Na modelagem matemática da adsorção em leito fixo, as seguintes considerações devem ser feitas: i) o sistema é isotérmico; ii) há somente um adsorvato solúvel no líquido; iii) a concentração do soluto no líquido seja tão pequena que, quando muito, toda ele tenha sido adsorvido, não haja mudança na velocidade de escoamento do fluido; iv) não haja velocidade axial e radial e; v) a partir desta última consideração, considera-se, também, que não haja variação na concentração de adsorvato em ambas as fases nas direções radial e axial (COONEY, 1999). Desta forma, a taxa de variação da concentração na direção do escoamento (z) e no tempo (t) pode ser descrita de acordo com a Equação 17:

$$v_z \left( \frac{\partial C}{\partial Z} \right) + \left( \frac{\partial C}{\partial t} \right)_z + \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \left( \frac{\partial q}{\partial t} \right)_z = D_L \left( \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \right)_t \quad (17)$$

Sendo:

$\frac{\partial C}{\partial Z}$  a taxa de variação da concentração na direção z em um tempo "t" (M L<sup>-4</sup>);

$\frac{\partial C}{\partial t}$  a taxa de variação da concentração em relação ao tempo em uma posição "z" (M L<sup>-3</sup> T<sup>-1</sup>);

$\varepsilon$  a porosidade do leito;

$\frac{\partial q}{\partial t}$  a taxa de variação da capacidade de adsorção em uma posição "z" (M M<sup>-1</sup> T<sup>-1</sup>);

$v_z$  a velocidade intersticial do fluido na direção z (L T<sup>-1</sup>);

$D_L$  o coeficiente de dispersão axial (L<sup>2</sup> T<sup>-1</sup>).

Desta forma, como a taxa de variação da concentração no sólido depende dos mecanismos de transferência de massa, para a simulação do comportamento da adsorção em coluna de leito fixo é necessário estimar os valores da difusividade do adsorvato no interior da partícula, sendo através de estudos cinético ou a partir de correlações específicas disponíveis na literatura (COONEY, 1999).

### 3.5 Estimação do coeficiente de transferência de massa ( $k_f$ ), coeficiente de dispersão axial ( $D_L$ ) e difusividade no sólido ( $D_s$ ) através de correlações empíricas

Na transferência de massa, o número adimensional de Sherwood relata a razão entre a transferência de massa convectiva e difusiva na camada limite e, para uma esfera, pode ser descrito de acordo com a Equação 18.

$$Sh = \frac{k_f D_p}{D_m} \quad (18)$$

Sendo:

$Sh$  o número adimensional de Sherwood;

$k_f$  o coeficiente de transferência de massa na camada limite ( $L T^{-1}$ );

$D_p$  o diâmetro de partícula (L);

$D_m$  a difusividade molecular do soluto no líquido ( $L^2 T^{-1}$ ).

O número de Sherwood é correlacionado com os números adimensionais de Reynolds e Schmidt, por equações empíricas, como as propostas por Wakao e Funazkri (1978) de acordo com as equações 19 e 20.

$$Sh = 2,0 + 1,1Re^{0,6}Sc^{1/3} \quad (19)$$

$$Sh = (2,0 + 0,0644Re^{0,5}Sc^{1/3})(1 + 1,5(1 - \varepsilon)) \quad (20)$$

Sendo:

$Re$  o número adimensional de Reynolds;

$Sc$  o número adimensional de Schmidt, e relaciona a difusividade de momento e a difusividade de massa.

A difusividade molecular de uma substância em um fluido tem sido estimada por diversos autores em função das características da molécula de adsorvato e do fluido em que ela se encontra (LEE *et al.*, 2005a; KIM *et al.*, 2008; LEYVA-RAMOS *et al.*, 2009; MÉNDEZ-DÍAZ *et al.*, 2010; GOSHADROU; MOHEB, 2011; FUJIKI *et al.*, 2011), de acordo com a equação proposta por Wilke e Chang (1957), apresentada na Equação 21.

$$D_m = \frac{7,4 \cdot 10^{-8}(\varphi M_b)^{0,5}T}{\nu_b V_a^{0,6}} \quad (21)$$

Sendo:

$\varphi$  um parâmetro associado ao solvente, sendo 1 para água;

$M_b$  a massa molecular do solvente ( $M M^{-1}$ );

$T$  a temperatura absoluta (K);

$\nu_b$  a viscosidade cinemática da água ( $L^2 T^{-1}$ ).

$V_a$  o volume molar do adsorvato ( $L^3 M^{-1}$ ).

O coeficiente de dispersão axial é correlaciona com a difusividade meolecular de acordo com equações propostas por Wakao e Funazkri (1978), reportadas por Lee *et al.* (2005) e Kim *et al.* (2008), e Fried, reportada por Liang *et al.* (2007), descritas pelas Equações 22 e 23, respectivamente.

$$D_L = v_z D_p \left( \frac{20}{ReSc} + 0,5 \right) \quad (22)$$

$$D_L = D_m (0,67 + 0,5(ReSc)^{1,2}) \quad (23)$$

A difusividade no sólido é correlacionada à difusão molecular do adsorvato de acordo com a equação proposta por Leyva-Ramos e Geankoplis (1995) e reportada por Kim *et al.* (2008), Méndez-Díaz *et al.* (2010) e Leyva-Ramos *et al.* (2009), de acordo com a Equação 24.

$$D_s = \frac{\varepsilon_p D_m}{\tau_p} \quad (24)$$

Sendo:

$\varepsilon_p$  a porosidade da partícula;

$\tau_p$  a tortuosidade da partícula.

## Capítulo 4 - Material e Métodos

A metodologia adotada na presente tese considerou um caminho desde a seleção e caracterização dos adsorventes até a obtenção de resultados para a aplicação do processo em escala industrial. Inicialmente, foi realizado um levantamento dos possíveis adsorventes e adsorvatos a serem usados. Os resíduos foram coletados em um curtume local, preparados e caracterizados parcialmente. Além disso, foi realizado um processo de tingimento de couro em escala de bancada, a fim de observar a concentração de corante presente nos efluentes de curtimento.

Os ensaios de adsorção foram divididos em duas etapas. Uma primeira, com o objetivo de realizar estudos voltados para a caracterização do processo de adsorção, quanto à natureza de adsorção e mecanismos de transferência de massa, através da construção de isotermas de adsorção e ensaios cinéticos, a partir de soluções aquosas dos corantes, e caracterização por métodos instrumentais.

A segunda etapa dos ensaios de adsorção teve como objetivo obter parâmetros para o tratamento dos efluentes de curtumes, utilizando resíduos de couro. Para isso, foram obtidos efluentes dos banhos de tingimento realizado em escala piloto, e foram utilizadas as técnicas sequencias de planejamento de experimentos e otimização de processos para avaliar a capacidade de adsorção e remoção de corantes. A Figura 13 apresenta um fluxograma geral da metodologia utilizada neste trabalho.

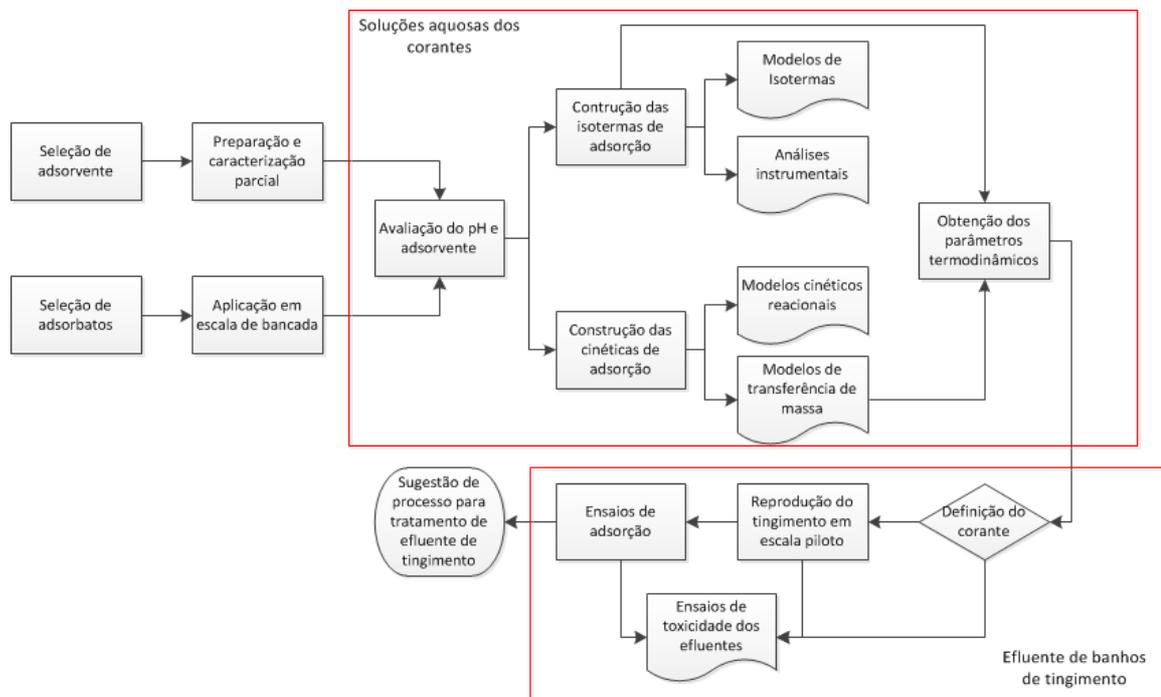


Figura 13 - Fluxograma metodológico utilizado no método de estudo

## 4.1 Material

As amostras de resíduos, farelos de couros curtidos com cromo e com tanino vegetal provenientes da etapa de rebaixamento do couro, foram obtidas em um curtume local (Portão/RS, Brasil). Estes resíduos foram secos sob condições de vácuo (-0,65 atm ou 500 mm Hg) à 60 °C durante 48 h. Em seguida, os resíduos de couro foram moídos em um moinho de laboratório (WILEY MILL, Modelo Padrão nº3, EUA), e separados por peneiramento usando as peneiras 7 e 14 mesh.

Os três corantes comerciais utilizados neste trabalho foram fornecidos pela Unidade de Negócios em Couro da Companhia Lanxess (São Leopoldo/RS, Brasil). A pureza dos corantes comerciais foi determinada a partir de análises de cinzas e de informações do fabricante. A concentração de corante em solução, em função da absorbância, foi obtida através da verificação do comprimento de onda que apresentou maior absorbância para cada um dos corantes. A partir de uma solução aquosa padrão contendo 1,000 g·L<sup>-1</sup> de corante comercial, foram realizadas diluições sucessivas e leituras da absorbância no comprimento de onda característico de cada um dos corantes. As curvas padrões obtidas estão apresentadas no Apêndice A (Figura 41 a 44).

Os desenhos das estruturas químicas dos corantes Amarelo Ácido 194 (Amarelo 194), Vermelho Ácido 357 (Vermelho 357) e Preto Ácido 210 (Preto 210) foram simulados em formato tridimensional utilizando o software ChemBio 3D 11.0.1, a partir das informações da Associação Norte-americana de Químicos e Corantes Têxteis (AATCC) e da Agência Norte-americana de Proteção Ambiental (EPA, 2011), além de informações do próprio fabricante. As estruturas químicas e informações sobre os corantes Amarelo 194 (Figura 13.a), Vermelho 357 (Figura 13.b) e Preto 210 (Figura 13.c) são apresentadas na Figura 14.

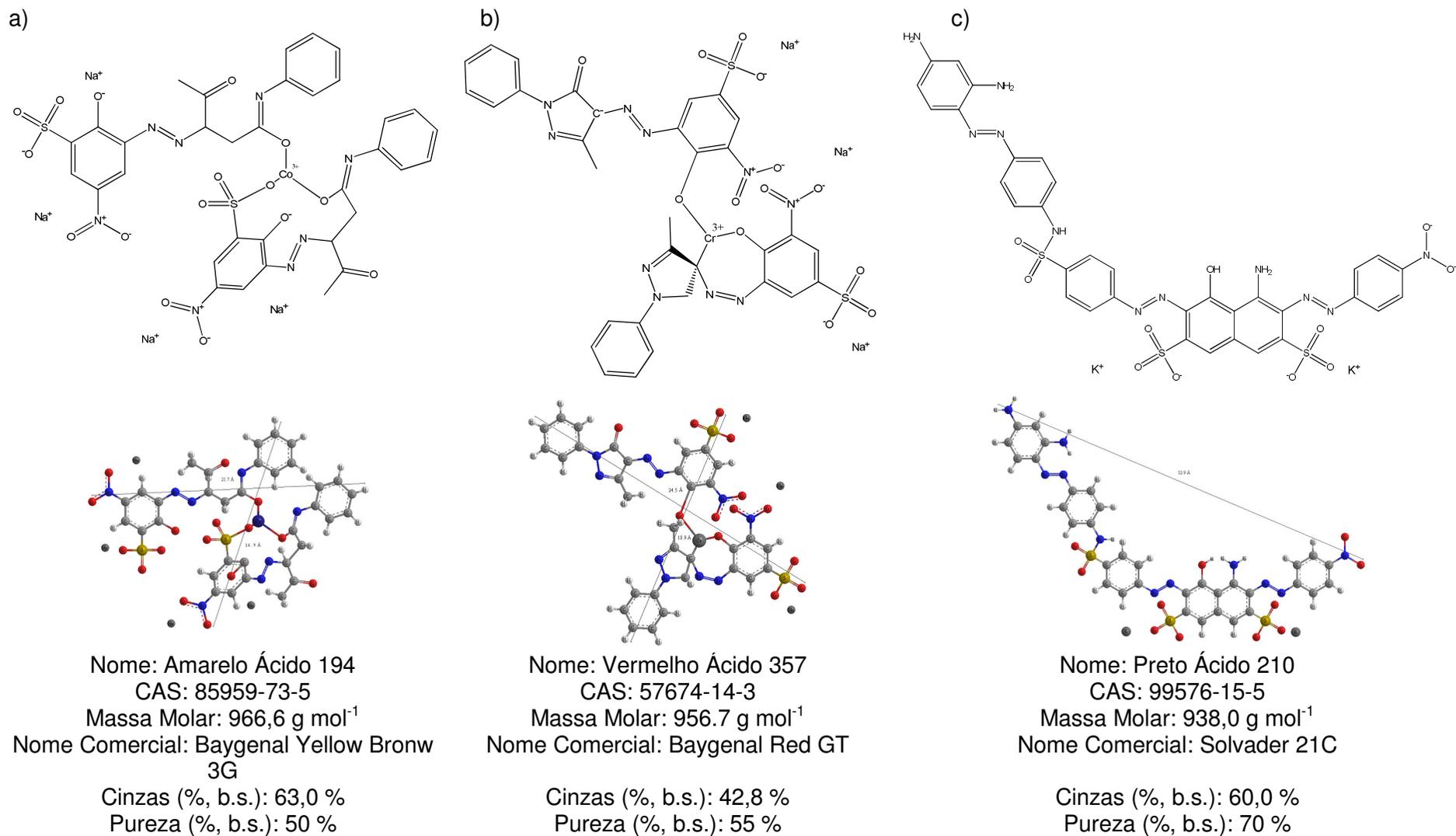


Figura 14 - Estruturas químicas e informações dos corantes estudados: a) Amarelo 194; b) Vermelho 357; c) Preto 210

## **4.2 Caracterização dos adsorventes e efluentes**

### **4.2.1 Adsorventes**

Para fins de caracterização do material adsorvente, foram realizadas análises químicas, físicas e morfológicas, sendo que algumas delas antes e após a adsorção dos corantes. As técnicas utilizadas estão descritas nos itens a seguir.

#### **4.2.1.1 Umidade (matéria volátil) e cinzas**

A umidade da matéria-prima e do adsorvente foi determinada pelo método termogravimétrico em estufa a 100 °C, de acordo com o método descrito pela norma D3790-79 (ASTM, 2006b). O valor observado de material volatilizado foi expresso em percentual em relação à matéria original. O teor de cinzas foi determinado a partir do material submetido à determinação de umidade, de acordo com o método D2617-06 (ASTM, 2006a). O material foi submetido à calcinação em mufla 600 °C, e a quantidade de material residual foi expressa em percentual, em relação à matéria seca utilizada no teste.

#### **4.2.1.2 Concentração de Cromo**

A determinação de cromo total no adsorvente seguiu as normas técnicas D2807-93 (ASTM, 1993) e NBR 11054 (ABNT, 2004a), que consistem na transformação do óxido de cromo que permanece nas cinzas em  $\text{Cr}^{6+}$  através de uma oxidação química completa com ácido sulfúrico e ácido perclórico, e posterior determinação do cromo por iodometria. Os resultados foram expressos em percentagem com base na quantidade de matéria seca utilizada na determinação de cinzas.

#### **4.2.1.3 Carbono orgânico e carbono total**

As determinações de carbono orgânico e carbono total foram realizadas através do método instrumental TOC-IC (Shimadzu SSM-5000A, Japão). Este método baseia-se na transformação do carbono presente na amostra em  $\text{CO}_2$  que é quantificado por espectrofotometria na região do UV. O carbono orgânico foi oxidado a  $\text{CO}_2$  por combustão enquanto que o carbono inorgânico foi oxidado na presença de ácido fosfórico concentrado.

#### 4.2.1.4 Caracterização morfológica

A superfície do adsorvente, e sua composição química, foram caracterizadas por microscopia de varredura eletrônica - MEV (JEOL, JSM 6060, Japão) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X - EDX (JEOL, JMS 5800, Japão). Para isso, as amostras foram montadas sobre um suporte metálico (*Stub*) e fixadas nele com fitas dupla face de carbono. A metalização das amostras foi realizada por evaporação de ouro a alto vácuo. Foram utilizadas acelerações de voltagem de 5 e 10 kV (10 kV no caso da EDX) e faixa de magnificação variando de 500 a 5000 vezes. A técnica de EDX foi utilizada ainda, para a determinação semiquantitativa da composição elementar.

#### 4.2.1.5 Área superficial, diâmetro de poros e diâmetro de partículas

Para determinação da área superficial foi usado o método de isoterma de adsorção de azul de metileno, conforme descrito por Van Den Hul e Lyklema (1968) e Hang e Brindley (1970), visto que o método de adsorção de nitrogênio (isoterma de BET) não apresentou resultados adequados para os adsorventes estudados. Este método baseia-se na adsorção de uma camada de azul de metileno sobre a superfície (interna e externa) do material. Com base na máxima capacidade de adsorção da monocamada obtida pelo modelo de Langmuir (Eq. 25) é possível obter o número de moléculas adsorvidas pela seguinte equação:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{a} + \frac{a}{q_m} C_e \quad (25)$$

Sabendo que a área projetada da molécula de azul de metileno é de  $1,7388 \text{ m}^2 \text{ mg}^{-1}$  ( $1,08 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ molécula}^{-1}$ ), a área total do adsorvente é dada de acordo com a Equação 26:

$$a_p = q_m \cdot 1,7388 \quad (26)$$

O diâmetro médio de partícula foi determinado de acordo com o método D2862-97 de análise granulométrica para carvão ativado (ASTM, 2009), com modificações, utilizando uma série de peneiras do padrão U.S. Tyler, sobrepostas umas às outras na ordem de menor abertura (maior mesh) para a de maior abertura (menor mesh). A amostra (20 g) foi colocada sobre a peneira de maior abertura e a série de peneiras foi agitada em mesa vibratória por 20 min. Após isso, foi determinada a massa retida em cada uma das peneiras, e o diâmetro médio foi obtido de acordo com a equação de Sauter (GEANKOPLIS, 1995).

#### **4.2.2 Caracterização dos efluentes de acabamento molhado do couro**

O processo de acabamento molhado do couro, no qual ocorre o tingimento, foi reproduzido em um fulão em escala de bancada, para obter as características do efluente para estudos posteriores. O experimento foi realizado de acordo com uma formulação que é apresentada no Apêndice B (Tabela 10), constituída das etapas de desacidulação, recurtimento-engraxe-tingimento e remonte (2° tingimento), intercalados por lavagens e, totalizando, sete etapas. O acabamento molhado foi realizado para os três corantes alterando-se apenas os mesmos nas etapas de tingimento. Além disso, foi obtido um efluente controle de acabamento molhado sem a adição de corante na respectiva etapa, a fim de verificar a presença de interferentes nas análises de cor por espectrofotometria. Esta hipótese não foi confirmada, pois os demais produtos químicos não deixaram traços de cor na região em que foram obtidas as curvas padrões para os corantes.

Após cada etapa foi retirada uma amostra de banho residual para sua caracterização. Os efluentes das etapas foram misturados proporcionalmente ao volume adicionado na formulação em duas composições: uma com todos os efluentes da etapa de acabamento molhado, chamada de amostras composta 1, e outra contendo apenas os efluentes das etapas que continham corante, ou seja, dos tingimentos e as subsequentes lavagens, chamada de amostra composta 2. Os efluentes foram caracterizados quanto ao volume gerado, pH, concentração de corante e carbono orgânico total.

### **4.3 Ensaio de adsorção do corante em solução aquosa**

#### **4.3.1 Procedimento experimental**

Os ensaios de sorção foram realizados em um shaker termostaticado com controle de agitação (Marconi, MA832, Brasil). Para a correção do pH do farelo de couro adsorvente foi utilizada a mistura tampão fosfato dissódico/ ácido cítrico, sendo adicionado 10 mL deste tampão sobre o adsorvente, e levado à agitação no shaker temostaticado por um período de tempo de 15 min. Para os ensaios de adsorção foi preparada uma solução contendo  $1 \text{ g L}^{-1}$  de corante comercial. A solução foi condicionada a temperatura desejada no shaker e então 50 mL desta solução foram adicionados ao adsorvente contendo tampão. Com base no volume final da diluição pelo tampão na concentração do corante puro, calculada pela pureza do mesmo no corante comercial, as concentrações iniciais utilizadas nos testes foram de  $375 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $465 \text{ mg L}^{-1}$  e  $555 \text{ mg L}^{-1}$  para os corantes Amarelo 194, Vermelho 357 e Preto 210, respectivamente.

Na investigação do pH sobre a capacidade de adsorção do farelo de couro, o sistema de adsorção composto pelo adsorvente, tampão (na faixa de 2,5 a 8,0) e solução aquosa de corante foi agitado a 150 RPM por 60 min. Após, uma alíquota do sobrenadante foi coletada e submetida à análise espectrofotométrica no comprimento de onda característico do corante, obtendo-se a concentração final. A capacidade de adsorção ( $q$ ,  $\text{mg g}^{-1}$ ) foi determinada de acordo com a Equação 27:

$$q = \frac{C_o - C_f}{m} \cdot V \quad (27)$$

Sendo:

$C_o$  a concentração inicial de corante ( $\text{M L}^{-3}$ );

$C_f$  a concentração final de corante ( $\text{M L}^{-3}$ );

$m$  a massa de adsorvente (base seca) (M);

$V$  o volume da fase líquida ( $\text{L}^3$ ).

Para construção das isotermas de equilíbrio, seis a dez sistemas contendo diferentes quantidades de adsorvente (0,03 g a 0,5 g) foram utilizados, sendo realizadas as experiências em duplicata em pH 2,5. Os sistemas foram agitados a 150 RPM a temperaturas controladas (15 °C, 25 °C, 35 °C e 45 °C). Alíquotas do sobrenadante foram retiradas a cada 24h e submetidas à análise de concentração por espectrofotometria. O equilíbrio foi considerado quando a concentração do sobrenadante apresentou coeficiente de variação inferior a 1 % em três análises consecutivas. Então, foi determinado o valor médio das três medidas consecutivas, sendo que as réplicas experimentais com coeficiente de variação inferior a 2,5 % foram consideradas para a obtenção do valor observado para cada experiência. A capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_e$ ) foi determinada de acordo com a Equação 27, substituindo o subíndice “f” (final) por “e” (equilíbrio).

Para a obtenção das cinéticas de adsorção a partir da solução aquosa dos corantes estudados, foram adicionados 0,220 g de adsorvente (b.s. – 0,250 g de adsorvente em base úmida) em solução aquosa dos corantes. O adsorvente foi adicionado ao tampão em pH igual a 2,5. Alíquotas foram retiradas nos tempos de 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90 e 120 min e submetidas à determinação de concentração por espectrofotometria. Além disso, os sistemas foram agitados continuamente e alíquotas foram retiradas à cada 24h para determinar o equilíbrio (conforme as isotermas de adsorção). A capacidade de adsorção ao longo do tempo ( $q_t$ ) foi determinada de acordo com a Equação 27, substituindo o subíndice “f” (final) por “t” (em um determinado tempo).

### 4.3.2 Método de regressão

Para ajuste dos modelos de isothermas e cinéticas foi utilizado o método de otimização não linear “lsqnonlin” do software Matlab 5.3® (Mathworks inc, USA). Esta função é um algoritmo baseado no método de Levenberg-Marquadt, sendo minimizada a função objetivo ( $F_{obj}$ ) soma dos quadrados da diferença entre o valor modelado ( $y_{mod}$ ) e o valor observado ( $y_{exp}$ ), de acordo com a Equação 28. As rotinas computacionais utilizadas para a obtenção dos parâmetros das isothermas e cinéticas de adsorção estão apresentadas no Apêndice D.

$$F_{obj}(\phi) = \sum_{i=1}^n (y_{mod}^i - y_{exp}^i)^2 \quad (28)$$

A precisão dos modelos em relação aos dados experimentais foi analisada pelo coeficiente de determinação ( $R^2$ , Eq. 29) e do erro médio relativo ( $E$ , Eq. 30), para cada modelo proposto e os respectivos dados experimentais.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_{mod}^i - y_{exp}^i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_{exp}^i - \overline{y_{exp}})^2} \quad (29)$$

$$E = \frac{100(\%)}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|y_{mod}^i - y_{exp}^i|}{y_{exp}^i} \quad (30)$$

sendo  $\overline{y_{exp}}$  a media do valor experimental observado nos n dados experimentais.

### 4.3.3 Análise instrumental do processo de adsorção

Para identificar os grupamentos funcionais presentes no adsorvente e nos corantes, antes e após a adsorção, foi utilizada análise de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) (Perkin Elmer, Spectrum 1000, EUA). As amostras de adsorvente foram secas até peso constante a 60 °C sob vácuo de -0,65 atm (500 mm Hg), antes e depois do processo de adsorção. Em seguida, as amostras foram analisadas por espectroscopia no infravermelho, na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando a técnica de Refletância Total Atenuada – FTIR/ATR (MOHAMED; KASSEM, 2010; ANANDKUMAR; MANDAL, 2011). Além disso, as amostras de adsorvente antes e após a adsorção foram submetidas a caracterização morfológica (MEV e EDX), conforme item 4.2.1.4.

Para as três técnicas analíticas empregadas, foram obtidas amostras após a adsorção através de testes de equilíbrio em condições conhecidas. A amostra antes da

adsorção foi submetida ao mesmo processo de equilíbrio, na presença de apenas água e tampão.

## **4.4 Ensaios de adsorção de corantes presentes em efluentes de tingimento**

### **4.4.1 Procedimento experimental**

Os ensaios de adsorção de corante em efluentes dos banhos de tingimento foram realizados com misturas de efluentes das etapas de tingimento e suas lavagens (amostra composta 2). Os efluentes destas etapas foram mantidos refrigerados (4 °C) até o uso. O pH do efluente foi corrigido com HCl ou NaOH (0,1 mol L<sup>-1</sup>) para a condição de estudo e, então, o efluente foi filtrado em uma tela de aproximadamente 0,5 mm de abertura para a eliminação de material em suspensão.

Para a condução dos ensaios, o farelo de couro adsorvente teve seu pH corrigido com a adição de 10 mL de tampão fosfato dissódico / ácido cítrico, assim como nos demais ensaios de adsorção e, após equilíbrio térmico do adsorvente e do efluente, 50 mL de efluente foram adicionados ao adsorvente. Alíquotas foram então coletadas nos tempos estabelecidos nos delineamentos experimentais para o cálculo da remoção, de acordo com a Equação 31, e a cada 24 h até observar-se o equilíbrio, para o cálculo da capacidade de adsorção, de acordo com a Equação 27. A concentração do sobrenadante foi determinada por espectrofotometria.

$$R = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \cdot 100 \quad (31)$$

### **4.4.2 Delineamento experimental e análise estatística**

Os experimentos foram planejados de acordo com as técnicas de delineamento experimental (NETO *et al.*, 2010). Inicialmente, foi proposto um planejamento fatorial completo 2<sup>k</sup>, onde os efeitos do pH, temperatura e dosagem de adsorvente, além do tempo de contato, para o caso a remoção do corantes, foram avaliados. A Tabela 5 apresenta os níveis codificados e os respectivos valores reais para os fatores estudados no planejamento 2<sup>k</sup>. Os níveis de estudo foram escolhidos de acordo com ensaios iniciais de adsorção e condições de processo, descritos na discussão dos resultados.

Tabela 5 - Níveis reais e codificados utilizados no delineamento experimental  $2^k$ 

Fatores	Níveis de estudo	
	-1	+1
Concentração de adsorvente ( $\text{g L}^{-1} - X_1$ )	2,0	6,0
pH ( $X_2$ )	3,0	6,0
Temperatura ( $^{\circ}\text{C} - X_3$ )	15	35
Tempo de tratamento (min - $X_4$ )	30	60

Posteriormente, seguindo as técnicas sequenciais de planejamento, os fatores mais importantes foram selecionados, e o planejamento foi deslocado para a região onde foram observados os melhores resultados. Convenientemente, pontos centrais foram adicionados e foi realizado um teste de curvatura, verificando a existência de pontos de ótimo. Foi observada a existência de pontos de ótimo, outros pontos foram adicionados, obtendo-se um planejamento  $3^k$ . A Figura 15 apresenta um fluxograma geral da técnica de planejamento sequencial e tomada de decisão utilizada neste trabalho.

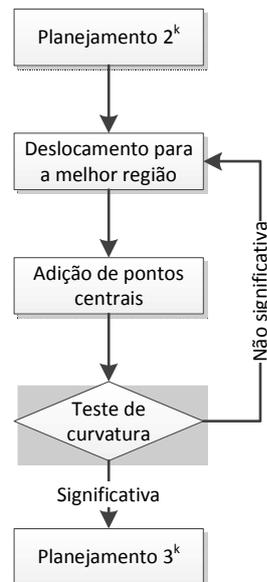


Figura 15 - Técnica de delineamento sequencial utilizada no planejamento experimental

A partir do planejamento  $3^k$  completo foi possível estabelecer um modelo quadrático para a correlação dos dados (Eq. 32), gerando superfícies de resposta e obtendo-se pontos de ótimo.

$$y_{mod} = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i \cdot X_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} \cdot X_i \cdot X_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} \cdot X_i^2 + \varepsilon \quad (32)$$

sendo,  $y_{mod}$  os valores preditos pelo modelo,  $\beta_0$  a média dos valores de  $y$ ,  $\beta_i$  os coeficientes dos efeitos principais dos fatores de estudo  $X_i$ ,  $\beta_{ij}$  os coeficientes dos efeitos de interação,  $\beta_{ii}$  os coeficientes dos efeitos quadráticos dos fatores de estudos e  $\varepsilon$  e erro de predição do modelo.

Na segunda parte do trabalho, em que foi avaliado o processo de adsorção de corante presente em efluente de tingimento, os planejamentos experimentais foram avaliados através de análises de variâncias (ANOVA).

As análises de variâncias foram realizadas com base no teste F-Fischer, relacionando a variância entre dois grupos (diferentes tratamentos) e a variância dentro de um grupo (variância experimental). As hipóteses formuladas foram então, as seguintes:

$$H_0: \sigma_a^2 = \sigma_b^2 \quad (33)$$

$$H_a: \sigma_a^2 \neq \sigma_b^2 \quad (34)$$

sendo  $\sigma_a^2$  a variância associada ao tratamento e  $\sigma_b^2$  a variância associada ao erro experimental.

A hipótese nula ( $H_0$ ) foi testada frente à possibilidade de rejeição quando a mesma era verdadeira (afirmar que existe diferença entre os tratamentos quando na verdade não existe – Erro tipo I), sendo determinada a probabilidade de ocorrência do Erro tipo I ( $p$ ). Foi considerada significativa a hipótese de rejeição quando a probabilidade do Erro tipo I foi inferior a 15 % ( $p < 0,15$ ).

Os modelos estatísticos foram gerados eliminando os efeitos não significativos sobre as respostas, através do método dos mínimos quadrados utilizando o software Statistica® 5.3 (Statsoft, USA).

#### 4.4.3 Acuracidade e precisão dos modelos estatísticos

Os modelos gerados foram submetidos à análise de variância, comparando a variância associada ao modelo e os dados experimentais com a variância experimental, conforme as hipóteses citadas anteriormente (Equações 33 e 34), sendo considerado o modelo preditivo quando a probabilidade de erro ao rejeitar a igualdade entre as variâncias for inferior a 5 % ( $p < 0,05$ ), além dos valores do coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e erro relativo médio (E), conforme equações 29 e 30, respectivamente.

#### 4.5 Caracterização da toxicidade dos efluentes

A determinação da toxicidade aguda dos efluentes foi realizada conforme a resolução 129/2006 do Consema, utilizando três níveis tróficos (peixes da espécie *Pimephales promelas*; microcrustáceos da espécie *Daphnia sp.*; e bactérias luminescentes da espécie *Vibrio fischerii*). Os organismos foram submetidos a concentrações decrescentes de amostra em água bidestilada e reconstituída, sendo verificada a mortalidade dos

organismos. Os ensaios foram realizados em um laboratório devidamente credenciado pela FEPAM para realizar análises de toxicidade de efluentes.

Foram submetidas à caracterização três amostras, assim identificadas:

- a) efluente bruto: amostra dos banhos de tingimento de couro com o corante Vermelho 357, sem sofrer nenhum tratamento exceto correção de pH;
- b) efluente tratado: efluente tratado por processo de adsorção com farelo de rebaixamento;
- c) solução aquosa: solução de corante Vermelho 357 na mesma concentração observada no efluente bruto.

## Capítulo 5 - Resultados e Discussão

O referido capítulo, relativo aos resultados obtidos no presente trabalho, está estruturado em quatro partes distintas. Na primeira é apresentada uma rápida caracterização inicial e comparativa dos materiais adsorventes utilizados. Na segunda parte é apresentada uma caracterização dos efluentes gerados em um processo de tingimento em escala piloto, tal qual é realizado em escala industrial. A terceira parte, a qual compreende maior parte dos objetivos da presente tese, são apresentados e discutidos os dados de adsorção dos corantes Amarelo 194, Vermelho 357 e Preto 210 (em solução aquosa) por resíduos de couro. Estes resultados encontram-se publicados nos seguintes trabalhos:

a) Piccin, J.S., Gomes, C.S., Feris, L.A., Gutterres, M. Kinetics and isotherms of leather dyes adsorption by tannery solid waste. *Chemical Engineering Journal* 183 (15), p. 30-38, 2012.

b) Piccin, J.S., Gomes, C.S., Feris, L.A., Gutterres, M. Tratamento de efluentes de tingimento utilizando resíduos de couro como adsorvente. XIX Encontro Nacional da Associação Brasileira dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro, 2011.

c) Piccin, J.S., Feris, L.A., Cooper, M., Gutterres, M. Dye adsorption by leather waste: mechanism diffusion, nature studies, and thermodynamic data. *Journal Chemical Engineering Data*, 58 (4), p. 873–882, 2013.

Além disso, a quarta parte apresenta dados ainda não publicados, relativos à caracterização do processo de adsorção dos corantes estudados. A quinta parte desta tese é relativa à otimização do processo de adsorção, aplicado ao efluente de tingimento obtido em escala piloto.

### 5.1 Caracterização dos adsorventes

A Tabela 6 apresenta os resultados da caracterização dos dois resíduos (farelos) de couro utilizados como adsorventes. Os dados são apresentados em relação à matéria-prima original, e após a secagem, moagem e peneiração (material adsorvente). Com exceção da umidade que é sobre a massa total, as outras caracterizações estão em base seca. Os dados relativos às análises de diâmetro de partícula e área superficial pelo método de isoterma de adsorção de azul de metileno são apresentados no Apêndice C.

Os resultados apresentados na Tabela 6 demonstram que os conteúdos de umidade são típicos do estado em que os couros são produzidos. Como esperado, o cromo foi detectado apenas no farelo de couro *wet blue*, curtido com cromo, enquanto que o couro

vegetal é o livre de cromo. Da mesma forma, o teor de cinzas é maior em couro *wet blue*, devido à presença de cromo e, por outro lado, o teor de carbono foi ligeiramente superior no couro de curtimento com tanino vegetal, uma vez que é curtido com taninos que contém átomos de carbono nas suas moléculas

Tabela 6 - Caracterização físico-química dos resíduos e couro *in natura* e na forma de como foram utilizados como adsorventes

Características	Couro curtido ao cromo	Couro vegetal
	Matéria prima original	
Umidade (%)	52,5±0,8	46,8±0,2
Cinzas (% , b.s.)	8,9 ±0,4	5,1±0,4
Carbono total (% , b.s.)	37,1±2,4	38,9±1,8
Cromo total (% , b.s)	2,5±0,1	Não detectado
	Material adsorvente	
Umidade (%)	7,8±0,8	7,8±1,5
Diâmetro de partícula (mm)	1,950±0,084	1,983±0,276
Densidade (kg m <sup>-3</sup> )	1450,2±37,0	1421,7±62,4
Área superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	3,23±0,63	2,65±0,45

média ± desvio padrão, n=3

Após a secagem, os níveis de umidade foram reduzidos para 7,8 % para os dois farelos de couro, eliminando eventuais efeitos da umidade sobre a capacidade de adsorção dos adsorventes estudados. Os níveis de carbono total, de cromo e de cinzas não foram alterados, pois estes são apresentados em base seca. A área superficial dos adsorventes (Tabela 6) foi ligeiramente maior para farelo de couro *wet blue*, em relação ao farelo de couro de curtimento com tanino vegetal, valores estes típicos de couro obtidos nesta etapa do processo, conforme observado por Gutterres (2000).

A Figura 16 mostra imagens dos farelos de couro *wet blue* e vegetal, analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX). As micrografias por MEV mostram as superfícies das fibras que formam, em conjunto, o tecido de fibras do tecido da pele e couro produzido a partir desta. Este entrelaçamento de fibras sugere que existem poucos espaços vazios no interior do material (farelo) ou das partículas adsorventes e, portanto, é baixa a área superficial, conforme apresentado na Tabela 6. As morfologias das superfícies dos farelos de couro apresentam uma natureza não porosa, heterogênea e complexa, diferente do carvão ativado, por exemplo, que possui uma área de superfície elevada, devido à formação de poros no interior do adsorvente, como mostrado por Kantarli e Yanik (2010). Além disso, a estrutura do couro curtido ao tanino vegetal aparenta menos espaços vazios, devido a estas substâncias curtentes terem elevada massa molecular e ocuparem mais os espaços vazios do couro, reduzindo a área específica deste adsorvente.

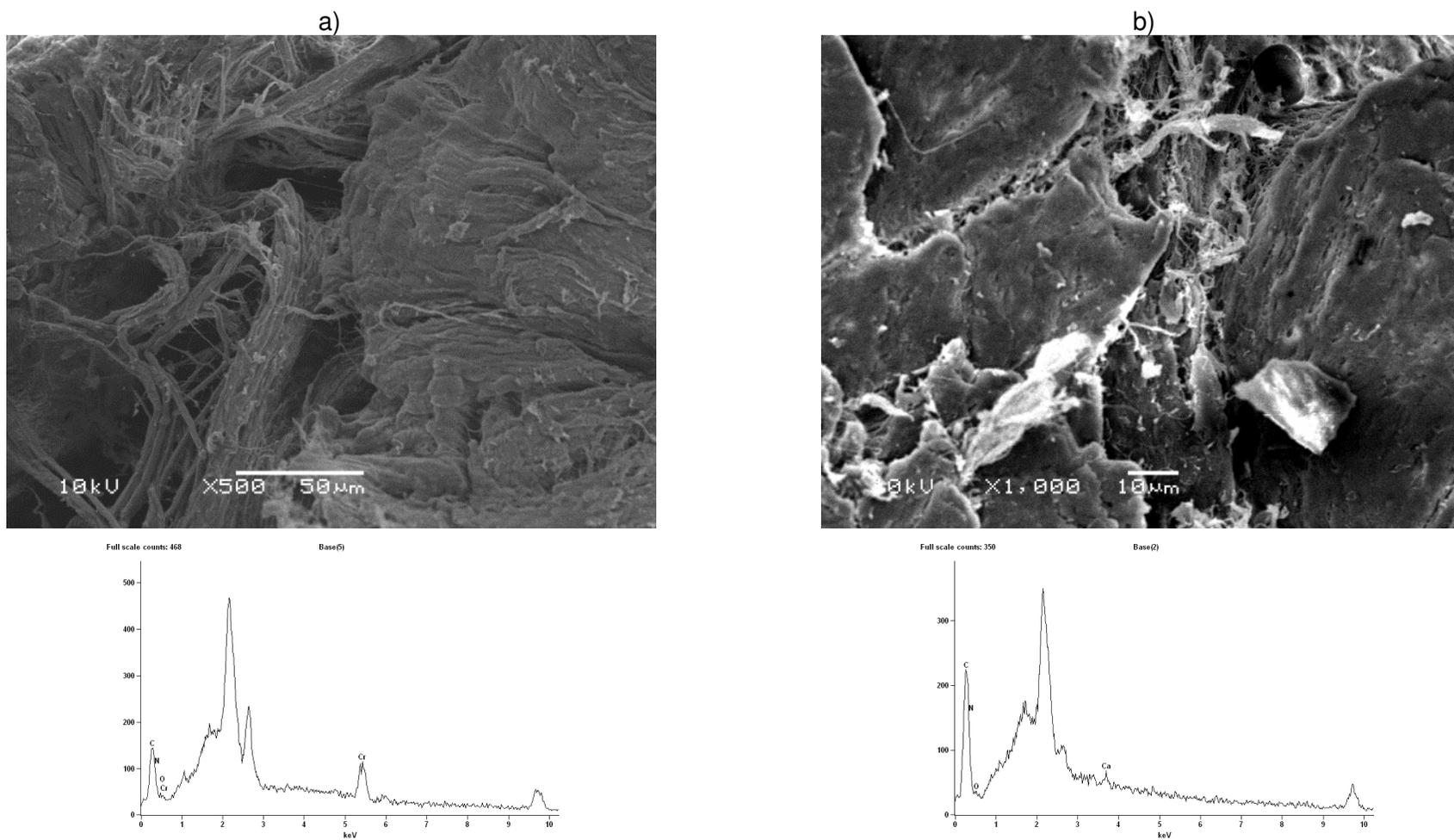


Figura 16 - Micrografias Eletrônicas de Vareadura (MEV) e Espectroscopia Dispersiva de Raios-X dos adsorventes estudados: a) Farelo de couro *wet blue*; b) Farelo de couro de cutimento vegetal

Os espectros de EDX mostram a presença de cromo nos resíduos de couro curtido ao cromo. No entanto, para o couro vegetal é observada a presença de pico mais elevado de carbono, devido ao método de curtimento vegetal, além da presença de cálcio, devido à remoção não total da cal adicionada no processo de caleiro. Os resultados relativos à caracterização elementar semi-quantitativa obtidos através da técnica de EDX, são apresentados na Tabela 7. Nestes resultados é possível verificar a concordância dos dados em relação à presença de cromo e o incremento da quantidade de carbono para o couro vegetal.

Tabela 7 - Caracterização elementar dos adsorventes utilizados

Elemento	Couro curtido ao cromo	Couro vegetal
C ( %, m/m)	48,42	51,72
N ( %, m/m)	43,32	42,11
O ( %, m/m)	1,30	5,45
Ca ( %, m/m)	Não detectado	0,72
Cr ( %, m/m)	6,96	Não detectado

## 5.2 Caracterização das águas residuárias do processo de acabamento molhado

Os volumes de efluentes gerados por quilograma produzido de couro curtido e a concentração do corante de águas residuais, nas várias etapas do processo de acabamento molhado, são apresentados na Tabela 8. A amostra composta 1 é a mistura proporcional em volume dos banhos residuais de todas as sete etapas do acabamento molhado, enquanto que a amostra composta 2 é a mistura proporcional dos banhos residuais das etapas de tingimento (Tingimento 1 e 2 e lavagens 3 e 4).

A Tabela 8 mostra que o volume de efluente gerado por unidade mássica de couro produzido no acabamento molhado do couro (C1) é entre 12,8 a 13,8 L kg<sup>-1</sup>. Nas etapas de tingimento (C2), estes valores diminuem para 6,7 a 7,0 L kg<sup>-1</sup>. Estes dados mostram que aproximadamente 50 % da água residual gerada no processo de acabamento molhado do couro contém corante residual. As águas residuais geradas na segunda fase do tingimento (remonte de cor) apresentam concentrações mais elevadas de corante residual, variando 997 a 3.558 mg L<sup>-1</sup>, enquanto que na primeira fase do tingimento (Engraxe - Recurtimento - Tingimento) os valores apresentaram-se na faixa de 608 a 3.187 mg L<sup>-1</sup>.

Tabela 8 - Caracterização das águas residuárias oriundas do processo de acabamento molhado do couro realizada em escala de bancada

Etapa	Amarelo 194				Vermelho 357				Preto 210			
	Volume (L kg <sup>-1</sup> )	pH	COT (mg L <sup>-1</sup> )	Conc. (mg L <sup>-1</sup> )	Volume (L kg <sup>-1</sup> )	pH	COT (mg L <sup>-1</sup> )	Conc. (mg L <sup>-1</sup> )	Volume (L kg <sup>-1</sup> )	pH	COT (mg L <sup>-1</sup> )	Conc. (mg L <sup>-1</sup> )
Lavagem 1	2,5	3,5	415	0	2,5	3,7	267	0	3,3	3,4	312	0
Desacidulação	1,2	6,8	1486	0	1,2	7,0	717	0	1,2	7,1	1337	0
Lavagem 2	2,2	4,5	344	0	2,3	4,6	178	0	2,3	4,6	305	0
Engraxe- Recurtimento- Tingimento 1	2,2	4,6	13558	615	2,1	4,5	16234	608	2,0	4,6	16801	3187
Lavagem 3	1,6	4,0	4730	39	1,6	3,9	3171	122	1,6	4,2	3791	587
Remonte	1,0	3,2	3470	997	1,1	3,2	2866	1368	1,2	3,1	4223	3558
Lavagem 4	2,2	3,4	698	160	2,2	3,4	707	124	2,2	3,1	735	369
C1	12,8	4,2	2914	225	12,8	4,5	2769	218	13,7	4,9	3036	795
C2	6,9	3,7	4621	414	6,8	3,8	5646	475	7,0	3,7	5002	1548

COT: Carbono Orgânico Total; C1: efluente do acabamento molhado; C2: efluente de tingimento

Embora a quantidade de corante adicionado na primeira fase de tingimento seja maior que na segunda fase, a maior concentração de corante presente no efluente do segundo tingimento é observada devido a três fatores: i) o tempo contatado nesta fase é inferior, o que diminui a penetração do corante, ii) o volume de água é menor, o que concentra o residual de corante e iii) o couro já tem uma significativa quantidade de corante. Além disso, a primeira etapa de tingimento tem como objetivo propiciar o atravessamento do corante para o interior do couro, enquanto que na segunda, o objetivo é apenas de conferir cor mais intensa à superfície do couro e fixar o corante no couro.

Quanto às amostras compostas de efluentes, a amostra composta 1 (C1) apresentou concentrações de corantes na faixa de 218 a 795 mg L<sup>-1</sup>, enquanto que para a amostra composta 2 (C2), aquela apenas com os efluentes com corantes, as concentrações foram cerca de duas vezes maiores, apresentando-se na faixa de 414 a 1548 mg L<sup>-1</sup>. Para todos os casos, o processo de tingimento usando o corante Preto 210 apresentou maiores concentrações de corantes nos efluentes residuais das etapas de tingimento.

Os valores de carbono orgânico total (COT) foram superiores na primeira etapa de tingimento. Nesta etapa são adicionados óleos e outras substâncias (como recorrentes orgânicos), para facilitar a penetração do corante e proporcionar características sensoriais adequadas ao couro, especialmente ligadas à maciez. Desta forma, nesta etapa, as concentrações de carbono orgânico total foram observadas entre 13,5 e 16,8 g L<sup>-1</sup>. Inferior a estes valores, as etapas da lavagem subsequente ao primeiro tingimento e do segundo tingimento, também apresentaram significativas contribuições à elevação da concentração de carbono no efluente. Estes dados, em especial a concentração de carbono no segundo tingimento, demonstra a contribuição dos corantes para a elevação da carga orgânica dos efluentes. A amostra composta 1, desta forma, apresenta maior concentração de carbono que a amostra composta 2, a qual os corantes (e os efluentes do processo de tingimento) são diluídos com os demais efluentes da etapa de acabamento molhado. Além disso, é importante citar que, praticamente não foi observada a presença de carbono inorgânico nos efluentes. Em relação ao pH, os valores observados na ordem de 4,2 a 4,9 para a amostra composta 1, são característicos dos efluentes de tingimento, devido às características do couro *wet blue* e as condições ácidas necessárias para a fixação do corante (no final do tingimento).

### **5.3 Análise do processo de adsorção de corantes em solução aquosa**

Nesta etapa do trabalho foram investigados os mecanismos de adsorção, a natureza do processo e os mecanismos de transferência de massa de corantes comerciais utilizados pelas indústrias coureiras, dissolvidos em solução aquosa, por resíduos do processo de

rebaixamento do couro (farelo de couro). Nas melhores condições de pH foram construídas curvas de equilíbrio de fases e testes cinéticos de adsorção. Além disso, foram obtidos dados termodinâmicos, e avaliadas as alterações químicas e físicas, tanto nos corantes quanto no adsorvente após a adsorção, através de análises instrumentais.

### 5.3.1 Efeito do pH e tipo de adsorvente sobre a capacidade de adsorção

O efeito de pH é uma das variáveis mais importantes do processo quando se considera o tratamento de águas residuais. A Figura 17 apresenta os resultados de capacidade de adsorção ( $q$ ) em função do pH, para os corantes Amarelo 194, Vermelho 357 e Preto 210, usando farelos de couro *wet blue* (Figura 17.a) e de couro submetido ao curtimento com tanino vegetal (Figura 17.b) como adsorventes.

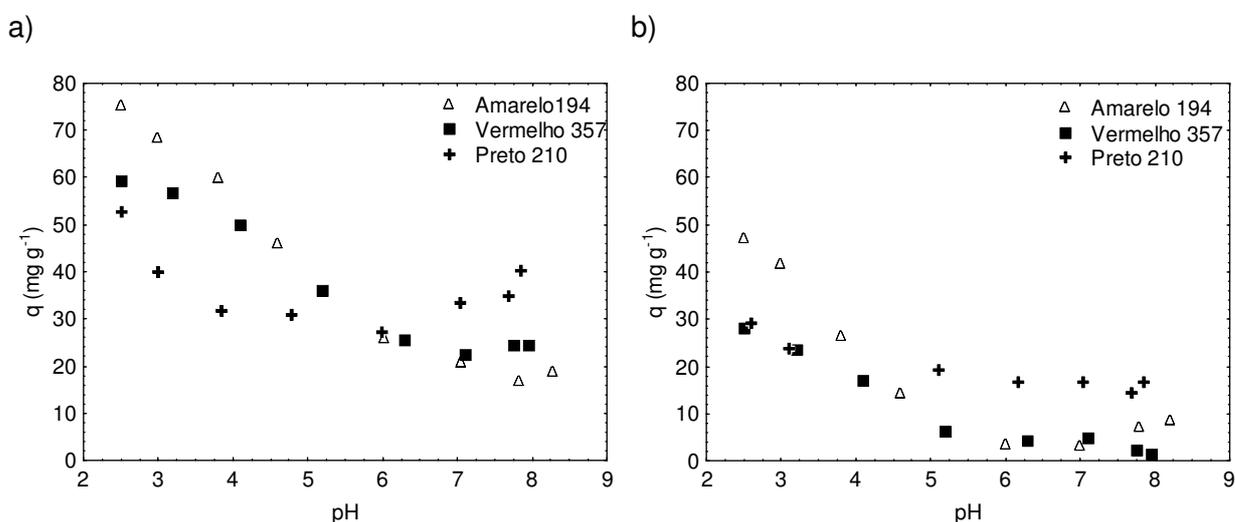


Figura 17 - Efeito do pH sobre a capacidade de adsorção de corantes em farelos de couro *wet blue* (a) e de couro com curtimento com tanino vegetal (b).

Nos dados apresentados na Figura 17, em particular no caso dos corantes Vermelho 357 e Amarelo 194, a capacidade de adsorção de ambos os adsorventes aumentou consideravelmente com a redução do pH. A diminuição da capacidade de adsorção do farelo de couro *wet blue* foi de 78 %, 73 % e 23 % para o Amarelo 194, Vermelho 357 e Preto 210, respectivamente, à medida que o pH aumentou de 2,5 para 7,0. Já a capacidade de adsorção do farelo de couro vegetal reduziu 99 %, 96 % e 65 % para os corantes Amarelo 194, Vermelho 357 e Preto 210, respectivamente, à medida que o pH aumentou nas mesmas condições. Quando o pH diminui, os grupos de amina residuais ou grupos amida da cadeia polipeptídica presentes no colágeno da pele que é curtida (transformada) em couro são protonados para formar  $\text{R-NH}_n^+$ . Uma vez que os corantes são de natureza aniônica, eles são atraídos pelo adsorvente (farelo de couro), provocando a adsorção

(FATHIMA *et al.*, 2009). Comportamentos similares a estes foram observados para a adsorção de cromo hexavalente (OLIVEIRA *et al.*, 2008), e de corantes Ácido Falavina G12B e Rosa Direto (ZHANG; SHI, 2004) por resíduos de couro curtido ao cromo. Outros pesquisadores, no entanto, referem que a capacidade de adsorção do corante C.I. Azul Ácido 113 por resíduos de couro curtido ao cromo aumenta ligeiramente (de cerca 50 para 90 mg g<sup>-1</sup> para uma concentração inicial de corante de 100 mg L<sup>-1</sup>), com um aumento de pH de 2,0 a 4,0. À medida que o pH excedeu 4,0 foi observada uma diminuição na capacidade de adsorção (SARAVANABHAVAN *et al.*, 2007; PICCIN *et al.*, 2011). A adsorção de compostos contendo R-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> por adsorventes alternativos com grupos amina (R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), tais como o quitosana (PICCIN *et al.*, 2009; DOTTO; PINTO, 2011a; PICCIN *et al.*, 2011), lodos anaeróbicos (GAO *et al.*, 2010) e de castanha de caju (SENTHIL KUMAR *et al.*, 2010), tem comportamento de maneira similar.

A capacidade de adsorção dos corantes estudados por farelo de couro vegetal foi, em todas as condições de pH, inferior aos valores observados para a capacidade de adsorção do farelo de couro *wet blue*, embora seguiu a mesma tendência de decréscimo com o aumento do pH. Esta tendência ocorre porque a molécula de tanino vegetal é formada, principalmente, por compostos fenólicos, que são estruturas poliméricas provenientes de plantas. Estas substâncias ligam-se no curtimento por ligações de hidrogênio com os grupos carboxílicos e os grupos amino no couro (GUTTERRES, 2007; GÓMEZ *et al.*, 2007). Desta forma, o número de sítios disponíveis para a adsorção do corante é reduzida, o que, conseqüentemente, diminui a capacidade de adsorção.

Com base nestes dados, os estudos subseqüentes foram conduzidos utilizando apenas os farelos de couro *wet blue* como adsorventes, sendo que as características do processo de adsorção (natureza e mecanismos de transferência de massa) foram investigadas na melhor condição de pH observada nesta primeira etapa do estudo, ou seja, no pH ótimo de 2,5. Nesta condição, o pH mostrou resultados mais satisfatórios de capacidade de adsorção.

### 5.3.2 Isotermas de adsorção

Os dados de equilíbrio de adsorção para os corantes pelo farelo de couro *wet blue* foram avaliados a pH de 2,5 e temperatura de 25 °C. Após o terceiro dia, os dados experimentais dos corantes Vermelho 357 e Amarelo 194 apresentaram coeficiente de variação inferior a 1 % (dados não apresentados), caracterizando o equilíbrio. No entanto, para o corante Preto 210, o equilíbrio de adsorção só foi observado após 17 dias de contato. A Figura 18 apresenta o comportamento das isotermas de adsorção para os corantes estudados.

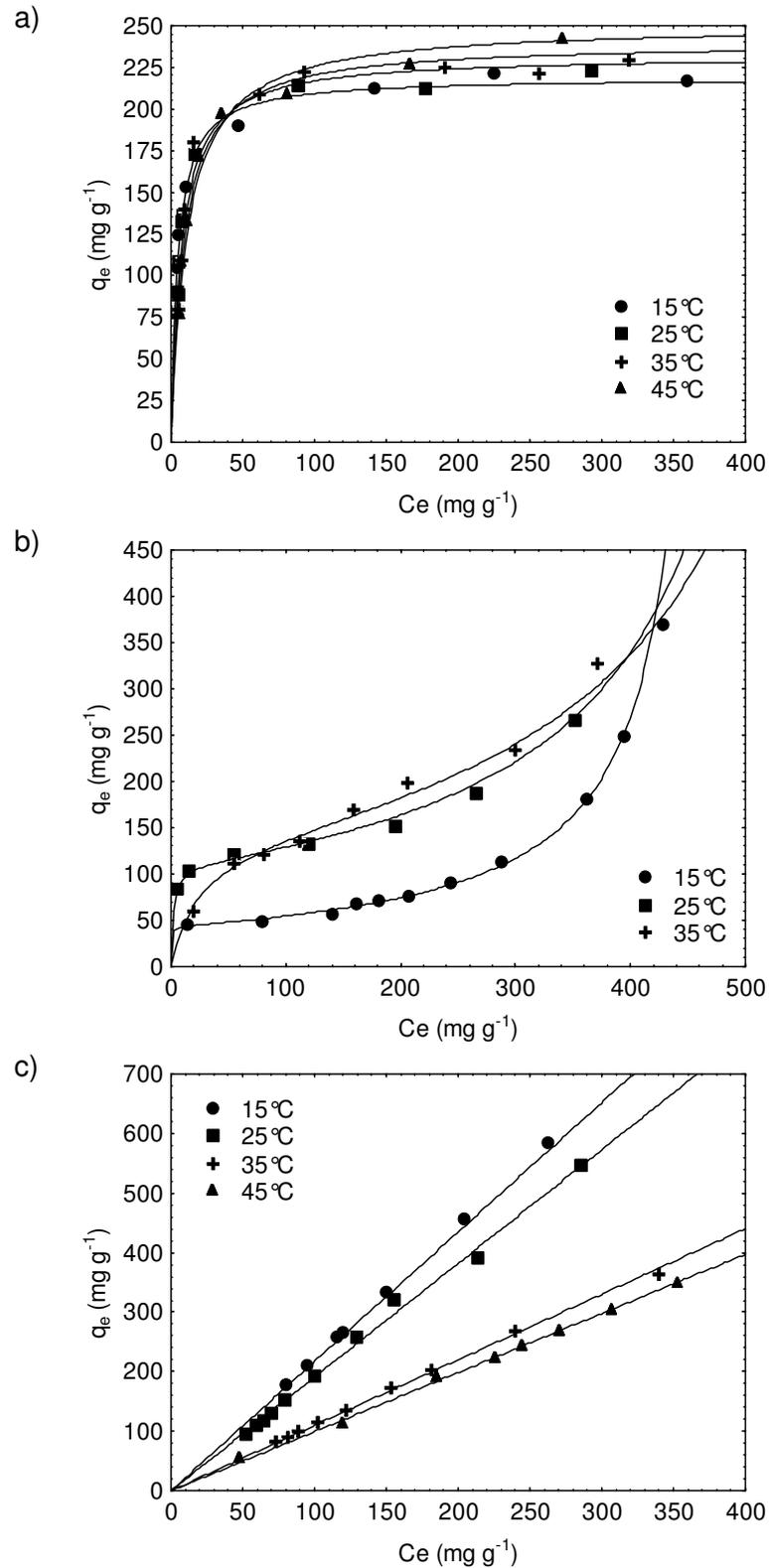


Figura 18 - Dados de equilíbrio da adsorção dos corantes por farelo de couro *wet blue*. Ajuste dos modelos de Langmuir, BET e Henry aos dados de equilíbrio dos corantes Vermelho 357 (a), Preto 210 (b) e Amarelo 194 (c)

Utilizando a classificação de Giles (1960), a Figura 18 apresenta que o corante Amarelo 194 exibe uma isoterma de adsorção tipo "C1". Esta forma de isoterma ocorre quando a capacidade de adsorção aumenta linearmente com o aumento da concentração de equilíbrio. Isso ocorre quando o soluto penetra no sólido com mais facilidade do que o solvente, provocando um aumento linear da capacidade de adsorção com a concentração de equilíbrio na fase líquida. No entanto, a isoterma do corante Vermelho 357 apresenta-se ser do tipo "H2". Este resultado indica que as moléculas de corante tem uma afinidade elevada com a superfície do couro, apresentando altas capacidades de adsorção mesmo em soluções diluídas. O aumento da concentração de equilíbrio na fase líquida não provoca um incremento na capacidade de adsorção, pois ocorreu a completa saturação do adsorvente. A forma da isoterma de adsorção do corante Preto 210 variou do tipo "H3" a 15 °C para "L3" a 35 °C. Enquanto as isotermas do tipo "H3" possuem elevada afinidade em baixas concentrações e, com o aumento da concentração na fase líquida, a capacidade de adsorção aumenta com maior facilidade, as isotermas do tipo "L3" apresentam menor afinidade a baixas concentrações. Desta forma, a isoterma possui um formato mais retangular a baixas temperaturas. Além disso, o incremento da capacidade de adsorção após a saturação da monocamada é devido a um efeito sinérgico intermolecular, que facilita a adsorção de moléculas adicionais, como resultado da atração devido a interações do tipo adsorbato-adsorbato.

Tradicionalmente, os modelos mais comuns para a representação de dados de tipos de isotermas "C1", "H2" e "H3" são os modelos de Henry, Langmuir e Freundlich, e BET, respectivamente, conforme apresentado pelas Equações 1 a 4. Os valores dos parâmetros das isotermas de adsorção de Henry (Eq. 1), Langmuir (Eq. 2), Freundlich (Eq. 3) e BET (Eq. 4), seus respectivos coeficientes de determinação ( $R^2$  - Eq. 29) e erro relativo médio ( $E$  - Eq. 30), quando ajustados aos dados de equilíbrio de adsorção dos corantes por farelo de couro *wet blue*, encontram-se listados na Tabela 9.

Os altos coeficientes de correlação ( $R^2 > 0,98$ ) e baixos erros relativos médios ( $E < 7,2$ ), apresentados na Tabela 9, demonstram que todos os modelos teóricos de isotermas proporcionam uma boa correlação com os dados de equilíbrio da adsorção para o corante Amarelo 194. Entretanto, observando os parâmetros obtidos para os modelos de Langmuir e BET, pode-se observar que os valores de  $k_L$ ,  $k_1$  e  $k_2$  são muito próximos a zero, enquanto que para o modelo de Freundlich, o valor de  $n$  é próximo a 1. Nestes casos, os modelos de isotermas de Langmuir, BET e Freundlich são simplificados matematicamente ao modelo de Henry.

Tabela 9 - Valores dos parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção de corantes por farelo de couro *wet blue*

Temperatura/ Parâmetro	Amarelo 194				Vermelho 357				Preto 210		
	15 °C	25 °C	35 °C	45 °C	15 °C	25 °C	35 °C	45 °C	15 °C	25 °C	35 °C
Henry											
$k_H$ (L g <sup>-1</sup> )	2,173	1,909	1,100	0,993	0,878	1,140	1,027	1,433	0,439	0,900	1,027
R <sup>2</sup>	0,986	0,985	0,988	0,997	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,606	0,733	0,891
E(%)	5,2	3,6	4,7	1,4	69,9	75,9	63,5	71,4	25,4	43,5	19,9
Langmuir											
$k_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$3,54 \cdot 10^{-4}$	$2,24 \cdot 10^{-4}$	$1,75 \cdot 10^{-4}$	$1,29 \cdot 10^{-4}$	$2,18 \cdot 10^{-1}$	$1,42 \cdot 10^{-1}$	$1,12 \cdot 10^{-1}$	$9,01 \cdot 10^{-2}$	$7,75 \cdot 10^{-5}$	$1,39 \cdot 10^{-1}$	$3,10 \cdot 10^{-3}$
$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	6466,6	8553,5	6380,0	7963,6	218,8	232,0	239,9	250,6	5749,9	167,2	564,5
R <sup>2</sup>	0,978	0,979	0,987	0,997	0,980	0,975	0,953	0,973	0,591	<0,01	0,728
E(%)	1,3	7,2	4,0	2,2	3,7	5,7	5,4	6,0	25,6	24,5	15,1
Feundlich											
$k_F$ (L g <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup>	2,234	1,907	0,959	1,003	93,532	80,471	90,955	75,118	0,001	0,054	1,618
N	1,03	1,00	0,97	1,00	6,38	5,20	5,81	4,54	0,47	0,67	1,09
R <sup>2</sup>	0,999	0,982	0,993	0,997	0,897	0,859	0,804	0,867	0,897	0,791	0,903
E(%)	0,5	7,2	3,9	2,0	9,7	14,6	14,4	13,7	34,4	48,7	17,2
BET											
$k_1$ (L mg <sup>-1</sup> )	$1,77 \cdot 10^{-4}$	$3,20 \cdot 10^{-3}$	$2,20 \cdot 10^{-3}$	$1,35 \cdot 10^{-4}$	$2,26 \cdot 10^{-1}$	$1,42 \cdot 10^{-1}$	$1,12 \cdot 10^{-1}$	$9,01 \cdot 10^{-2}$	$2,91 \cdot 10^0$	$7,26 \cdot 10^{-1}$	$4,18 \cdot 10^{-2}$
$k_2$ (L mg <sup>-1</sup> )	$8,86 \cdot 10^{-5}$	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$9,95 \cdot 10^{-4}$	$7,36 \cdot 10^{-5}$	$3,31 \cdot 10^{-6}$	$2,20 \cdot 10^{-15}$	$2,20 \cdot 10^{-15}$	$2,20 \cdot 10^{-15}$	$2,10 \cdot 10^{-3}$	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$
$q_{BET}$ (mg g <sup>-1</sup> )	12627,0	600,6	497,3	7362,0	215,0	232,0	239,9	250,6	43,2	105,9	138,1
R <sup>2</sup>	0,998	0,982	0,993	0,997	0,981	0,975	0,953	0,973	0,994	0,999	0,996
E(%)	0,5	7,1	3,8	2,0	3,6	5,7	5,4	6,0	4,9	2,5	3,7

Em relação aos dados de equilíbrio de adsorção do corante Vermelho 357, pode-se observar que os modelos de isothermas de Langmuir e BET apresentam valores satisfatórios do  $R^2$  e erro relativo médio. Para este corante, o modelo de BET apresenta valores de  $k_2$  próximos de zero, que simplifica matematicamente a equação do modelo de Langmuir. Entretanto, apenas o modelo de BET apresenta ajuste satisfatório aos dados de equilíbrio do corante Preto 210.

Portanto, os altos valores do coeficiente de determinação ( $R^2 > 0,95$ ) e baixos valores dos erros relativos médios ( $E < 10\%$ ) indicam que os modelos de Henry, Langmuir e BET são capazes de prever os dados experimentais de equilíbrio dos corantes Amarelo 194, Vermelho 357 e Preto 210, respectivamente, sendo eles capazes de descrever mais de 95% da variabilidade da capacidade de adsorção ( $q_e$ ) em função da concentração de equilíbrio ( $C_e$ ), e que o erro fracional de  $q_e$  predito em relação a  $q_e$  calculado está distribuído em uma extensão inferior a 10%. O ajuste de tais modelos é representado pelas linhas sólidas apresentadas na Figura 18.

A teoria Langmuir tem como pressuposto básico que a adsorção ocorre em sítios homogêneos no adsorvente, e que uma vez que uma molécula de corante ocupe um local, nenhuma adsorção adicional pode ocorrer ali (LANGMUIR, 1918; RUTHVEN, 1984). Este comportamento indica que são observadas capacidades de adsorção elevadas na fase sólida com baixas concentrações de soluto na fase líquida, devido à alta afinidade entre as moléculas de corante e a superfície do couro. Além disso, a Tabela 9 mostra o aumento nos valores de  $q_m$  e diminuição nos valores de  $k_L$  com o aumento da temperatura de 15 °C para 45 °C para adsorção do corante Vermelho 357. O comportamento destes parâmetros indica que em temperaturas mais elevadas aumenta a capacidade máxima de adsorção, a qual só pode ser conseguida com concentrações mais elevadas de líquidos. Os valores observados para  $q_m$  neste estudo são superiores aos relatados em outras pesquisas para a adsorção dos corantes por adsorventes alternativos e convencionais, tal como no caso do corante Vermelho reativo (CI 18286) por resíduos de couro (56 mg g<sup>-1</sup> a 163 mg g<sup>-1</sup>) e carvão ativado (48 mg g<sup>-1</sup>) (OLIVEIRA *et al.*, 2007), FD&C Vermelho 40 por *Spirulina platensis* (225,2 mg g<sup>-1</sup> a 25 °C e pH = 4) (DOTTO *et al.*, 2012b), e de azul de metileno e cristal violeta por argila (50,8 mg g<sup>-1</sup> e 57,8 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente) (AL-FUTAISI *et al.*, 2007). O aumento da capacidade máxima de adsorção e a diminuição da constante  $k_L$  com o aumento da temperatura foi observada para a adsorção dos corantes FD&C Vermelho 40 e Preto Reativo 13 por quitosana (KHRAISHEH *et al.*, 2005; PICCIN *et al.*, 2011a).

Conforme diversos autores (ANJOS *et al.*, 2002; KHRAISHEH *et al.*, 2007; PICCIN *et al.*, 2011a; DOTTO *et al.*, 2012b), a temperatura pode causar dois efeitos principais sobre a relação de equilíbrio entre as fases líquido e sólido: à medida que a temperatura aumenta ocorre um aumento de volume livre e uma diminuição da interação entre o solvente e a

superfície sólida, expondo um maior número de sítios de adsorção, que é favorável à adsorção. Entretanto, o aumento da temperatura também provoca um enfraquecimento das interações físicas e químicas, ocorridas entre o corante e o adsorvente, devido à redução das ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals. Desta forma, em altas temperaturas, enquanto que para altas concentrações no líquido a força motriz contrabalança o segundo efeito, o primeiro se sobressai, aumentando a capacidade de adsorção. Já a baixas concentrações, o segundo efeito se sobressai, provocando a redução no valor de  $k_L$ .

No que diz respeito à isoterma de forma linear que foi observada para os dados de equilíbrio do corante Amarelo 194 na Figura 18, a capacidade de adsorção aumenta linearmente com o aumento da concentração de equilíbrio, conforme a isoterma de Henry. A Lei de Henry aplica-se quando a relação de equilíbrio entre as concentrações relativas da fase fluida e de fase sólida são lineares (tipo "C1") e proporcionais à constante de Henry ( $k_H$ ). Neste caso, o número de sítios de adsorção é muito superior ao número de moléculas a serem adsorvidas. A lei de Henry aplica-se ainda, quando a adsorção ocorre sobre uma superfície uniforme, e em concentrações suficientemente baixas para que todas as moléculas estejam isoladas umas das outras. Este comportamento sugere que ocorra uma interação hidrofóbica entre o adsorvente e o corante, causando um aumento linear na capacidade de adsorção. No caso da adsorção do corante Amarelo 194, o aumento da temperatura de 15 °C para 45 °C provocou um decréscimo nos valores de  $K_H$  de 2,172 L g<sup>-1</sup> para 0,993 L g<sup>-1</sup>. Isto indica que a capacidade de adsorção é aproximadamente 2,2 vezes superior, com a redução da temperatura de 45 °C a 15 °C.

A isoterma BET é uma extensão da teoria de Langmuir da adsorção na monocamada para a adsorção de multicamadas, em que ocorre o aumento nas interações do tipo adsorvato-adsorvato e, por consequência, a formação de multicamadas, devido à adsorções secundários em um determinado sítio (ANANDKUMAR; MANDAL, 2011; EBADI *et al.*, 2011). A formação de múltiplas camadas pode ocorrer devido a uma alteração na forma de organização das moléculas de corante dispostos na superfície do adsorvente, de horizontal para alinhamento vertical ou, devido à redução de solubilidades superficiais causadas por interações hidrofóbicas entre o adsorvato e o adsorvente (GILES *et al.*, 1960; EDGEHILL *et al.*, 1998; GRAINGER *et al.*, 2011; EBADI *et al.*, 2011). Estes fenômenos podem ser complementados por interações químicas entre adsorvato em solução e o que foi adsorvido, uma vez que o corante Preto 210 tem em sua estrutura o grupamento R-NH<sub>2</sub> que, sob condições ácidas, pode ser protonado, resultando em adsorção adicional de corante em solução.

Portanto, para a adsorção do corante Preto 210, existe uma forte influência da temperatura sobre os dados de equilíbrio. O aumento da temperatura favorece a formação de monocamadas, causando um aumento no valor da saturação da monocamada ( $q_{BET}$ ) de

42,3 mg g<sup>-1</sup> para 138,1 mg g<sup>-1</sup>, valores que foram superiores aos observados por Al-Futaisi *et al.* (2007) de 44 mg g<sup>-1</sup> e 47 mg g<sup>-1</sup> para a adsorção por argila dos corantes azul de metileno e cristal violeta presentes em águas subterrâneas, respectivamente, e da adsorção de pentaclorofenol por casca de pinus carbonizada (0,84 mg g<sup>-1</sup>), conforme dados apresentados por Edgehill & (Max) Lu (1998) e corrigidos por Ebadi *et al.* (2009).

No entanto, os valores de  $k_1$  e  $k_2$  diminuíram com o aumento da temperatura. Assim como o valor de  $k_L$  do modelo de Langmuir,  $k_1$  representa o inverso da concentração de equilíbrio do líquido quando a capacidade de adsorção atinge metade da capacidade máxima de adsorção da monocamada (ou,  $f(1/k_1) = 0.5q_{\text{BET}}$ , onde  $f$  é a função da isoterma de BET). Em outras palavras, o aumento de  $k_1$  indica que menores concentrações de equilíbrio são necessárias para saturar a monocamada. Isto implica uma curva isoterma mais retangular até a obtenção da saturação de monocamada, como se pode ver claramente na Figura 18.

Já o valor de  $k_2$ , que representa o inverso do valor da concentração quando a isoterma se torna uma linha vertical ( $C_s = 1/k_2$ ), está associado com a solubilidade superficial do corante (AL-FUTAISI *et al.*, 2007). Em geral, a solubilidade dos corantes também aumenta com a elevação da temperatura. Portanto, as interações do tipo adsorvato-adsorvato são reduzidas. Assim, uma redução da temperatura de 45 °C para 15 °C reduz os valores da concentração de saturação ( $C_s$ ) de 666,6 mg L<sup>-1</sup> para 476,2 mg L<sup>-1</sup>, indicando que o aumento da capacidade de adsorção, por meio da formação de camadas múltiplas, é obtida com menores concentrações de equilíbrio, favorecendo a adsorção. A concentração de saturação observada na adsorção do corante por argila cristal violeta em águas subterrâneas foi de 137 mg L<sup>-1</sup>, enquanto que a presença de NH<sub>4</sub>Cl resultou na redução de  $C_s$  para 116 mg L<sup>-1</sup> (AL-FUTAISI *et al.*, 2007). Já os valores de  $C_s$  para a adsorção pentaclorofenol, por casca de pinus carbonizada, foi de 5,43 mg L<sup>-1</sup> (EDGEHILL; (Max) LU; 1998; EBADI *et al.*, 2009). Logo, a redução da temperatura, que leva a diminuição dos valores de  $k_1$  e  $k_2$ , indica que a adsorção do corante Preto 210 por farelo de couro *wet blue* é favorecida, devido à obtenção de isotermas mais retangulares em seu início e o favorecimento de formação de multicamadas a concentrações de saturação reduzidas.

### 5.3.3 Termodinâmica de adsorção

A termodinâmica de adsorção foi determinada utilizando os coeficientes de equilíbrio termodinâmico obtidos a diferentes temperaturas para os três corantes, a fim de verificar os eventuais mecanismos de adsorção. A variação de energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) está associada à espontaneidade do processo, e que é calculada de acordo com a Equação 35.

$$\Delta G = -RT \ln k_D \quad (35)$$

sendo que  $k_D$  é a constante de equilíbrio termodinâmico,  $R$  é a constante universal dos gases perfeitos ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura (K).  $k_D$  foi obtida a partir da inclinação da parte linear inicial (relação entre  $q_e/C_e$  para  $C_e$  igual a zero) das isoterma de adsorção (LIU, 2009), e convertido para unidades de  $\text{L mol}^{-1}$  utilizando a massa molar do adsorvato.

Energia livre de Gibbs é dada pela diferença entre a entalpia de adsorção ( $\Delta H$ ) e a entropia de adsorção ( $\Delta S$ ), a uma temperatura constante. Assim, ao aplicar este conceito à Equação 35, obtém-se a equação de van't Hoff (Eq. 37) que pode ser usada para determinar os parâmetros termoquímicos através da relação entre  $\ln k_D$  e  $1/T$ , obtendo-se um coeficiente angular igual a  $\Delta H/R$  e um coeficiente linear igual a  $\Delta S/R$ , conforme a Figura 19.

$$\ln k_D = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (36)$$

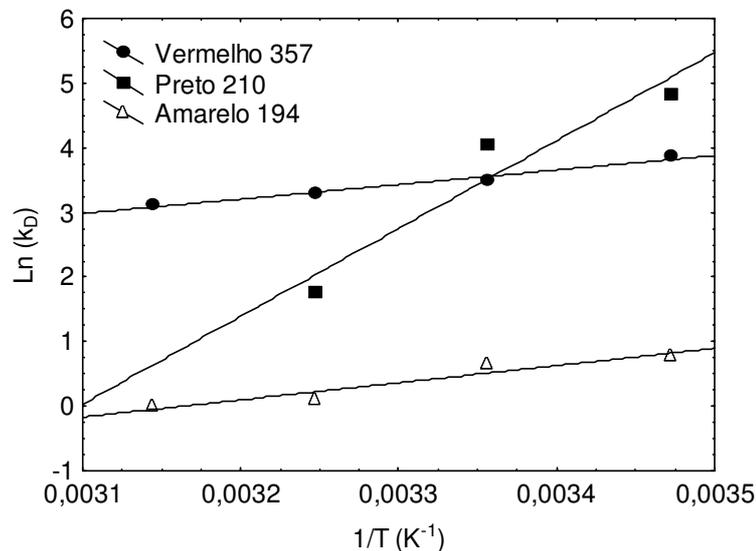


Figura 19 - Gráfico de Van't Hoff para adsorção de corantes por farelo de couro *wet blue*

A Tabela 10 mostra os parâmetros termodinâmicos calculados a partir da equação de van't Hoff (Eq. 36). Os valores negativos de  $\Delta G$  indicam que o processo de adsorção é mais favorável e espontâneo a baixas temperaturas, como  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , não necessitando de energia externa a partir do exterior do sistema (DOTTO *et al.*, 2012b). No entanto, para a adsorção do corante Preto 210, o significativo aumento da variação da energia de Gibbs em função da temperatura, comprovam a redução da força motriz de adsorção e, por consequência, a redução da afinidade entre o corante e o adsorvente em baixas concentrações (SENTHIL KUMAR *et al.*, 2010; PICCIN *et al.*, 2011a). Estes resultados estão de acordo com as observações visuais desta isoterma perante a classificação sugerida por Giles *et al.* (1960), sendo que foi observado uma alteração de tipo de isoterma de H3 (alta afinidade) para L3 (normal).

Tabela 10 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção de corantes de curtumes por farelo de couro *wet blue*

Parâmetros	T ( °C)	Vermelho 357	Preto 210	Amarelo 194
$\Delta G$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	15	-25,7	-28,0	-18,3
	25	-25,7	-10,8	-18,6
	35	-26,0	-4,5	-17,8
	45	-26,4	ND	-18,2
R <sup>2</sup>		0,976	0,860	0,912
$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )		-18,7	-112,7	-24,9
$\Delta S$ (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )		0,024	-0,291	-0,013

ND: não determinado

Os valores negativos de  $\Delta H$  indicam que o processo de adsorção é exotérmico porque há redução da entalpia do sistema, sendo que os valores de  $\Delta H$  indicam quimissorção (entre 80 e 200 kJ mol<sup>-1</sup>) para a adsorção do corante Preto 210 e adsorção física (entre 0 e 20 kJ mol<sup>-1</sup>) para a adsorção dos corante Amarelo 194 e Vermelho 357 (LIU; LIU, 2008; MACHADO *et al.*, 2011). A maior redução da entalpia, em relação aos demais corantes, indica que a adsorção do corante Preto 210 é mais afetada pela temperatura, como já observado pela mudança de tipo de isoterma. Os valores negativos de  $\Delta S$  demonstram que os corantes são dispostos de maneira ordenada na fase sólida. Portanto, a adsorção provoca uma redução na perturbação do sistema. Além disso, comparando os valores de  $\Delta H$  com  $\Delta S$ , observa-se que a entalpia contribui mais para os valores negativos de  $\Delta G$  do que a entropia, sugerindo que a adsorção seja controlada pela entalpia de adsorção (DOTTO, 2012).

#### 5.3.4 Cinéticas de adsorção em batelada

As cinéticas de adsorção em batelada dos corantes Amarelo 194, vermelho 357 e Preto 210, assim como as isotermas, foram construídas em pH de 2,5 e temperaturas entre 15 °C e 45 °C, conforme apresentadas na Figura 20.

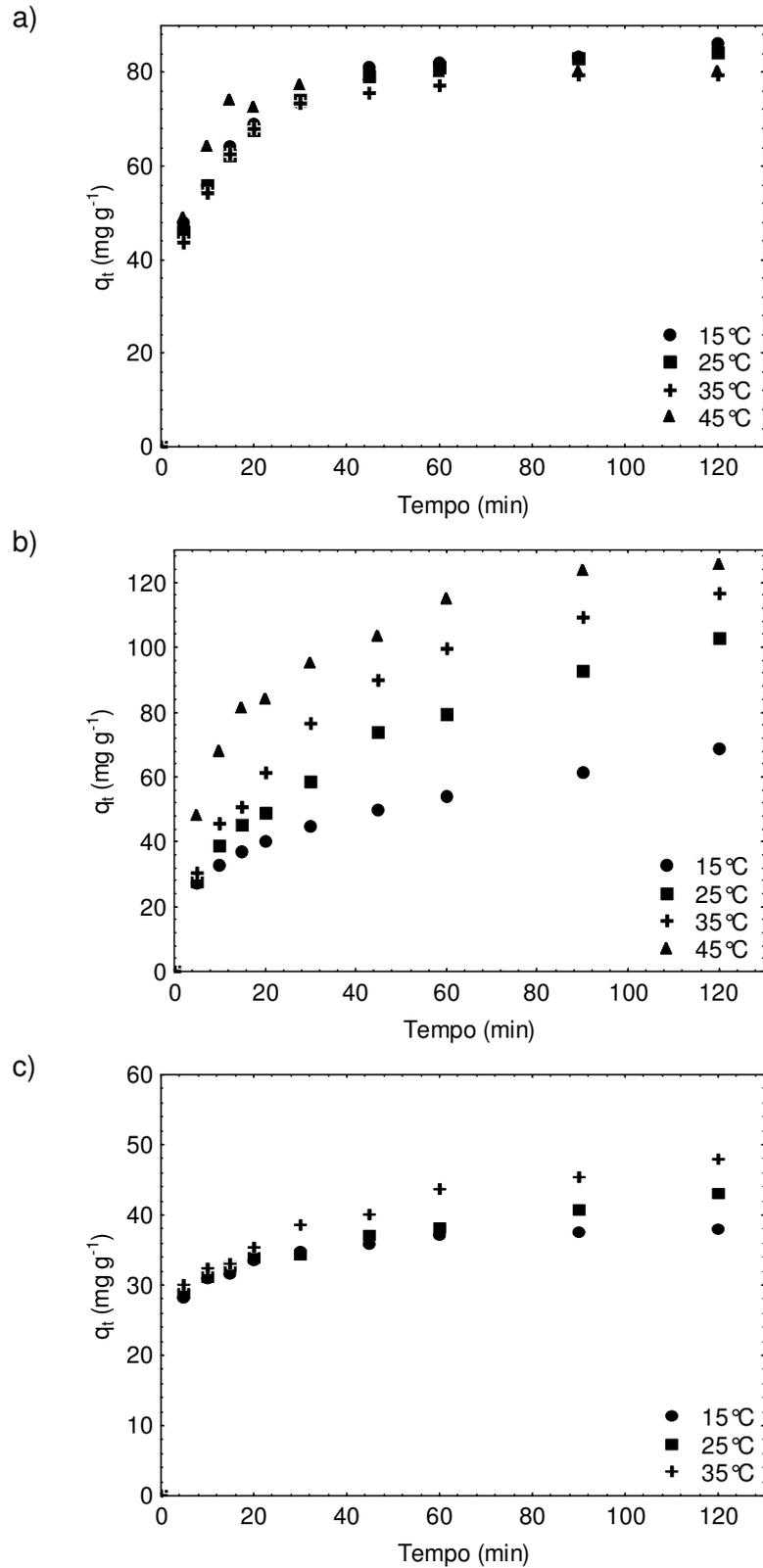


Figura 20 - Cinéticas de adsorção de corantes por farelo de couro *wet blue*: a) Amarelo 194; b) Vermelho 357; c) Preto 210

A Figura 20 mostra que a capacidade de adsorção do corante Amarelo 194 aumenta rapidamente durante a primeira hora de adsorção, e depois permanece quase constante a partir dela, o que sugere que o equilíbrio foi atingido rapidamente. Para as temperaturas de 35 °C e 25 °C, embora a capacidade de adsorção do corante Vermelho 357 seja inicialmente inferior à do corante Amarelo 194, depois de 30 min a 60 min, a capacidade de adsorção do corante Vermelho 357 é mais elevada do que a adsorção do corante Amarelo 194. Após 60 min a capacidade de adsorção do corante Amarelo 194 permanece constante, sugerindo que o equilíbrio tenha sido alcançado. Entretanto, para o corante Vermelho 357, existe uma clara tendência de aumento da capacidade de adsorção no período posterior aos 120 min. Isto evidencia que, para temperaturas elevadas e tempos longos, a capacidade de adsorção do corante Vermelho 357 pelo adsorvente estudado é superior à capacidade de adsorção do corante Amarelo 194. Para todas as temperaturas estudadas, a capacidade de adsorção do corante Preto 194 foi inferior aos demais corantes, sugerindo que o processo de adsorção deste corante seja mais lento.

#### 5.3.4.1 Modelos reacionais

Conforme apresentado no item 3.3.2, os modelos cinéticos reacionais são equações simples, que podem revelar informações a respeito dos mecanismos de transferência de massa e da natureza do processo de adsorção. Os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de Elovich são apresentados em suas formas integradas pelas equações 37 a 39.

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (37)$$

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_2^2) + (t/q_e)} \quad (38)$$

$$q_t = \frac{1}{a} \ln(1 + abt) \quad (39)$$

Os valores dos parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Eq. 37) e pseudo-segunda ordem (Eq. 38) e o modelo Elovich (Eq. 39), os respectivos coeficientes de correlação ( $R^2$ , Eq. 29) e erro relativo médio (E, Eq. 30) para a adsorção dos corantes Amarelo 194, Vermelho 357 e Preto 210 por farelo de couro estão listados na Tabela 11. Na última linha da Tabela 11 são apresentados os valores calculados para a capacidade de adsorção no equilíbrio para as respectivas cinéticas, obtidas a partir dos dados das isotermas de adsorção.

Tabela 11 - Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos reacionais obtidos para a adsorção dos corantes por farelo de couro *wet blue*

Temperatura/ Parâmetro	Amarelo 194				Vermelho 357				Preto 210		
	15 °C	25 °C	35 °C	45 °C	15 °C	25 °C	35 °C	45 °C	15 °C	25 °C	35 °C
Pseudo-primeira ordem											
$k_1$	0,126	0,124	0,132	0,18	0,066	0,037	0,042	0,077	0,27	0,234	0,169
$q_1$	80,7	79,7	76,6	78,9	58,9	96,5	112	116,4	35,5	37,3	41,7
E(%)	2,1	2	1,4	0,1	4	2,6	3,1	2,3	0,7	1,1	2,1
$R^2$	0,963	0,968	0,945	0,98	0,9	0,948	0,982	0,961	0,97	0,929	0,903
Pseudo-segunda ordem											
$k_2$	0,0022	0,0022	0,0025	0,0037	0,0012	0,0003	0,0003	0,0007	0,0133	0,0092	0,0056
$q_2$	88,3	87,3	83,5	84,4	67,9	118,7	137	132,9	37,6	40,3	45,6
E(%)	0,9	0,7	0,8	0,6	2,7	1,9	1,9	0,9	0,5	0,9	1,5
$R^2$	0,993	0,996	0,969	0,979	0,955	0,975	0,994	0,992	0,994	0,972	0,963
Elovich											
$a$	0,08	0,08	0,088	0,114	0,074	0,034	0,03	0,039	0,32	0,231	0,17
$b$	128,6	119,6	157,6	1223,3	13,3	7,1	9,3	33,8	5929,1	550,6	140,4
E(%)	0,4	0,6	0,2	1,2	1,2	1,0	0,4	0,7	0,2	0,3	0,6
$R^2$	0,992	0,991	0,944	0,934	0,989	0,991	0,996	0,996	0,998	0,996	0,995
$q_\infty$	88,1	87,3	79,6	80,1	119,7	125,4	124,0	125,1	84,1	124,6	126,6

Os valores de coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e erro relativo médio (E) apresentados na Tabela 11 mostram que os três modelos estudados apresentam correlações satisfatórias aos dados experimentais das cinéticas de adsorção durante 120 min do experimento. O modelo de pseudo-primeira fornece valores de  $R^2 > 0,94$  e  $E < 2,1$  para a adsorção do corante Amarelo 194. Além disso, os valores da capacidade de adsorção no equilíbrio estimados pelo modelo de pseudo-primeira ordem ( $q_1$ ), possuem uma diferença inferior a 10 %, quando comparados com a capacidade de adsorção experimental, obtidos pelas isotermas de adsorção ( $q_\infty$ ). Apesar da diferença entre  $q_1$  e  $q_\infty$  ser maior que a diferença entre  $q_2$  e  $q_\infty$ , é possível afirmar que, tanto o modelo de pseudo-primeira quanto o modelo de pseudo-segunda ordem, são capazes de predizer os dados experimentais das cinéticas de adsorção do corante amarelo 194 por farelo de couro *wet blue*. Entretanto, quando verificada a diferença entre os valores calculados para a capacidade de adsorção no equilíbrio dos corantes Vermelho 357 e Preto 210, em relação aos valores obtidos nas isotermas de adsorção, observa-se que o modelo de pseudo-primeira ordem não satisfaz os dados cinéticos por subestimar os valores experimentais. O modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi desenvolvido para correlacionar os dados experimentais quando a cinética de adsorção ocorre devido a uma força motriz gerada por uma diferença de concentração na superfície do adsorvente (UZUN; GÜZEL, 2005; SKODRAS *et al.*, 2008; DOTTO; PINTO, 2011b). Este fato, aliado ao formato da isoterma, sugere que a adsorção do corante Amarelo 194 ocorra preferencialmente na superfície externa do adsorvente.

Já o modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresenta valores da capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_2$ ) muito similares aos obtidos experimentalmente, através das isotermas de adsorção para os corantes Amarelo 194 e Vermelho 357. Em relação aos dados do corante Preto 210, a similaridade dos dados não é observada, sugerindo que este modelo não seja capaz de se ajustar satisfatoriamente aos dados cinéticos ao longo de todo o processo de transferência de massa.

O modelo Elovich, por sua vez, apresenta valores  $R^2$  superiores a 0,93, 0,98 e 0,99 para os dados cinéticos de adsorção dos corantes Amarelo 194, Vermelho 357 e Preto 210, respectivamente. Além disso, os valores do erro relativo médio inferiores a 1,2 % indicam que o modelo Elovich apresenta um comportamento semelhante às cinéticas reais dos três corantes. Resultados semelhantes foram obtidos por Wu *et al.* (2009), para a adsorção do corante vermelho reativo 222 por quitosana. Os autores observaram que o modelo de Elovich foi a melhor equação para representar os dados cinéticos experimentais, indicando uma interação eletrostática por ligações de hidrogênio entre os grupos  $R-SO_3^-$  do corante e  $R-NH_3^+$  do adsorvente.

### 5.3.4.2 Mecanismos de transferência de massa

Para curtos períodos de tempo, a transferência de massa na camada limite, ou convecção externa, assume-se, que a etapa de difusão não afeta a taxa de adsorção. Desta forma, os dados de adsorção podem ser descritos pela força motriz de líquido linear (LDF), de acordo com a Equação 6, que integrada usando condições iniciais apropriadas e considerando a concentração na interface constante e igual à concentração de equilíbrio ( $C_e$ ), fornece a Equação 40 (CHEUNG *et al.*, 2007; QIU *et al.*, 2009).

$$\ln\left(\frac{C - C_e}{C_0 - C_e}\right) = -k_f a_p \frac{w}{V} t \quad (40)$$

A Equação 40 sugere que, plotando o seu lado esquerdo versus o tempo, a porção inicial dos dados em que se obtenha uma relação linear, pode ser descrita como o período de tempo em que a convecção limita a velocidade de adsorção. A linearização dos dados conforme a Equação 40 é apresentada na Figura 21.

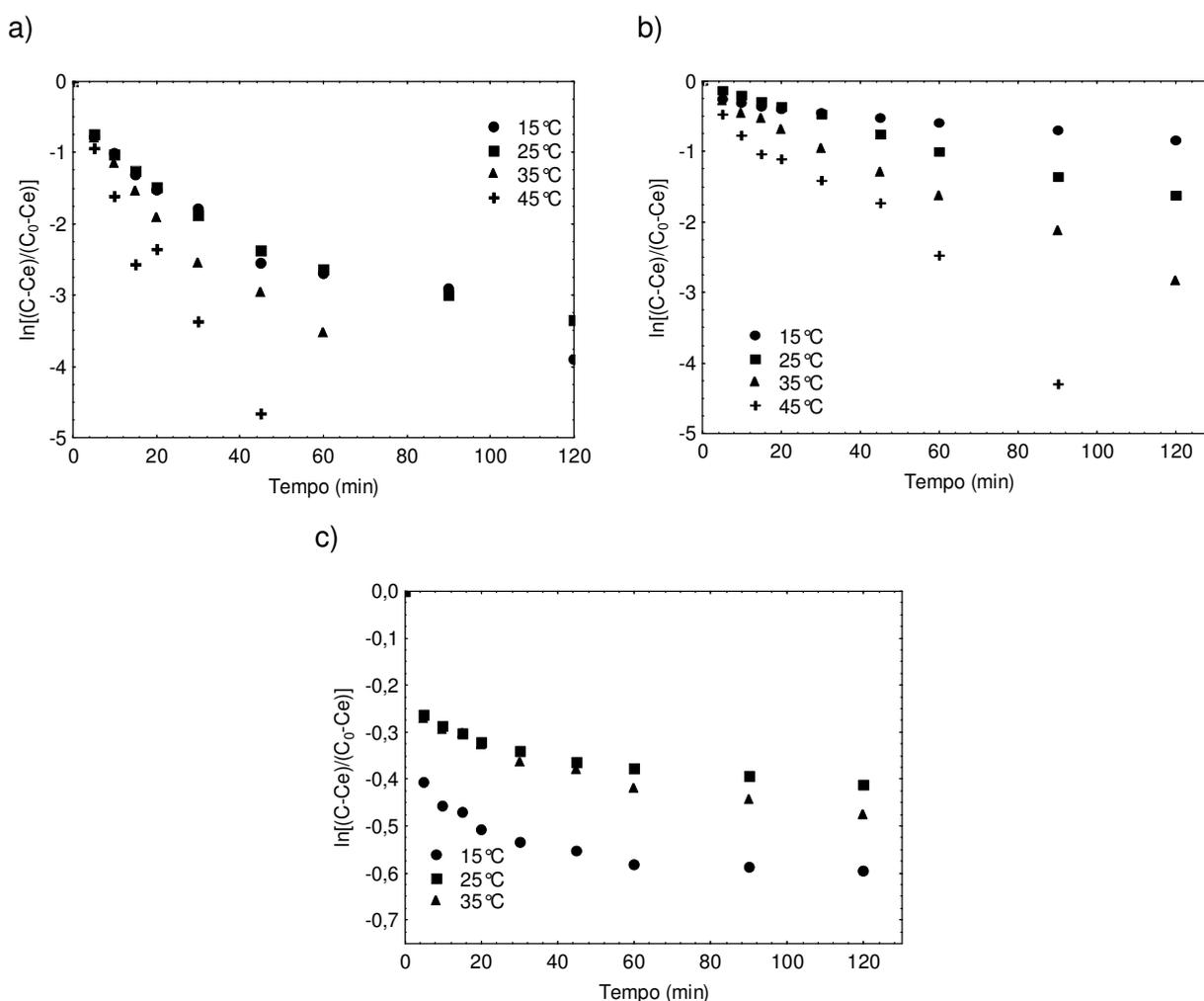


Figura 21 - Linearização dos dados cinéticos conforme modelo convectivo (Eq. 40): a) Amarelo 194; b) Vermelho 357; c) Preto 210

Quando a difusão no interior da particular é o mecanismo de transferência de massa que limita a velocidade de adsorção, os dados cinéticos podem ser representados pelo modelo de difusão em um sólido homogêneo (HSDM). Suzuki (1990) e Qiu *et al.* (2009) reportam que, para curtos períodos de tempo, quando  $q_t/q_e$  é inferior a 0,3, o modelo de Crank (Eq. 8) pode ser simplificado para a seguinte forma, conforme o modelo de Weber e Moris:

$$\frac{q}{q_e} = A * \sqrt{\frac{Ds t}{R_p^2}} \quad (41)$$

Sendo A igual a 1,38 para isotermas lineares e 4,24 para isotermas retangulares. Desta forma, plotando  $q_t$  vs  $t^{1/2}$  (Gráfico de Webber e Morris, apresentado na Figura 22) são observadas porções multilíneas, onde a porção inicial curvada indica que a transferência na camada limite é dominante, e porções lineares indicam que a difusão no sólido é o mecanismo controlador do processo de adsorção (NOROOZI *et al.*, 2007; BACCAR *et al.*, 2010; DOTTO; PINTO, 2011b; SENTHIL KUMAR, 2010).

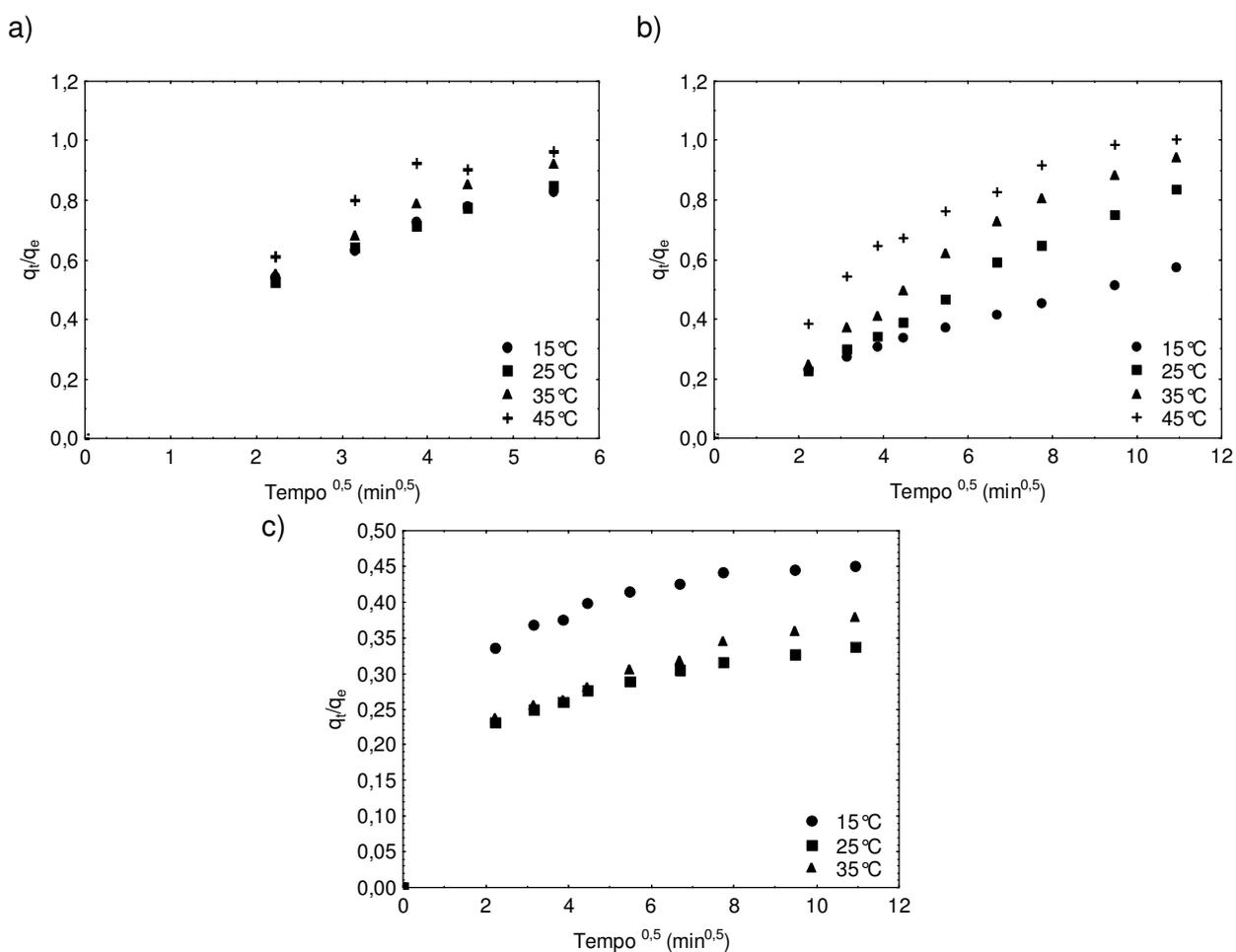


Figura 22 - Linearização dos dados cinéticos conforme modelo difusivo (Eq. 43): a)

Amarelo 194; b) Vermelho 357; c) Preto 210

As Figuras 21 e 22 mostram que as cinéticas de adsorção dos corantes Vermelho 357 e Amarelo 194 possuem uma porção linear partindo da origem para ambos os mecanismos de transferência de massa. Isso sugere que, para a adsorção desses corantes, ambos os mecanismos (modelos) propostos são capazes de representar os dados experimentais e que a taxa de transferência de massa é controlada simultaneamente pela convecção na camada limite e pela difusão no interior da partícula.

Entretanto, os dados cinéticos do corante Preto 210 não apresentaram linearidade nos dados para o modelo convectivo, e apresentaram porções lineares que não passaram pela origem, quando comparado ao modelo difusivo de Weber e Moris (Figura 22). Além disso, a 15 °C os dados cinéticos apresentam duas porções lineares, divididas quando a capacidade de adsorção atinge 40 % do equilíbrio. Nesta cinética, a capacidade de adsorção no equilíbrio é de 84,1 mg g<sup>-1</sup>, enquanto que a saturação na monocamada ocorre com uma capacidade de adsorção de 43,2 mg g<sup>-1</sup>, conforme dados das Tabelas 9 e 11. Isso indica que quando a relação de  $q_t/q_e$  atinge 40 %, a monocamada do adsorvente está aproximadamente 80 % saturada. Isso não ocorre com os dados de adsorção do corante Preto 210 a 25 °C e 35 °C, que apresentam capacidades de adsorção no equilíbrio pouco superiores à saturação da monocamada, e não chegam a uma saturação tão elevada na monocamada. Permite-se observar que as duas porções lineares a 15 °C ocorrem devido a uma mudança no processo difusivo quando ocorre uma saturação elevada da monocamada (neste caso, cerca de 80 %), onde a transferência de massa é dificultada devido à formação da mesma. Os coeficientes de transferência de massa por convecção e difusão são apresentados na Tabela 12, sendo que os mesmos foram calculados pelas equações 40 e 8, respectivamente, no período em que os dados apresentaram-se de forma linear nas Figuras 21 e 22. Para o corante Preto 210 o coeficiente convectivo foi calculado através dos três primeiros dados de adsorção (0 a 10 min). Além disso, a Tabela 12 também apresenta o número adimensional de Biot (Bi), calculado a partir dos coeficientes obtidos.

Os dados na Tabela 12 mostram que, a difusão do corante no sólido adsorvente é, em ordem de magnitude, Amarelo 194 > Vermelho 357 >> Preto 210, enquanto que os coeficientes convectivos são na ordem de 10<sup>-7</sup> m s<sup>-1</sup> a 10<sup>-8</sup> m s<sup>-1</sup> para os três corantes estudados. Os valores de  $k_f$  observados são inferiores aos observados na adsorção de herbicidas e pentaclorofenol por carvão ativado ([3,6 a 8,1] · 10<sup>-5</sup> m s<sup>-1</sup> e [2,0 a 9,0] · 10<sup>-5</sup> m s<sup>-1</sup>, respectivamente), conforme dados reportados por Kim *et al.* (2009) e Leyva-Ramos *et al.* (2009) e na adsorção de pesticidas por cinzas de óleo de xisto tratadas com ácidos ([2,2 a 3,9]10<sup>-6</sup> m s<sup>-1</sup>), conforme dados de Al-Qodah *et al.* (2007). Isso se deve especialmente ao tamanho das moléculas em questão, que são inferiores ao tamanho das moléculas de corantes e, portanto, possuem maior difusividade molecular na água, afetando a transferência de massa na camada limite. Além disso, a agitação da solução e as altas

concentrações em soluções utilizadas neste trabalho, que provocam um aumento da viscosidade da solução, podem provocar uma redução no coeficiente de transferência de massa por convecção.

Tabela 12 - Parâmetros de transferência de massa obtidos para adsorção dos corantes Amarelo 194, Vermelho 357 e Preto 210 por farelo de couro *wet blue*

Corante/ Temperatura (°C)	$k_f$ ( $m\ s^{-1}$ )	$R^2$	$D_s$ ( $m^2\ s^{-1}$ )	$R^2$	Bi
Amarelo 194					
15	$2,22 \cdot 10^{-7}$	0,921	$2,47 \cdot 10^{-10}$	0,937	0,40
25	$2,32 \cdot 10^{-7}$	0,935	$2,72 \cdot 10^{-10}$	0,985	0,44
35	$2,63 \cdot 10^{-7}$	0,929	$3,60 \cdot 10^{-10}$	0,968	0,65
45	$3,65 \cdot 10^{-7}$	0,977	$5,93 \cdot 10^{-10}$	0,981	0,60
Vermelho 357					
15	$7,35 \cdot 10^{-8}$	0,888	$2,27 \cdot 10^{-11}$	0,983	6,78
25	$6,63 \cdot 10^{-8}$	0,849	$4,78 \cdot 10^{-11}$	0,994	2,75
35	$7,35 \cdot 10^{-8}$	0,963	$8,15 \cdot 10^{-11}$	0,989	1,73
45	$8,25 \cdot 10^{-8}$	0,979	$1,68 \cdot 10^{-10}$	0,994	0,91
Preto 210					
15	$1,19 \cdot 10^{-7}$	0,852	$9,37 \cdot 10^{-14}$	0,951	147,5
25	$7,43 \cdot 10^{-8}$	0,812	$5,42 \cdot 10^{-13}$	0,956	90,8
35	$7,95 \cdot 10^{-8}$	0,811	$1,03 \cdot 10^{-12}$	0,981	50,3

Entretanto, os valores de  $D_s$  observados para a adsorção dos corantes Vermelho 357 e Amarelo 194 apresentam-se semelhantes aos observados por Al-Qodah *et al.* (2007), para a adsorção de pesticida em óleo de xisto ( $[0,91$  a  $1,65] \cdot 10^{-10}\ m\ s^{-1}$ ), sendo observados quando a adsorção ocorre em curtos períodos de tempo e alta afinidade hidrofóbica entre o adsorvente e o adsorvato. Já os dados de adsorção do corante Preto 210 são comparáveis a valores obtidos com outros adsorventes alternativos, como na adsorção do corante FD&C Vermelho 40 por quitosana ( $[1,4$  a  $61,8] \cdot 10^{-13}\ m^2\ s^{-1}$ ) e pesticida por cinzas de xisto tratadas com ácido ( $[1,2$  a  $7,6] \cdot 10^{-14}\ m^2\ min^{-1}$ ), conforme dados de Kim *et al.* (2008) e Piccin *et al.* (2011b).

Os valores observados para o número de Biot próximos a 0,5 revelam que a adsorção do corante Amarelo 194 é controlada principalmente pela transferência de massa na camada limite, enquanto que ambos os mecanismos, a transferência de massa na camada limite e no interior da partícula, limitam a velocidade de adsorção do corante Vermelho 357 por resíduos de couro. Segundo Cooney (1993), para  $Bi < 0,5$ , a transferência de massa de adsorção é dominada completamente pela resistência externa, enquanto que para o  $Bi > 30$ , há dominância razoavelmente completa de resistência à transferência de massa no interior da partícula. Já os valores de  $D_s$  obtidos para as cinéticas de adsorção do

corante Preto 210 foram inferiores aos observados pelas pesquisas acima citadas e, os valores do número de Biot sugerem, para este corante, que apenas a difusão no interior da partícula limita a taxa de adsorção.

Em relação ao efeito da temperatura sobre o coeficiente de difusão, a Tabela 12 mostra que, para os três corantes, o aumento da temperatura favoreceu a difusão no interior da partícula, devido ao aumento observado nos valores de  $D_s$ . Da mesma forma, para os corantes Vermelho 357 e Amarelo 194, o aumento da temperatura provocou um aumento no coeficiente de convecção externo ( $k_f$ ), reduzindo a resistência à transferência de massa na camada limite. Em geral, os coeficientes de convecção e de difusão intrapartícula aumentam devido ao aumento da difusão molecular do adsorvato no solvente a temperaturas superiores (WILKE; CHANG, 1957; KIM *et al.*, 2008; LEYVA-RAMOS *et al.*, 2009; FUJIKI *et al.*, 2011). Além disso, o aumento da temperatura provoca uma redução da viscosidade da solução, facilitando a penetração no interior do adsorvente (AL-QODAH *et al.*, 2007). Além disso, a redução do número de Biot indica que à medida que a temperatura aumenta a espessura da camada limite em torno do adsorvente e a resistência ao transporte de massa do adsorvato na camada limite são reduzidas.

Além disso, os coeficientes de difusão são representados como função exponencial da temperatura, de acordo com equação de Arrhenius (SUZUKI, 1970; LIANG, 2007; COTORUELO *et al.*, 2010).

$$D_s = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (42)$$

Sendo  $E_a$  representa a energia de ativação ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) e  $D_0$  é o fator de frequência. Então,  $E_a$  e  $D_0$  são determinadas por regressão linear da forma da equação de Arrhenius, relacionando  $\ln(D_s)$  à  $1/T$ , obtendo-se um coeficiente linear igual a  $\ln(D_0)$  e uma inclinação igual a  $E_a/R$ , conforme apresentado na Figura 23, e os resultados de  $D_0$  e  $E_a$  são apresentados na Tabela 13.

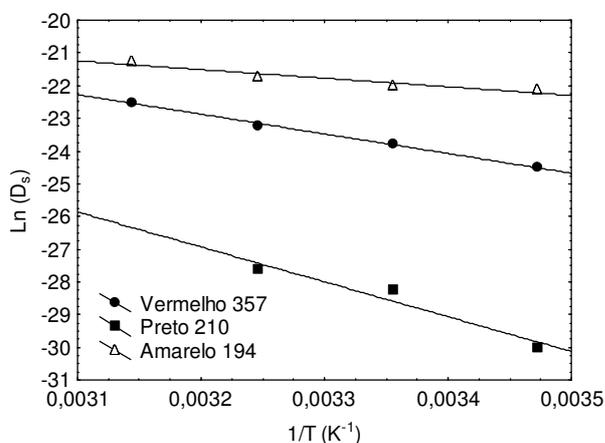


Figura 23 - Gráfico de Arrhenius para adsorção de corantes por farelo de couro *wet blue*

A comparação entre a Tabela 13 e os dados cinéticos apresentados na Figura 20, sugere que os valores da energia de ativação são maiores em situações em que a temperatura exerce maior influência sobre a taxa de adsorção. Além disso, comparando aos mecanismos associados à taxa de transferência de massa dos corantes, observa-se que quando a difusão é o mecanismo controlador, os valores de energia de ativação são maiores. Estes dados estão de acordo com Suzuki (1990), que reporta que quanto menor a relação entre o diâmetro dos poros do adsorvente e o diâmetro das moléculas, mas difícil é o processo de adsorção e, por consequência, maiores energias de ativação são esperadas.

*Tabela 13 - Energia de ativação da adsorção de corantes de curtumes por farelo de couro wet blue*

Parâmetros	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Vermelho 357	49,9	0,996
Preto 210	89,4	0,94
Amarelo 194	22	0,927

### 5.3.5 Análise instrumental para estudo da natureza e mecanismo da adsorção

Para as análises instrumentais do adsorvente após a adsorção dos corantes estudados, foram realizadas ensaios de equilíbrio, a 25 °C, do farelo de couro *wet blue* em condições experimentais para se obter as seguintes características:

- Corante Vermelho 357: a capacidade de adsorção no equilíbrio aproximadamente a 50 % da máxima capacidade de adsorção;
- Corante Amarelo 194: a capacidade de adsorção de aproximadamente 100 mg g<sup>-1</sup>;
- Corante Preto 210: dois ensaios de adsorção, um sob condições para obter-se uma capacidade de adsorção de 50 % da saturação da monocamada, e outros para obter 120 % de saturação da monocamada (formação de multicamadas).

#### 5.3.5.1 MEV e EDX

As micrografias do farelo de couro *wet blue*, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), antes da adsorção são apresentadas em detalhe na Figura 24.

Ao observar a Figura 24.a é possível constatar o feixe de fibras que dá origem a rede de fibras, enquanto que na Figura 24.b observa-se este feixe de fibra desestruturado devido à ação física da moagem realizada antes do uso do material como adsorvente. Este processo, como pode ser observado, permite o acesso mais facilitado do adsorvato aos

sítios de adsorção presentes em elementos estruturais menores do couro. Na Figura 24.b é possível observar a presença de fibras elementares de colagênio (1 a 20  $\mu\text{m}$  de diâmetro) bem nítidas e desagregadas devido à ação mecânica da moagem. A Figura 24.c apresenta, em detalhe, uma fibra elementar de colagênio com diâmetro aproximado de 2  $\mu\text{m}$ , além de ranhuras na fibra elementar devido ao empacotamento de fibrilas (100 a 200 nm de diâmetro), que unidas em grupos de 100 a 1000 unidades dão origem a fibra elementar. Na Figura 24.d é observada uma fibra elementar que também sofreu a ação mecânica da moagem, e várias fibrilas soltas devido a esta ação. A Figura 25 apresenta as micrografias do farelo de couro após a adsorção dos corantes estudadas, em ampliações entre 500 e 5000 vezes. É possível observar nestas micrografias uma redução da rugosidade das fibras elementares, causada pela presença do corante na superfície desta fibra.

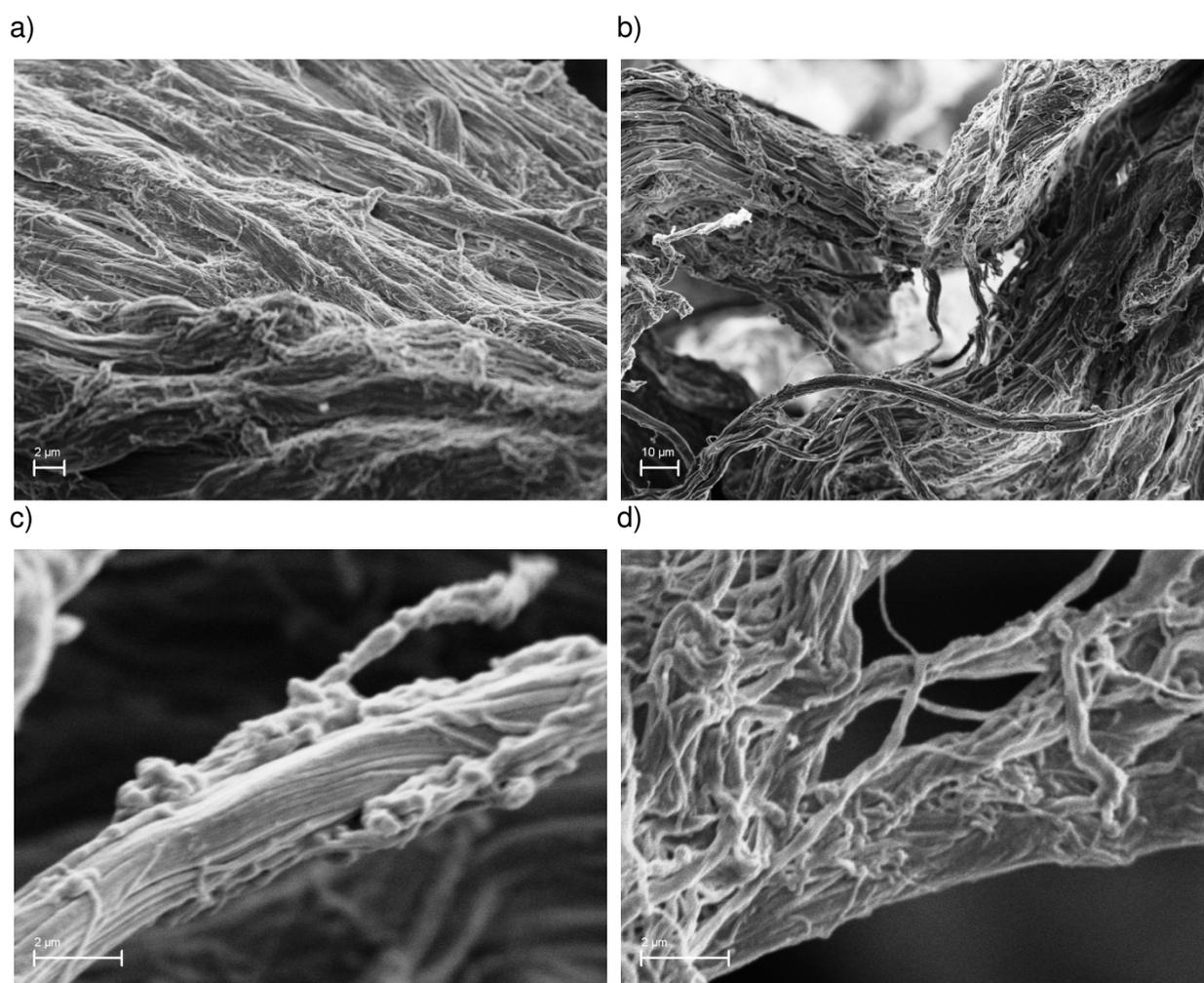
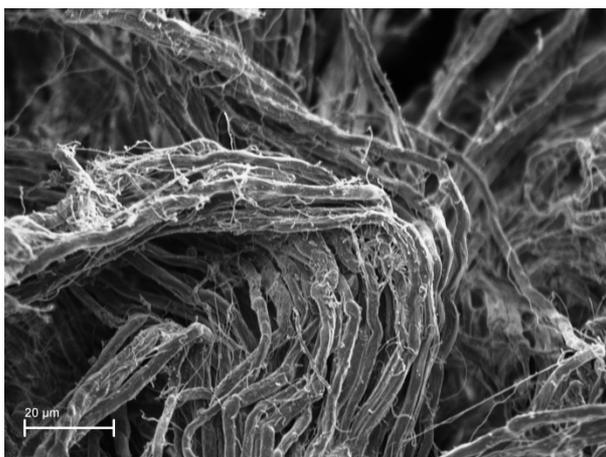
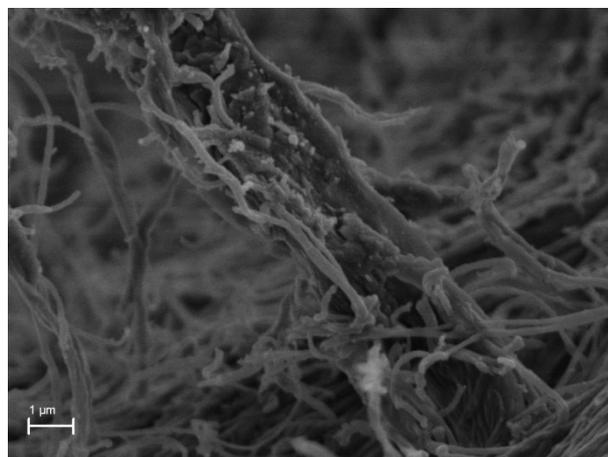
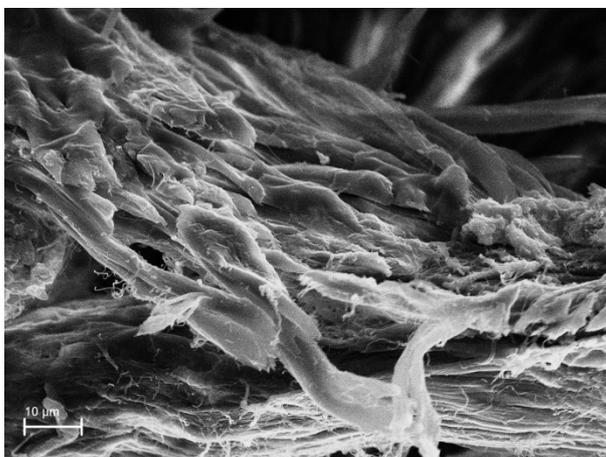


Figura 24 - Imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do farelo de couro *wet blue* utilizado como adsorvente: a) 2500x; b) 500x; c e d) 5000x

a)



b)



c)

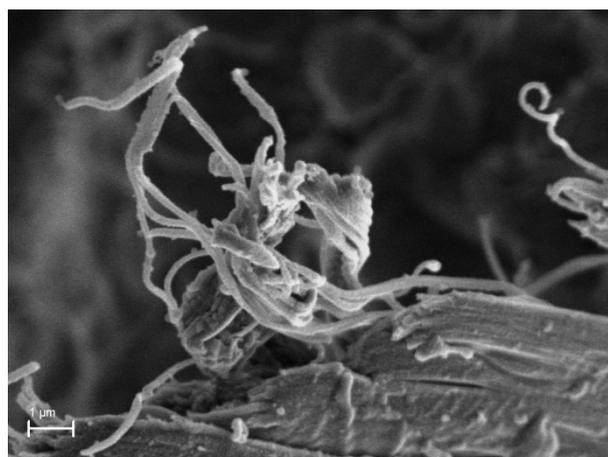
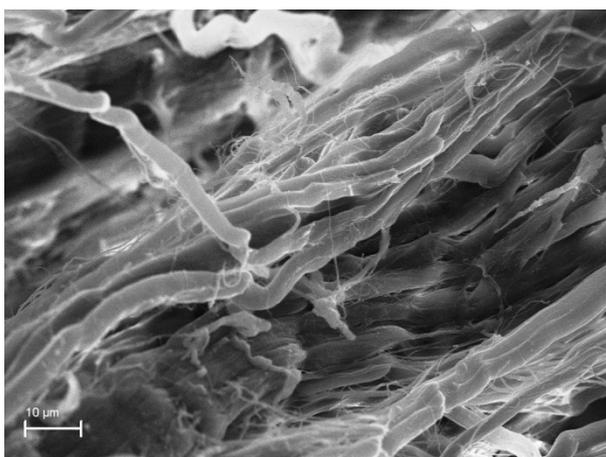


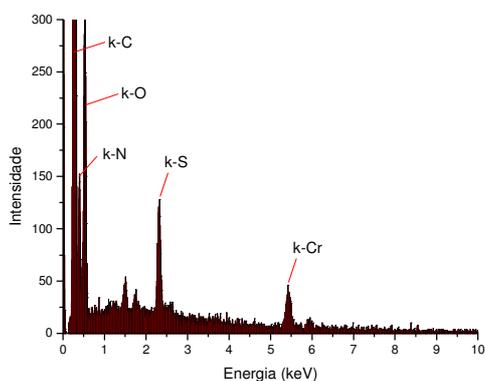
Figura 25 - Imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do farelo de couro *wet blue* após a adsorção dos corantes Vermelho 357 (a), Amarelo 194 (b) e Preto 210 (c).

Magnificações de 500x e 5000x

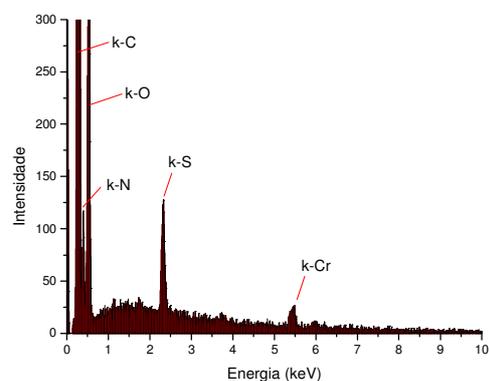
As análises elementares do adsorvente (corte transversal da partícula) após a adsorção de cada um dos corantes foram realizadas através da técnica de Espectroscopia

Dispersiva de Raios-X (EDX), sendo realizada a varredura da superfície do adsorvente com magnificação de aproximadamente 2500 vezes, buscando evidenciar a presença de enxofre relativo aos corantes. A Figura 26 mostra os espectros de EDX do farelo de couro após a adsorção dos corantes estudados e a Figura 27 apresenta os mapas de raios-X.

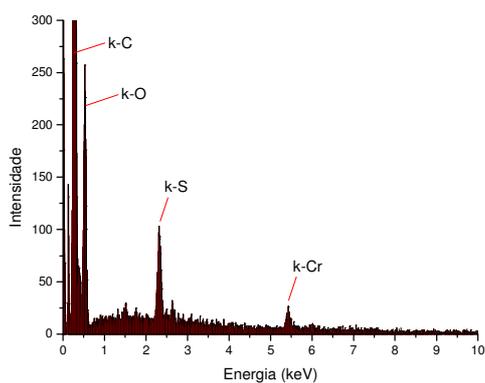
a)



b)



c)



d)

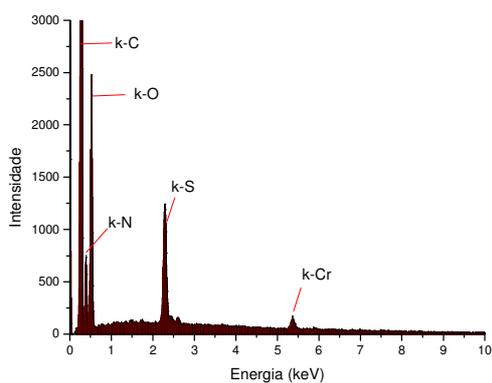


Figura 26 - Espectros de Raios-X do farelo de couro *wet blue* após a adsorção do corante Vermelho 357 (a), Amarelo 194 (b), Preto 357 na monocamada (c) e multicamada (d)

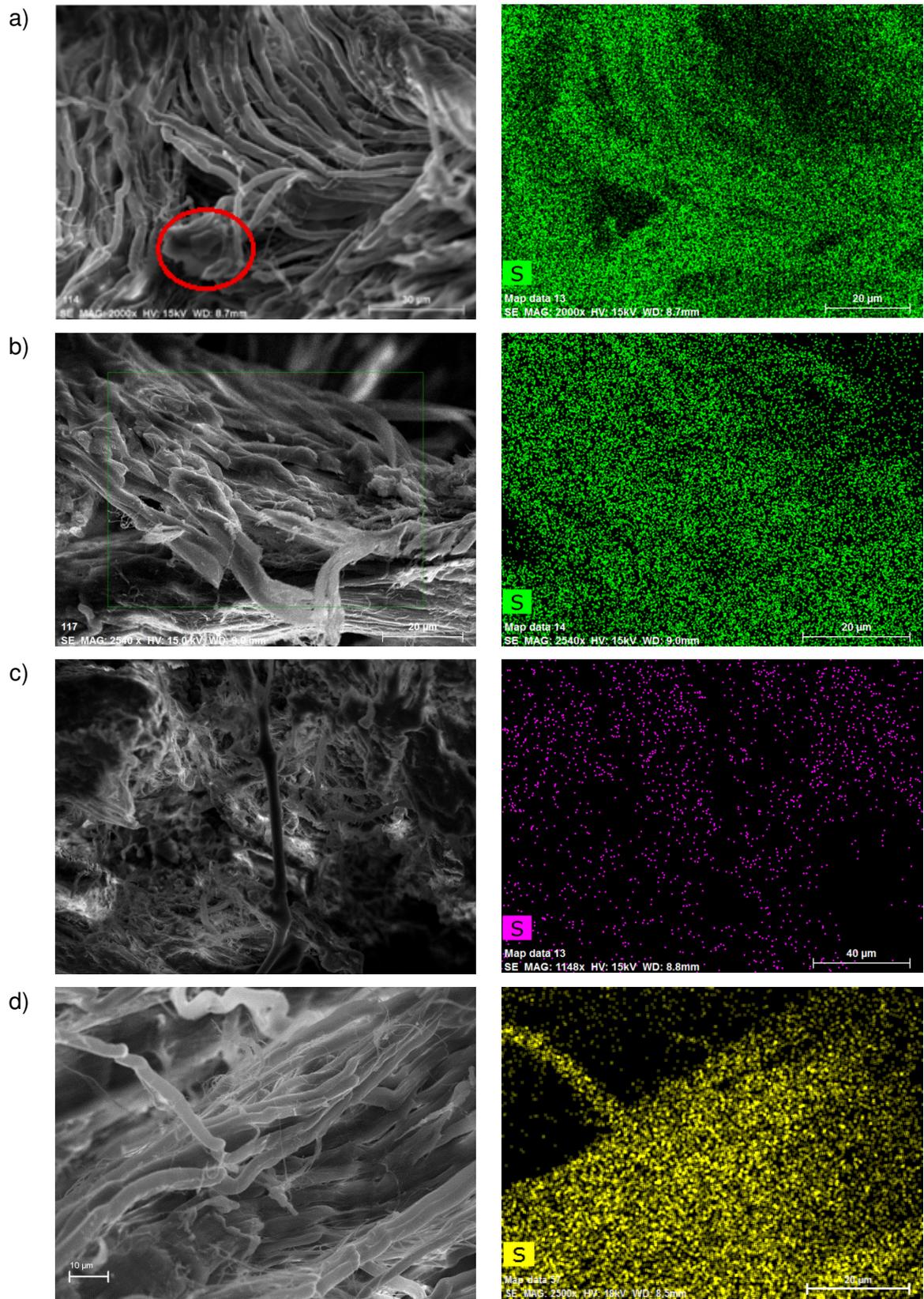


Figura 27 - MEV (2500x) e mapeamento de Raio-X do farelo de couro *wet blue* após a adsorção do corante Vermelho 357 (a), Amarelo 194 (b), Preto 357 na monocamada (c) e multicamada (d)

Os espectros de EDX apresentados na Figura 26 demonstram que, além dos elementos nitrogênio, carbono e oxigênio presentes na pele, também se observa a existência de cromo, devido ao processo de curtimento empregado e a existência de enxofre, relativa à presença dos corantes em superfície. O mapeamento do elemento enxofre através das técnicas de raios X também aponta a presença deste elemento em toda a superfície do material adsorvente. Além disso, no detalhe apresentado na Figura 27.a (Vermelho 357), é possível observar no MEV uma região em que a amostra foi cortada, e que neste corte transversal da fibra também se observa a presença de enxofre, em igual distribuição que na superfície do material. Isso demonstra que o corante está distribuído uniformemente ao longo das fibras e fibrilas do couro, caracterizando o processo difusivo observado nas cinéticas de adsorção desse corante

Ainda, nas Figuras 26.c e 26.d (relativas à adsorção do corante Preto sem a completa saturação da monocamada e com a completa saturação da monocamada, respectivamente), é possível observar um incremento na relação da intensidade entre o sinal relativo ao enxofre e outros componentes. A relação entre a intensidade de sinais entre o enxofre e oxigênio (S/O) aumenta de 0,4 para 0,5, enquanto que a relação S/Cr aumenta de 3,7 para 7,4, após a completa saturação da monocamada. Aliado a isso, nas Figuras 27.c e 27.d, o mapeamento do elemento enxofre por raios-X demonstra uma maior intensidade de pontos de enxofre na superfície do sólido nos dados com saturação da monocamada, comprovando a formação de multicamadas, conforme o mecanismo antes sugerido nas isotermas.

### 5.3.5.2 FTIR

As proteínas são caracterizadas por ligações peptídicas envolvendo um conjunto de 21 aminoácidos. No caso do colagênio, a sua estrutura básica é composta por glicina ligada a dois outros aminoácidos (Gli-X-Y), repetida inúmeras vezes. Para o colagênio tipo I, X e Y são, na maioria das vezes, apresentados de forma intercalados por prolina e hidroxiprolina, respectivamente (RAMACHANDRAN *et al.*, 1976 apud MARCOPEDES *et al.*, 2008). Desta forma, os grupamentos funcionais que representam a estrutura química do colagênio são a carbonilas dos aminoácidos (C=O), as ligações peptídicas (C-NH-C) e as ligações de C, O e N à átomos de hidrogênio (X-H), conforme mostrado na Figura 5. A Figura 28 apresenta os espectros de FTIR do farelo de couro *wet blue* antes da adsorção, onde são evidenciados os principais picos relativos aos grupos funcionais que caracterizam o colagênio.

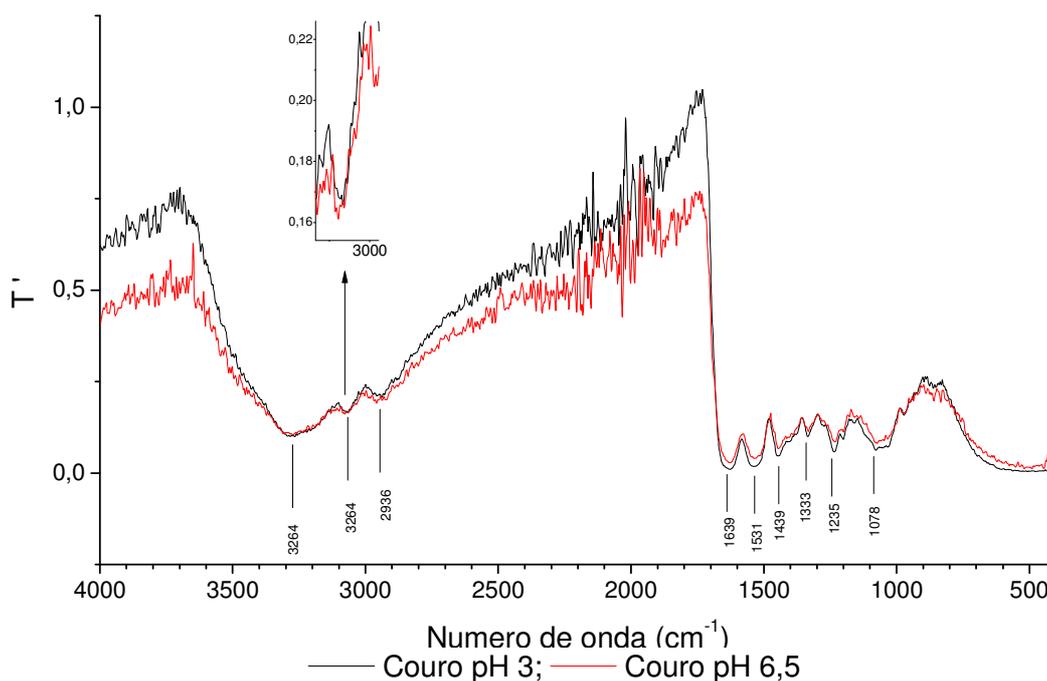


Figura 28 - FTIR dos farelos de couro *wet blue* em diferentes condições de pH

Os FTIR do farelo de couro próximo ao seu ponto isoelétrico (6,5) e na condição utilizada nos ensaios de adsorção (pH 3,0) apresentam picos próximos a 3270, relativos ao estiramento da ligação N-H, e os outros dois picos relativos em 3070 e 2950  $\text{cm}^{-1}$ , relativos ao estiramento da ligação C-H. Estes picos podem ser sobrepostos pela ligação O-H (umidade ou aminoácidos residuais), que também apresenta forte e alargado sinal na região acima de 3000  $\text{cm}^{-1}$ , sendo sua análise prejudicada, conforme observado por Oliveira (2007), Oliveira *et al.* (2007) e Nazeer *et al.* (2012).

A ligação entre C-N, observada em aminas residuais e ligações polipeptídicas entre aminoácidos formadores da molécula de colagênio, apresenta pico característico em 1443  $\text{cm}^{-1}$ . O sinal relativo à deformação simétrica da ligação C-N-H das amidas I e II é observado em 1536  $\text{cm}^{-1}$ . Além disso, em 1233  $\text{cm}^{-1}$ , são observados sinais relativos à interação entre a torção (N-H) e o estiramento (C-N) da ligação C-N-H. O estiramento da carbonila dos aminoácidos (C=O) possui pico em 1627  $\text{cm}^{-1}$ . Em 1334  $\text{cm}^{-1}$  observa-se o sinal relativo à deformação da ligação C-C-H e em 1078  $\text{cm}^{-1}$  o estiramento da ligação C-O dos aminoácidos residuais. Estes resultados estão de acordo com análises de espectroscopia de infravermelho de colagênio (NAZEER *et al.*, 2012) e outros resíduos de couro (ANANDKUMAR; MANDAL, 2011; OLIVEIRA, 2007, OLIVEIRA *et al.*, 2007; OLIVEIRA *et al.*, 2008<sub>a</sub>).

As Figuras 29 a 31 apresentam os espectros dos corantes Vermelho 357, Amarelo 194 e Preto 210, respectivamente, antes e após a adsorção por farelo de couro *wet blue*. Os

espectros dos corantes puros apresentam picos característicos relativos à vibração assimétrica da ligação N-O, do grupamento  $\text{NO}_2$  ligado ao anel aromático, entre  $1505$  e  $1480\text{ cm}^{-1}$ , e a vibração simétrica da ligação N-O entre  $1325$  e  $1365\text{ cm}^{-1}$ . Além disso, os picos entre  $831$  e  $839\text{ cm}^{-1}$  e  $574$  a  $539\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos à torção fora do plano do  $\text{NO}_2$ . Os demais picos na faixa entre  $1000$  e  $700\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos à torção da ligação C-H (anéis aromáticos). Os picos relativos ao estiramento da ligação C=C, dos anéis aromáticos, são observados próximos a  $1600\text{ cm}^{-1}$ ,  $1550\text{ cm}^{-1}$ ,  $1470\text{ cm}^{-1}$  e  $1400\text{ cm}^{-1}$ , além de outros tantos picos. A ligação entre o carbono aromático e o nitrogênio é observada entre  $1305$  e  $1280\text{ cm}^{-1}$ . O grupo sulfonato apresenta de dois a quatro picos característicos, sendo dois deles próximos a  $1230\text{ cm}^{-1}$  e  $1190\text{ cm}^{-1}$ , relativos à deformação assimétrica da ligação  $\text{SO}_2$ , e outro em  $1040\text{ cm}^{-1}$ , relativo à deformação simétrica da mesma ligação, além do estiramento da ligação entre o carbono aromático e o enxofre (C-S), observado próximo a  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Além disso, os corantes Amarelo 194 e Vermelho 357 apresentam o sinal do estiramento da ligação C=O, próximos a  $1630\text{ cm}^{-1}$ . Em relação ao corante Preto 210, os picos observados em  $2320$  e  $1283\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídos às ligações C-N e N-H, respectivamente da amina aromática presente na estrutura deste corante. As Tabelas 14 e 15 apresentam os valores exatos das frequências do couro e dos corantes, respectivamente, e as alterações das frequências observadas antes e após a adsorção.

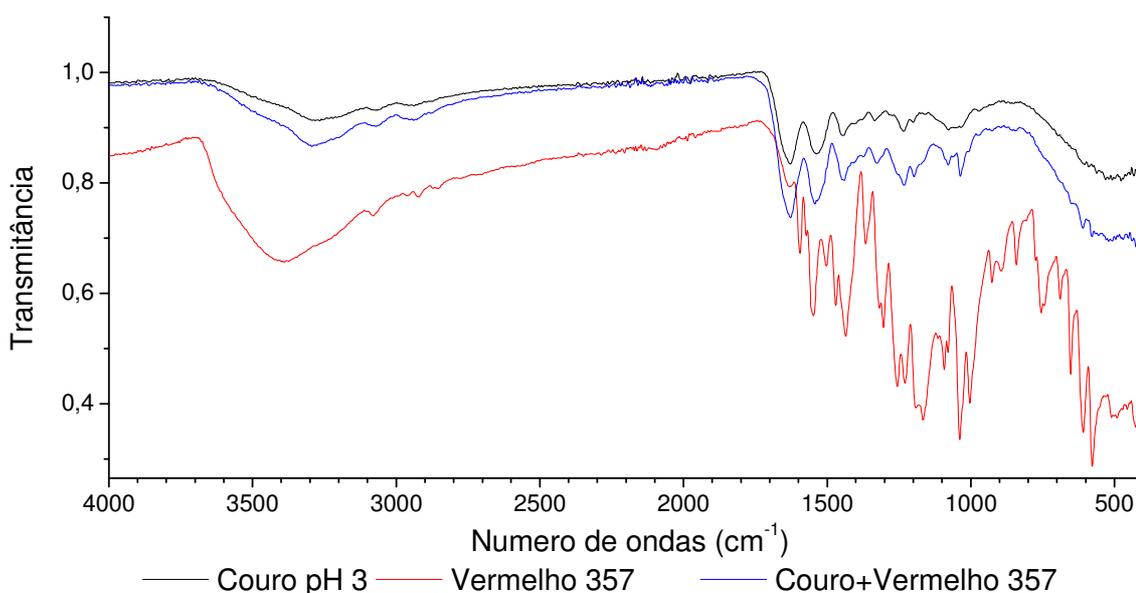


Figura 29 - Espectroscopia de infravermelho sobre o corante Vermelho 357 e o farelo de couro *wet blue* antes e após a adsorção

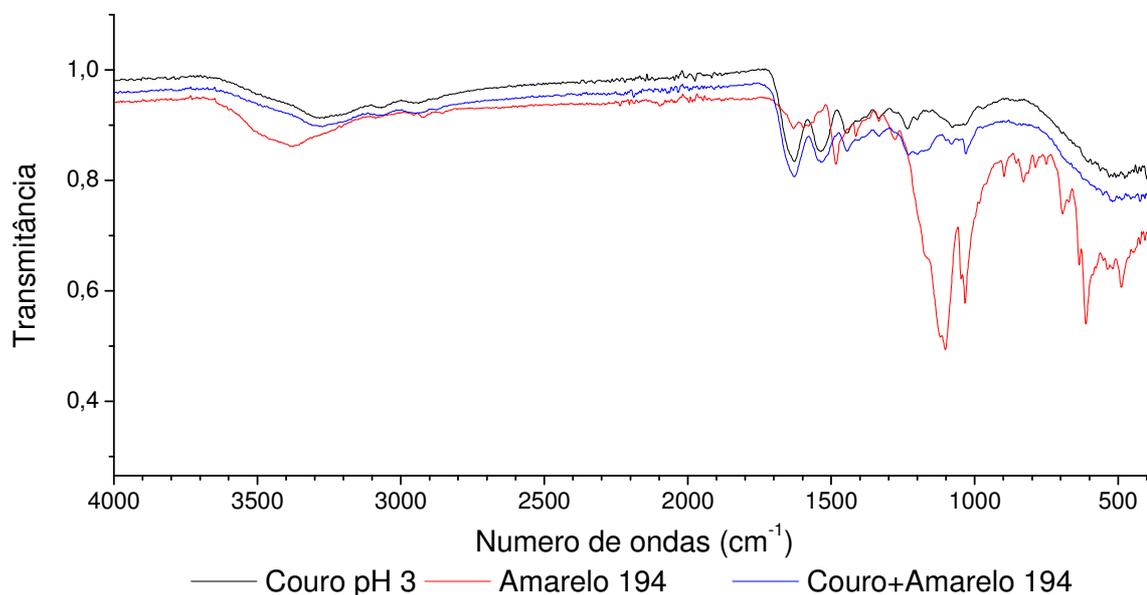


Figura 30 - Espectroscopia de infravermelho sobre o corante Amarelo 194 e o farelo de couro *wet blue* antes e após a adsorção

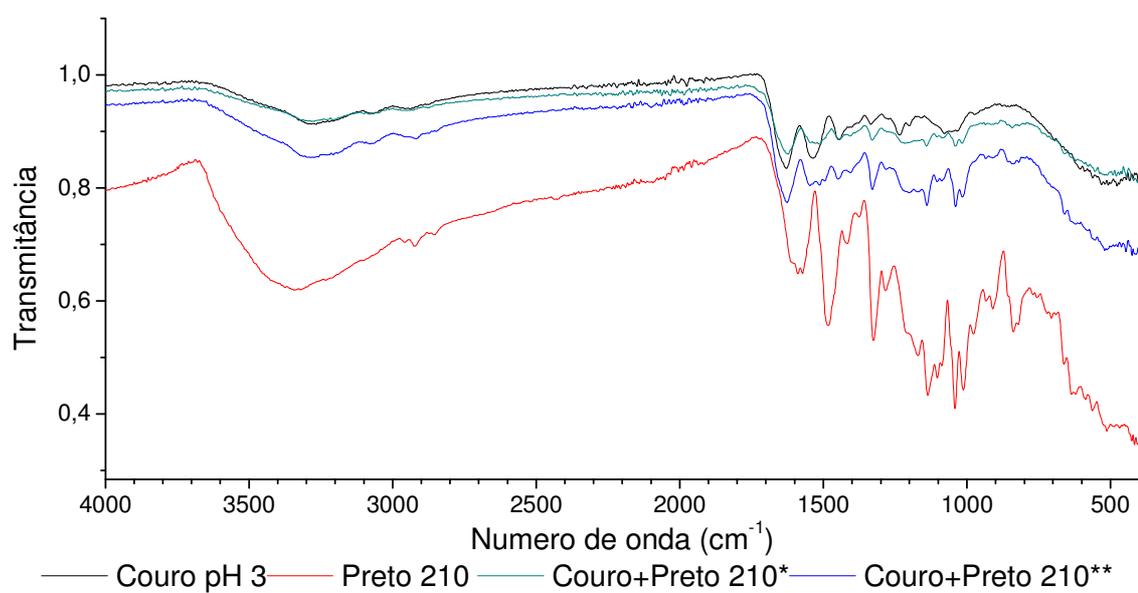


Figura 31 - Espectroscopia de infravermelho sobre o corante Preto 210 e o farelo de couro *wet blue* antes e após a adsorção

Tabela 14 - Efeito da adsorção dos corantes estudados sobre as bandas observadas através do FTIR do farelo de couro *wet blue*, antes e após adsorção dos corantes estudados

Ligação	Farelo de couro	Couro+ Vermelho 357	Couro+ Amarelo 194	Couro+ Preto 210 <sup>(a)</sup>	Couro+ Preto 210 <sup>(b)</sup>
N-H	3264	3291	3262	3283	3258
C-H	3070	3070	3066	3070	3068
C=O	2936	2939	2936	2917	2919
C-N-H	1627	1628	1629	1621	1624
C-N	1536	1534	1534	1534	1537
C-C-H	1447	1441	1444	1443	1449
C-N-H	1334	1327	1334	1330	1328
C-O	1233	1232	1230	1216	1212
C-O	1078	1079	1080	1076	1088

<sup>(a)</sup> Monocamada não saturada; <sup>(b)</sup> Monocamada saturada em 120 %

Tabela 15 - Efeito da adsorção dos corantes estudados sobre as bandas observadas através dos FTIR dos corantes, antes e após a adsorção

Ligação	Vermelho 357		Amarelo 194		Preto 210		
	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após (a)	Após (b)
O-H	3411	3291	3383	3262	3320	3283	3258
C-H	3079	3078	ND	3066	2919	2917	2919
C=O	2926	2939	2920	2936	NE	NE	NE
NO <sub>2</sub>	1630	1628	1631	1629	1483	ND	1494
	1503	ND	1483	ND	1325	1330	1328
	1365	1374	1334	1334	1589	ND	ND
C≡C	1593		1597		1572	ND	1546
	1547	ND	1415	ND	1415	1407	1406
	1470				1375	ND	ND
C-N	1432						
	1304	ND	1278	ND	1282	ND	1280
SO <sub>3</sub>	1230	1239	1033	1030	1041	1040	1039
	1192	1197			1136	1140	1139
C-S	1039	1036			1103	1104	1104
C-O	1091	ND	1102	ND			
	NE	NE	NE	NE			

<sup>(a)</sup> Monocamada não saturada; <sup>(b)</sup> Monocamada saturada em 120 %; ND: não detectada; NE: não existente

Após a adsorção, o estiramento assimétrico da ligação N-H do farelo de couro *wet blue* aumenta sua frequência de absorção de 3264 cm<sup>-1</sup> para valores entre 3291 cm<sup>-1</sup> e 3283 cm<sup>-1</sup>, para a adsorção do corante Vermelho 357 e Preto 210 na monocamada, respectivamente, conforme pode ser observado na Tabela 14. Em relação aos corantes, na Tabela 16 é possível observar que os picos relativos ao estiramento da ligação OH, localizados entre 3411 e 3320 cm<sup>-1</sup>, são alterados para números de ondas inferiores após a adsorção, dando origem a apenas um pico sobreposto ao estiramento da ligação N-H do adsorvente. De acordo com Colthup *et al.* (1975), as ligações de hidrogênio do tipo X-H...Y

(no caso N-H...O) são caracterizadas em espectros de FTIR por alterações nas frequências relativas a X-H e H...Y, sendo que a flexão da ligação X-H tende a aumentar o número de onda, enquanto que picos em número de ondas mais baixos relativos a interação H...O são observados. No caso da adsorção dos corantes, após a adsorção, foi observada a presença de um único pico, relativo ao estiramento da ligação N-H e da interação H...O, em posição intermediária ao pico do adsorvente e do corante antes da adsorção, caracterizando o envolvimento desses grupos no processo de adsorção.

Já para a adsorção do corante Amarelo 194 não é observada nenhuma alteração significativa no estiramento da ligação N-H, evidenciando que a quantidade deste corante adsorvido não é suficiente para ocupar os sítios de adsorção. Esse comportamento explica a forma linear da isoterma do corante Amarelo 194, comportamento que sugere que o número de sítios seja maior que o número de moléculas disponíveis para a adsorção.

Em relação ao sinal relativo à ligação C-H dos resíduos de couro, as alterações observadas podem ser atribuídas ao sinal deste mesmo grupamento presente no corante, e não deve ser considerada. Esta mesma interpretação pode ser feita para a deformação da ligação C-H, observada em  $1334\text{ cm}^{-1}$ , que sofre alteração devido ao grupamento  $\text{NO}_2$ , que possui picos relativamente intensos entre  $1325$  e  $1365\text{ cm}^{-1}$ .

Entretanto, os picos relativos à deformação simétrica e da torção da ligação N-H, observados em  $1536$  e  $1233\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, além do estiramento da ligação C-N ( $1447\text{ cm}^{-1}$ ), que caracterizam a proteína do couro, sofrem alterações que seguem um padrão na adsorção dos três corantes. A deformação da ligação C-N-H e o estiramento da ligação C-N sofrem uma redução no número de onda para a adsorção dos três corantes, antes da completa saturação da monocamada, enquanto que para a torção da ligação N-H ocorre uma redução no número de onda para a adsorção dos corantes Amarelo 194 e Preto 210 (tanto antes como depois da saturação da monocamada). Além disso, após a adsorção dos corantes, é possível observar o aparecimento de um pico próximo a  $1040\text{ cm}^{-1}$ , relativo à deformação simétrica do grupamento R- $\text{SO}_3$  dos corantes, presente no adsorvente após a adsorção. Os demais picos relativos à deformação axial do grupamento  $\text{SO}_3$  são observados próximos a outros picos relativos ao adsorvente, e por isso não sofrem alterações sensíveis e conclusivas.

Já os sinais relativos à vibração assimétrica do grupo  $\text{NO}_2$ , observada para os corantes puros próximos  $1500\text{ cm}^{-1}$ , conforme observados na Tabela 15, desaparece completamente após a adsorção. Este sinal é bastante intenso para o corante puro, e o adsorvente apresenta reduzida absorvância nesta região, e por isso seria esperado a presença deste sinal após a adsorção. Além disso, a vibração simétrica deste grupo, observada em  $1350\text{ cm}^{-1}$ , e com menor intensidade que a primeira, sofre um deslocamento para banda superior após a adsorção, sendo sobreposta ao sinal relativo à deformação da

ligação C-C-H. O aumento da frequência da vibração deste grupo, associado a desaparecimento de sua outra banda característica, indica que a força necessária para causar a vibração é maior, devido à interação deste grupo com o adsorvente.

Para a adsorção do corante Preto 210, a intensidade geral da absorbância aumenta para o espectro de infravermelho da amostra de adsorvente com a completa saturação da monocamada, além da presença de picos em  $1546\text{ cm}^{-1}$ ,  $1494\text{ cm}^{-1}$  e  $1280\text{ cm}^{-1}$ , que antes da saturação na monocamada não eram observados. Isso sugere que uma quantidade significativamente maior de corante exista na superfície do adsorvente, especialmente devido a existências de multicamadas.

#### **5.4 Análise da adsorção de corantes em efluente de tingimento do couro**

Os testes de adsorção em efluentes de tingimento foram feitos com efluentes de tingimento de processamento de meio couro *wet blue* (escala piloto), com emprego do corante Vermelho 357. Este corante foi selecionado, pois o mesmo apresentou dados de equilíbrios semelhantes à literatura (isoterma tipo H2), além dos estudos iniciais indicarem que o processo de transferência de massa é controlado pelos mecanismos de transferência de massa na camada limite e no interior da partícula. O efluente gerado neste tingimento apresentou uma concentração de  $440\text{ mg L}^{-1}$ , inferior a anteriormente apresentada na Tabela 8, que pode ser explicado por pequenas variabilidades inerentes ao processo de tingimento.

Os experimentos de adsorção em batelada foram conduzidos inicialmente de acordo com um planejamento fatorial completo tipo  $2^k$ , sendo posteriormente otimizados usando a metodologia de superfície de resposta.

##### **5.4.1 Avaliação dos efeitos e regiões de trabalho através de planejamento fatorial completo $2^k$**

Nesta etapa do estudo foram avaliados os efeitos da concentração de adsorvente ( $X_1$ ), o pH do efluente ( $X_2$ ) e a temperatura de operação ( $X_3$ ) em relação à capacidade de adsorção no equilíbrio, além do tempo de contato ( $X_4$ ) em relação à remoção do corante. A concentração de adsorvente foi calculada a partir da máxima capacidade de adsorção, observada a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  (temperatura ambiente) e a concentração observada no banho de tingimento (amostra composta 2). Desta forma, considerando a concentração inicial de  $440\text{ mg L}^{-1}$  e a capacidade de adsorção a  $15\text{ }^\circ\text{C}$  de  $218\text{ mg g}^{-1}$  (Tabela 9), aplicando no balanço de material entre a fase sólida e o líquido, pela Equação 43,

$$q \cdot m = V \cdot (C_0 - C_f) \quad (43)$$

que, para uma concentração final de corante em solução de aproximadamente zero, resulta em uma relação de  $m/V$  (concentração de adsorvente) de  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ , sendo este valor estabelecido como nível inferior da concentração de adsorvente. O valor do nível superior da concentração de adsorvente foi de  $6,0 \text{ mg L}^{-1}$ , que corresponde a três vezes o valor do nível inferior.

Já o pH foi avaliado em condições levemente ácidas (próxima à condição em que são gerados os banhos residuais e nas condições necessárias para os tratamentos posteriores aplicados em escala real), e em condições ácidas, com base nos resultados obtidos nos testes anteriores na adsorção do corante em solução aquosa. A temperatura foi escolhida com base nas variações ambientais e do efluente, que pode ser produzido a uma alta temperatura. Os tempos foram definidos com base em adsorção em batelada de curto e médio tempo. A Tabela 16 apresenta a matriz do planejamento fatorial completo  $2^k$  utilizado e os resultados obtidos para a capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_e$ ) e a remoção (R) aos 30 (-1) e 60 (+1) min.

Tabela 16 - Matriz do planejamento experimental  $2^k$ , seus respectivos níveis e os resultados observados para a capacidade de adsorção no equilíbrio e a remoção do corante Vermelho 357

Exp	$X_1$ ( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$X_2$	$X_3$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$q_e$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Remoção (%)	
					$X_4$ (min)	
					30 (-1)	60 (+1)
1	2,0 (-1)	3,0 (-1)	15 (-1)	148,2	5,9	8,8
2	6,0 (+1)	3,0 (-1)	15 (-1)	74,4	12,4	20,0
3	2,0 (-1)	6,0 (+1)	15 (-1)	29,9	1,7	3,3
4	6,0 (+1)	6,0 (+1)	15 (-1)	30,9	8,6	11,4
5	2,0 (-1)	3,0 (-1)	35 (+1)	127,6	8,4	15,3
6	6,0 (+1)	3,0 (-1)	35 (+1)	64,1	39,3	57,9
7	2,0 (-1)	6,0 (+1)	35 (+1)	27,4	3,8	6,9
8	6,0 (+1)	6,0 (+1)	35 (+1)	28,6	16,1	24,9

$X_1$ : Concentração de adsorvente;  $X_2$ : pH;  $X_3$ : Temperatura;  $X_4$ : tempo de contato

A partir dos dados experimentais apresentados na Tabela 16, e as respectivas condições experimentais, um teste de variância foi realizado para verificar se a variabilidade dos dados ( $\sigma_{\text{exp}}^2$ ) apresentava diferença significativa, quando comparada à variabilidade associada aos tratamentos realizados ( $\sigma_k^2$ ). A hipótese nula ( $\sigma_{\text{exp}}^2 = \sigma_k^2$ ) foi testada, sendo determinada a probabilidade de rejeitar tal hipótese quando a mesma for verdadeira a um nível de significância de até 85 %. As Tabelas 17 e 18 apresentam as Análises de Variância (ANOVA) obtidas para a capacidade de adsorção no equilíbrio e para a remoção,

respectivamente. Já a Figura 32 apresenta os gráficos de Pareto dos efeitos padronizadas dos fatores estudados.

Tabela 17 - ANOVA da capacidade de adsorção no equilíbrio do corante Vermelho 357 em efluente de tingimento

Efeito	SQ	GL	QM	F	p
X <sub>1</sub>	2281,6	1	2281,6	184,1	0,047
X <sub>2</sub>	11064,2	1	11064,2	892,7	0,021
X <sub>3</sub>	159,8	1	159,8	12,9	0,173
X <sub>1</sub> · X <sub>2</sub>	2434,1	1	2434,1	196,4	0,045
X <sub>1</sub> · X <sub>3</sub>	13,8	1	13,8	1,1	0,483
X <sub>2</sub> · X <sub>3</sub>	85,1	1	85,1	6,9	0,232
Resíduo	12,4	1	12,4		
Total	16051,0	7			

X<sub>1</sub>: Concentração de adsorvente; X<sub>2</sub>: pH; X<sub>3</sub>: Temperatura

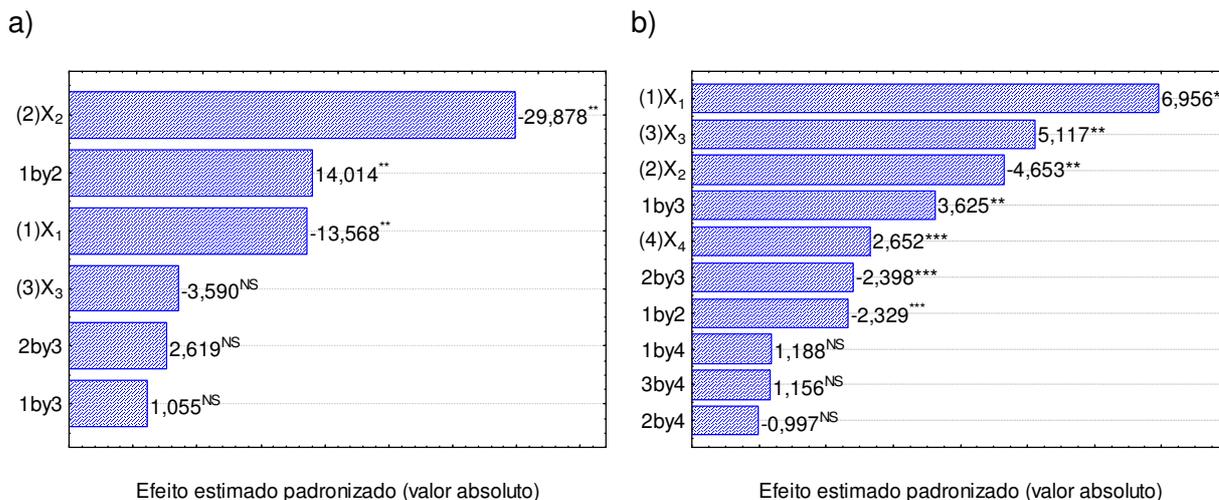
Tabela 18 - ANOVA para a remoção do corante Vermelho 357 em efluentes de tingimento

Efeito	SQ	GL	QM	F	p
X <sub>1</sub>	1163,9	1	1163,9	48,4	0,001
X <sub>2</sub>	520,8	1	520,8	21,7	0,006
X <sub>3</sub>	629,8	1	629,8	26,2	0,004
X <sub>4</sub>	169,2	1	169,2	7,0	0,045
X <sub>1</sub> · X <sub>2</sub>	130,5	1	130,5	5,4	0,067
X <sub>1</sub> · X <sub>3</sub>	316,1	1	316,1	13,1	0,015
X <sub>1</sub> · X <sub>4</sub>	33,9	1	34,0	1,4	0,288
X <sub>2</sub> · X <sub>3</sub>	138,4	1	138,3	5,8	0,062
X <sub>2</sub> · X <sub>4</sub>	23,9	1	23,9	1,0	0,364
X <sub>3</sub> · X <sub>4</sub>	32,12	1	32,2	1,3	0,300
Resíduo	120,3	5	24,1		
Total	3279,0	15			

X<sub>1</sub>: Concentração de adsorvente; X<sub>2</sub>: pH; X<sub>3</sub>: Temperatura; X<sub>4</sub>: tempo de contato

Os valores de p, observados nas Tabelas 17 e 18, indicam a probabilidade do erro tipo I, na comparação entre variâncias. Desta forma, foi considerado que, sendo esta probabilidade inferior a 15 %. Isto indica que a possibilidade de erro ao afirmar que a variabilidade dos dados deve-se aos efeitos dos tratamentos aplicados é pequena. Assim, os valores indicados na Tabela 17 e apresentados na Figura 32.a indicam que os efeitos significativos, em ordem de grandeza, sobre a capacidade de adsorção no equilíbrio foram o efeito principal pH (X<sub>2</sub>), da interação entre o pH e a concentração (X<sub>1</sub>·X<sub>2</sub>) e o efeito principal da concentração (X<sub>1</sub>). Além disso, os valores negativos observados para os efeitos

principais do pH e da concentração, indicam que a redução destes provoca um incremento na capacidade de adsorção.



NS: efeito não significativo; \*:  $p < 0,01$ ; \*\*:  $p < 0,05$ ; \*\*\*:  $p < 0,10$ ; \*\*\*\*:  $p < 0,15$ ;

X<sub>1</sub>: Concentração de adsorvente; X<sub>2</sub>: pH; X<sub>3</sub>: Temperatura; X<sub>4</sub>: tempo de contato

Figura 32 - Gráficos de Pareto dos efeitos padronizados da capacidade de adsorção no equilíbrio (a) e remoção (b) do corante Vermelho 357 em efluentes de tingimento do couro

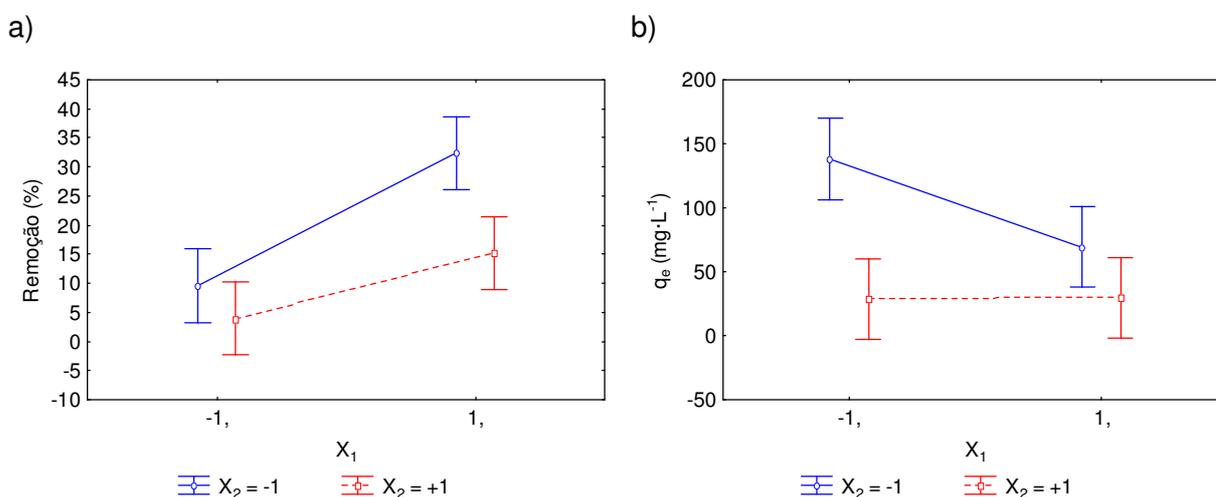
Já a Tabela 18 e a Figura 32.b sugerem que os efeitos significativos sobre remoção do corante Vermelho 357, em ordem decrescente, foram a concentração de adsorvente (X<sub>1</sub>), a temperatura (X<sub>3</sub>), o pH (X<sub>2</sub>), a interação entre a concentração e a temperatura (X<sub>1</sub>·X<sub>3</sub>), o tempo de contato (X<sub>4</sub>), a interação entre a concentração de adsorvente e o pH (X<sub>1</sub>·X<sub>2</sub>) e a interação entre o pH e a temperatura (X<sub>2</sub>·X<sub>3</sub>). Para a remoção do corante Vermelho 357 o pH continuou apresentando um efeito negativo. Já a temperatura e o tempo, assim como a concentração de adsorvente possuem efeito positivo sobre a remoção.

Esse comportamento contraditório da concentração de adsorvente, em relação à capacidade de adsorção e a remoção, é explicado pelo fato que, com uma maior concentração existe mais material disponível para a adsorção, contribuindo para o aumento da remoção. Entretanto, o aumento da remoção faz com que a concentração final de corante no efluente seja menor, reduzindo a força motriz entre as fases líquida e sólida, que provoca uma redução na capacidade de adsorção do adsorvente. Isto é evidenciado pela função inversa entre a capacidade de adsorção e a massa de adsorvente utilizado, conforme Equação 43.

Em relação aos efeitos do pH, da temperatura e do tempo de contato, os resultados observados seguem a tendência do que foi observada para a adsorção do corante Vermelho 357 em solução aquosa. Conforme a Figura 32, a redução do pH favoreceu o aumento da capacidade de adsorção, devido à protonação dos grupamentos R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> presentes no couro. Em relação ao efeito da temperatura, as isotermas de adsorção do corante Vermelho 357

em solução aquosa (Figura 18) não apresentam diferenças entre si, e desta forma o equilíbrio não é afetado, conforme é confirmado pela não significância deste efeito sobre a capacidade de adsorção no equilíbrio. Entretanto, as cinéticas de adsorção deste mesmo corante em solução aquosa demonstram que o aumento da temperatura facilita a difusão do corante para o interior da partícula de adsorvente, conforme os dados apresentados na Tabela 12, aumentando a remoção em intervalos de tempo mais curtos. Além disso, as cinéticas de adsorção também demonstram que, para temperaturas entre 15 °C e 35 °C, o equilíbrio não é alcançado em intervalos de tempo de 30 a 60 min, evidenciando o efeito do tempo sobre a capacidade de adsorção.

Quanto às interações significativas, as Figuras 33 a 35 apresentam os gráficos de efeitos em relação à capacidade de adsorção no equilíbrio e para a remoção.



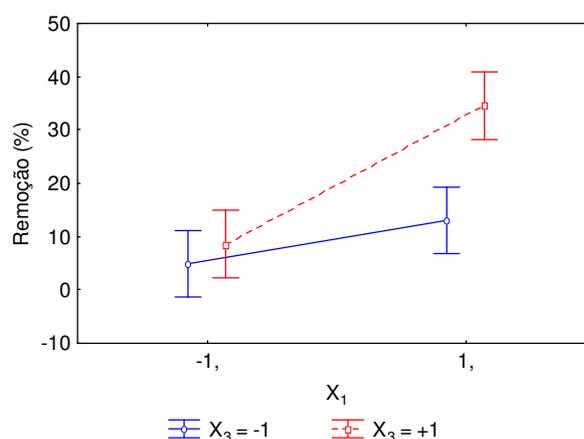
$X_1$ : Concentração de adsorvente;  $X_2$ : pH

Figura 33 - Gráficos de efeitos de interação da concentração de adsorvente ( $X_1$ ) e do pH ( $X_2$ ) para a capacidade de adsorção (a) e para a remoção (b) do corante Vermelho 357 em banhos residuais de tingimento

Em relação ao efeito de interação entre a concentração de adsorvente e o pH ( $X_1 \cdot X_2$ ), que foi significativa para ambas as variáveis estudadas, a Figura 33.a indica que para altas concentrações de material adsorvente os valores médios de capacidade de adsorção obtidos no pH igual a 6 estão em um mesmo intervalo de confiança (nível de confiança de 95 %) que no pH 3. Isso indica que para uma concentração mais alta, a quantidade de íons de hidrogênio necessário para a protonação dos resíduos de couro deve ser maior, e com isso o pH do meio deve ser menor. Já o mesmo efeito de interação, em relação à remoção, apresenta comportamento inverso. Ou seja, com uma baixa concentração não há diferença entre as médias da remoção entre o pH 3 ou 6. Isso indica que ao longo do tempo, a presença de uma maior quantidade de material adsorvente facilita

a protonação superficial do material. Desta forma, para curtos intervalos de tempo, a adsorção ocorre mais rapidamente, causando um incremento da remoção.

Em relação à interação entre a concentração de adsorvente e a temperatura ( $X_1 \cdot X_3$ ), a Figura 34 apresenta que para baixa concentração de adsorvente não há diferença entre as médias obtidas para a remoção a 15 °C e a 35 °C. Isso ocorre, pois a baixas concentrações, o equilíbrio é atingido em poucos instantes. Como a capacidade de adsorção no equilíbrio não é afetada pela temperatura, conforme a Figura 18, a concentração final é semelhante para ambos os casos, resultando em remoções também semelhantes. Isso não ocorre com altas concentrações, pois neste caso o equilíbrio não é atingido tão rapidamente, devido a uma redução na concentração de corante no efluente e, por consequência, uma redução na taxa de transferência de massa.



$X_1$ : Concentração de adsorvente;  $X_3$ : Temperatura

Figura 34 - Gráfico de efeito de interação entre a concentração de adsorvente ( $X_1$ ) e a temperatura ( $X_3$ ) sobre a remoção do corante Vermelho 357 em banhos residuais de tingimento

A Figura 35 demonstra que, para um pH igual a 6, não há diferença entre as médias da remoção em 15 °C e 35 °C. Isso sugere que nesta condição de pH a adsorção ocorra principalmente na superfície do adsorvente. Entretanto, em pH 3 o adsorvente encontra-se protonado e o corante tem de difundir ao longo do interior da partícula até os sítios disponíveis. Como já foi comentado, a difusão do corante para o interior da partícula é facilitado pelo aumento da temperatura, o que aumenta a remoção em curtos intervalos de tempo, conforme observado na Figura 35.

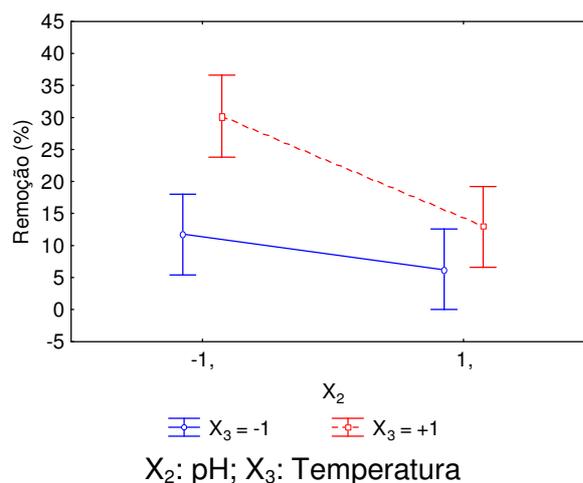


Figura 35 - Gráfico de efeito de interação entre o pH ( $X_2$ ) e a temperatura ( $X_3$ ) sobre a remoção do corante Vermelho 357 em banhos residuais de tingimento

#### 5.4.2 Deslocamento do PFC e otimização dos resultados

Com base na análise dos dados desta série de experimentos realizados, a estratégia adotada em relação à técnica sequencial de planejamento de experimentos levou em consideração a necessidade de aumentar a remoção do corante sem reduzir a capacidade de adsorção no equilíbrio, que é um parâmetro importante para a redução de resíduos gerados no processo. Desta forma, a concentração de adsorvente foi mantida fixa no maior valor estudado ( $6,0 \text{ g L}^{-1}$ ), visto que um aumento de concentração provocaria uma redução na capacidade de adsorção, e um aumento na quantidade de sólidos gerados após um eventual processo de adsorção em batelada. A temperatura, por sua vez, mesmo não tendo apresentado efeito significativo sobre a capacidade de adsorção no equilíbrio, foi mantida como fator de estudo nos mesmos níveis, pois foi observado que ao longo do tempo (e, portanto, na remoção) ela possui um efeito significativo, pois afeta os parâmetros de transferência de massa e é essencial na otimização de sistemas de adsorção, como nas colunas de leito fixo. Já o tempo de contato foi aumentado para a faixa de 60 a 120 min. O aumento do tempo de contato, para valores maiores que estes, provocaria um incremento no tamanho do sistema de adsorção, e com isso, a inviabilidade do processo. Além disso, o pH superior foi reduzido, em um primeiro momento para 4,0. Desta forma, foram realizados os experimentos relativos a um planejamento  $2^k$ , com adição de pontos centrais, conforme apresentado no Apêndice B. Estes resultados indicaram que o teste da hipótese da curvatura dos dados é significativo para a capacidade de adsorção no equilíbrio. Desta forma, é possível encontrar um ponto de máximo na região compreendida entre o pH 3,0 e 4,0 e a temperatura de 15 e 35 °C. Já em relação à remoção, não foi possível obter um ponto de máximo. Entretanto, as capacidades de adsorção alcançadas com o aumento do

tempo de contato (> 75 %) foram consideradas satisfatórias. Desta forma, os demais experimentos relativos a um delineamento fatorial completo do tipo  $3^k$  foram realizados, sendo verificado o efeito do pH (3,0, 3,5 e 4,0) e da temperatura (15 °C, 25 °C e 35 °C), além do tempo de contato (60 min, 90 min e 120 min) no caso da remoção, para a adsorção do corante Vermelho 357, sendo que os dados estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 - Matriz do delineamento fatorial completo tipo  $3^k$ , níveis estudados e resultados obtidos para a capacidade de adsorção no equilíbrio e para a remoção do corante Vermelho 357 em efluente de tingimento

Exp	pH ( $X_1$ )	T ( $X_2$ ) (°C)	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	Removal (%)		
				Tempo ( $X_3$ )		
				60 min (-1)	90 min (0)	120 min (+1)
1	3,0 (-1)	15 (-1)	74,4	20,0	21,6	26,7
2	3,5 (0)	15 (-1)	71,7	18,0	21,6	24,5
3	4,0 (1)	15 (-1)	68,2	15,2	18,5	21,1
4	3,0 (-1)	25 (0)	71,0	31,5	40,5	49,6
5	4,0 (1)	25 (0)	68,6	26,9	34,5	40,0
6	3,0 (-1)	35 (1)	64,1	57,9	69,6	76,1
7	3,5 (0)	35 (1)	67,5	41,9	53,1	61,8
8	4,0 (1)	35 (1)	64,4	39,6	49,0	56,5
9	3,5 (0)	25 (0)	70,6	29,7	38,6	45,7
9'	3,5 (0)	25 (0)	70,6	28,9	38,4	44,6
9''	3,5 (0)	25 (0)	70,5	28,3	37,0	44,7

A partir dos dados apresentados na Tabela 19 foram realizados a análise de variância e o teste de F-Fischer, para verificar a significância dos fatores de estudos, suas interações e seus efeitos quadráticos, sobre a capacidade de adsorção no equilíbrio e a remoção do corante Vermelho 357, presente em efluente de tingimento, por resíduos de couro. As análises de variâncias estão apresentadas no Apêndice E. Os efeitos estimados das variáveis de estudo codificadas e os respectivos valores da probabilidade do erro tipo I (p) são apresentados na Tabela 20. Os parâmetros não significativos ( $p > 0,15$ ) foram suprimidos do modelo estatístico apresentado na Equação 32 e, então, foram determinados os coeficientes de regressão, os respectivos coeficientes de correlação e erro relativo médio, conforme Tabela 20.

A Tabela 20 apresenta que apenas o efeito de interação do pH com o tempo de contato (2L by 3L) e o efeito quadrático do tempo não foram significativos ( $p > 0,15$ ) sobre a remoção do corante Vermelho 357, presente em efluente de tingimento, por farelo couro *wet blue*. Já em relação à capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_e$ ), todos os efeitos estudados, tanto quadráticos como linear, e suas interações, foram significativos sobre a resposta.

Tabela 20 - Efeitos estimados dos fatores de estudo para a remoção e capacidade de adsorção no equilíbrio de efluente de tingimento por resíduos de couro

Fator	Remoção		$q_e$	
	Valor observado	p	Valor observado	p
(1)Temperatura (L)	35,369	<0,01	-6,145	<0,01
Temperatura (Q)	-0,888	0,29	1,531	0,03
(2)pH (L)	-10,237	<0,01	-2,740	0,01
pH (Q)	-1,225	0,15	1,317	0,06
(3)Tempo (L)	13,965	<0,01	NE	NE
Tempo (Q)	0,729	0,39	NE	NE
1L by 2L	-7,520	<0,01	3,253	0,01
1L by 3L	5,993	<0,01	NE	NE
2L by 3L	-1,194	0,37	NE	NE
$R^2$		0,983		0,963
E (%)		4,77		1,30

NE: Efeito não existente para  $q_e$

A partir da análise de variância (ANEXO F), os efeitos não significativos foram retirados, e um teste F-Fisher para a predição dos modelos foi realizado, comparado à variância associada ao modelo, com a variância associada aos dados experimentais, sendo neste caso o modelo apropriado. Os valores de F-Fisher calculados para o modelo gerado para a remoção do corante Vermelho 357 ( $F = 245,0$ ) e para a capacidade de adsorção no equilíbrio ( $F = 25,2$ ) foram, respectivamente, aproximadamente 100 e 5 vezes superiores aos valores padronizados da distribuição de Fisher, a um nível de significância de 95,0 %, demonstrando que os modelos são apropriados para correlacionar os dados experimentais. Além disso, os coeficientes de determinação e erros relativos médios apresentados pelos modelos foram 0,983 e 4,77 % para a remoção e 0,963 e 1,30 % para a capacidade de adsorção, comprovando o ajuste satisfatório do modelo aos dados experimentais. As equações 44 e 45 representam o modelo gerado para as respostas obtidas no planejamento, para a remoção (R) e a capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_e$ ), respectivamente, em função dos valores reais dos fatores estudados. A Figura 36 apresenta as superfícies de resposta da capacidade de adsorção no equilíbrio e da remoção do corante Vermelho 357 em efluente de tingimento, em função das variáveis estudadas.

$$R(\%) = 36,12 + 3,50 \cdot T - 32,38 \cdot pH + 5,85 \cdot pH^2 - 0,02 \cdot t - 0,75 \cdot T \cdot pH + 0,01 \cdot T \cdot t \quad (44)$$

$$q_e = 42,88 - 0,68 \cdot T - 0,02 \cdot T^2 + 25,73 \cdot pH - 5,23 \cdot pH^2 + 0,33 \cdot T \cdot pH \quad (45)$$

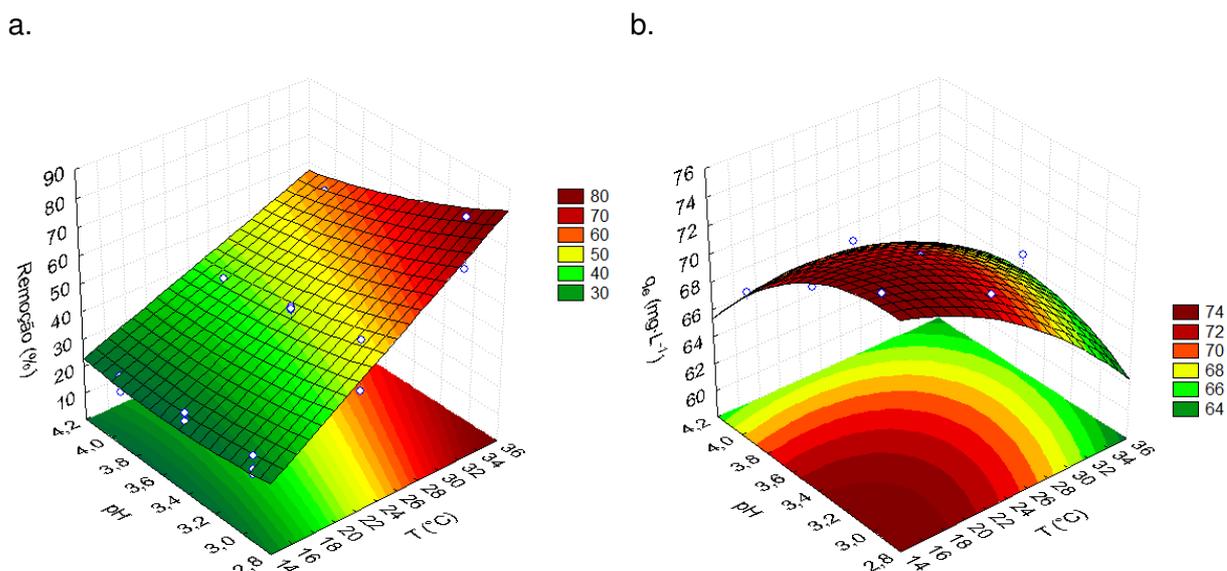


Figura 36 - Superfícies de respostas da remoção para o tempo de contato de 120 min (a) e da capacidade de adsorção no equilíbrio (b) do corante Vermelho 357 por farelo de couro *wet blue*

As superfícies de respostas apresentadas na Figura 36 demonstram que a máxima remoção do corante não foi alcançada devido à quantidade de massa não ser suficiente. Como pode ser observado na Figura 36.a, e comprovado na análise de variância apresentada no Anexo D, o efeito quadrático do tempo não é significativo sobre a remoção do corante. Desta forma, não foi possível observar pontos de máximo ao longo do tempo estudado. O efeito do pH sobre a remoção, assim como no primeiro planejamento, continuou a exercer influência, sendo que os valores positivos do coeficiente  $B_{22}$  indicam que a parábola possui formato crescente entre o pH 4 e 3. Já o efeito linear da temperatura e a suas interações (pH e tempo) passaram a ser significativas sobre a resposta. Como foi observado na Figura 34, em condições de pH levemente ácido (pH=6) não era observado diferença na remoção para diferentes temperaturas. Entretanto, com a redução do pH esse efeito apresentava importância, uma vez que é necessário a transferência de massa no interior da partícula. Como nesta etapa ambos os pH estudados foram baixos, a temperatura passou a ter influência sobre o processo.

Outros pesquisadores observaram remoções superiores de corantes por processos de adsorção. Rehman *et al.* (2012) observaram remoções de aproximadamente 95 % do corante azul de metileno por resíduos de cascas de arroz. Esta condição foi alcançada com uma concentração de adsorvente de  $5 \text{ g L}^{-1}$ ,  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  e tempo de contato suficientemente longo para atingir o equilíbrio. Já Tripathi *et al.* (2009) obtiveram remoções superiores a 99 % deste mesmo corante, usando como adsorvente carvão ativado comercial. Neste caso a dosagem de adsorvente foi de  $15,75 \text{ g L}^{-1}$  a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  e tempo de contato de 2 h. Para ambos

os casos as concentrações de corante foram inferiores a observada neste trabalho (25 e 100 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente), e os trabalhos foram conduzidos utilizando soluções aquosas e não banhos residuais de tingimento.

Além disso, Tripathi *et al.* (2009) também observaram efeito positivo da temperatura sobre a capacidade de adsorção. Já Rehman *et al.* (2012) observaram que a temperatura influenciou negativamente a remoção. Entretanto, é importante salientar que estes autores avaliaram a remoção quando o equilíbrio de fases foi atingido, e não ao longo do tempo. Desta forma, as altas concentrações de adsorvente e temperaturas justificam as elevadas remoções, sendo que os valores observados neste trabalho são satisfatórios quando comparados aos dados obtidos por Tripathi *et al.* (2009) e Rehman *et al.* (2012).

Em relação à capacidade de adsorção no equilíbrio, com a redução do nível superior do pH, tanto o efeito principal, quanto quadrático da temperatura, e a sua interação com o pH passaram a ser significativa sobre a capacidade de adsorção no equilíbrio. Além disso, os valores negativos do coeficiente linear do modelo estatístico indicam que a redução da temperatura provoca um aumento na capacidade de adsorção. Já os valores negativos de ambos os efeitos quadráticos sobre a capacidade de adsorção no equilíbrio sugerem a existência de um ponto de máximo, como pode ser observado na Figura 36.b. Nela, é possível verificar que a máxima capacidade de adsorção no equilíbrio foi observada numa região de pH entre a 3 e 3,2 e temperatura de 18 °C, correspondendo a aproximadamente 74 mg g<sup>-1</sup>. Como foi observado, a região relativa ao menor pH está de acordo com o que foi revelado nos testes de pH em solução aquosa (Figura 17), que demonstraram um aumento na capacidade de adsorção nesta região. Entretanto, o efeito significativo da temperatura (tanto quadrático como linear) contraria o que havia sido observado para a região de pH entre 3 e 6 e também nas isotermas de adsorção deste corante em solução aquosa (Figura 18). Isso demonstra que, para pH igual a 4, o aumento da temperatura favorece a redução nas forças de Van der Waals ou ligações de hidrogênio, que são responsáveis pela adsorção, reduzindo a capacidade de adsorção.

Rehman *et al.* (2012) observaram que a máxima capacidade de adsorção no equilíbrio do corante azul de metileno, por resíduos de casca de arroz, foi cerca de oito vezes inferior ao observado neste trabalho. Entretanto, este corante possui característica não iônica, diferentemente do corante Vermelho 357, o que resulta em uma menor atração deste pelo material pelo adsorvente. Já outros adsorventes não convencionais, usados para a adsorção de corantes aniônicos, apresentaram capacidade de adsorção muito superior ao observado neste trabalho, como o caso da adsorção de corantes alimentícios azul ácido 9 (210 mg g<sup>-1</sup>) e amarelo 3 (295 mg g<sup>-1</sup>) por quitosana (Dotto *et al.*, 2011) e do corante vermelho 40 (400 mg g<sup>-1</sup>) por *Spirulina platensis* (Dotto *et al.*, 2012<sub>a</sub>), sendo que nestes trabalhos a adsorção foi realizada em soluções aquosas, e não em efluentes reais.

### 5.4.3 Cinéticas comparativas entre a adsorção do corante Vermelho 357 em solução aquosa e em efluente de tingimento

A Figura 37 apresenta as cinéticas de adsorção obtidas em pH 3,0, concentração de adsorventes de  $6,0 \text{ g L}^{-1}$  e temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  comparando os dados cinéticos da solução aquosa do corante e do efluente de tingimento.

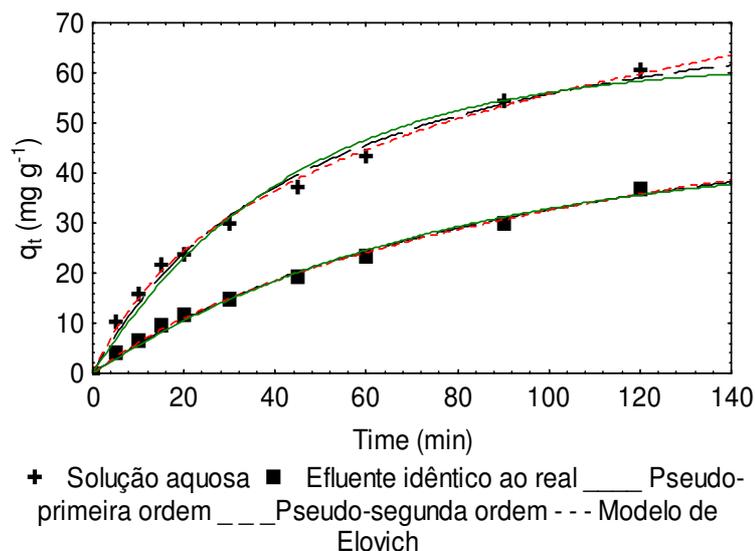


Figura 37 - Cinética comparativa entre a adsorção do corante Vermelho 357 em solução aquosa e em efluente de tingimento

A Figura 37 apresenta que tanto a cinética com o efluente de tingimento quanto com a solução aquosa não atingem o equilíbrio durante os 120 min de experimentos, comprovando o comportamento crescente do efeito do tempo sobre a remoção. Pode ser verificado que, ao longo da cinética, a capacidade de adsorção para o efluente de tingimento é 40 a 60 % inferior a capacidade de adsorção do corante em solução aquosa. Estudos comparativos desta natureza não são observados na literatura. Entretanto, isso pode ser explicado pelo fato que no efluente de tingimento outras substâncias presentes podem ocupar os sítios de adsorção, reduzindo assim a taxa de transferência de massa e/ou a capacidade de adsorção. Neste caso, uma das substâncias presentes que podem interferir o processo de transferência de massa são os óleos de engraxe, que além de ocuparem sítios de adsorção, aumentam a viscosidade do efluente, dificultando a penetração do mesmo no adsorvente.

As linhas apresentadas na Figura 37 demonstram o ajuste satisfatório dos modelos cinéticos reacionais aos dados experimentais. Os parâmetros dos modelos cinéticos de

pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e modelo de Elovich, seus respectivos coeficientes de determinação e erro relativo médio são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 - Parâmetros dos modelos reacionais às cinéticas comparativas da adsorção do Corante Vermelho 357 em efluente de tingimento e da solução aquosa

Parâmetro	Efluente de tingimento	Solução aquosa
Pseudo-primeira ordem		
$k_1$	0,013	0,023
$q_1$	44,5	62,3
E(%)	3,1	3,5
$R^2$	0,990	0,982
Pseudo-segunda ordem		
$k_2$	$1,46 \cdot 10^{-4}$	$2,41 \cdot 10^{-4}$
$q_2$	66,4	83,5
E(%)	2,6	2,7
$R^2$	0,993	0,990
Elovich		
A	0,043	0,040
B	0,705	2,070
E(%)	2,1	1,7
$R^2$	0,996	0,996
$q_\infty$	70,9	73,2

Os dados apresentados na Tabela 22 demonstram que o modelo de pseudo-segundo ordem apresenta ajuste mais satisfatório que o modelo de pseudo-primeira ordem em relação aos dados de adsorção a capacidade de adsorção do corante Vermelho 357 em efluente de tingimento. Em relação aos coeficientes associados à velocidade de adsorção ( $k_1$ ,  $k_2$ ), observa-se que eles são reduzidos aproximadamente à metade do valor observado para a adsorção do corante em solução aquosa. Entretanto, os valores estimados para a capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_\infty$ ), para a adsorção em efluentes de tingimento e em solução aquosa, sugerem que a capacidade de adsorção no equilíbrio não é alterada, mesmo na presença de outras substâncias químicas. Além disso, isso sugere que o processo de adsorção de corantes em solução aquosa possa servir como um processo de estudo detalhado sobre a natureza e os mecanismos de adsorção, entretanto, não servem para fornecer parâmetros de projeto de sistemas em escala real, visto que a complexidade dos efluentes reais pode afetar os parâmetros de transferência de massa.

## 5.5 Avaliação da toxicidade dos banhos de tingimento após a adsorção

A avaliação da toxicidade do efluente da etapa de acabamento molhado do couro, antes e após seu tratamento através da adsorção do corante Vermelho 357 por farelo de couro *wet blue* foi testada para os três níveis tróficos, de acordo com a resolução 129/2006 do Consema, está associada aos vários compostos químicos adicionados durante as etapas do processamento, dentre eles os corantes. Desta forma, a toxicidade do efluente associada apenas à presença de corante foi comparada com a toxicidade do efluente composto de tingimento, cujos resultados dos ensaios são apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 - Comparação entre os fatores de toxicidade da solução aquosa do corante Vermelho 357 e do efluente composto de tingimento

Nível trófico	Fator de toxicidade	
	Solução aquosa	Efluente de tingimento
Bactérias Luminescentes	8	512
Microcrustáceos	4	200
Peixes	2	80

Os resultados observados para os fatores de toxicidade demonstram que o efluente de tingimento apresenta fatores de toxicidade, para os três níveis tróficos estudados, entre 40 a 64 vezes superior aos fatores de toxicidade da solução aquosa. Isso demonstra que a toxicidade do efluente associada ao corante Vermelho 357 corresponde a aproximadamente 2 % da toxicidade total do efluente. Mesmo assim, de acordo com a resolução 129/2006 do Consema, a solução aquosa do corante Vermelho 357 não atende os requisitos mínimos para lançamento, visto que o fator de toxicidade para bactérias luminescentes foi superior a 4, evidenciando a toxicidade do corante.

Em relação à alta toxicidade do efluente de tingimento bruto, isso se deve principalmente aos produtos químicos adicionados durante as etapas de acabamento molhado, como por exemplo, óleos de engraxe, recurtentes sintéticos e naturais com base fenólica, sais de cromo, ácidos, bases e surfactantes.

A Figura 38 apresenta os resultados observados para a mortalidade de bactérias luminescentes (*Vibrio fischerii*) para diferentes tempos de exposição e concentrações de efluente, antes e após o tratamento por adsorção. Observa-se que a toxicidade do efluente bruto para as bactérias luminescentes (*Vibrio fischerii*) é extremamente elevada, sendo que a tendência dos dados observados mostra que, em concentrações pouco superiores a 1 % de efluente (em água), é observada mortalidade de 100 % dos organismos. Além disso, é possível verificar que a mortalidade é diretamente proporcional à concentração de efluente, e que o tempo de exposição não provocou um incremento na mortalidade. Já para o

efluente tratado por adsorção com o farelo de couro *wet blue*, é possível observar que para causar uma mortalidade de igual proporção ao efluente bruto, a concentração de efluente tem que ser cerca de dez vezes superior à concentração de efluente bruto, demonstrando que o método de tratamento é capaz em reduzir 90 % a toxicidade do efluente. Para os demais níveis tróficos (assim como para as bactérias luminescentes) a Figura 39 apresenta a redução do fator de toxicidade após o tratamento do efluente bruto por adsorção.

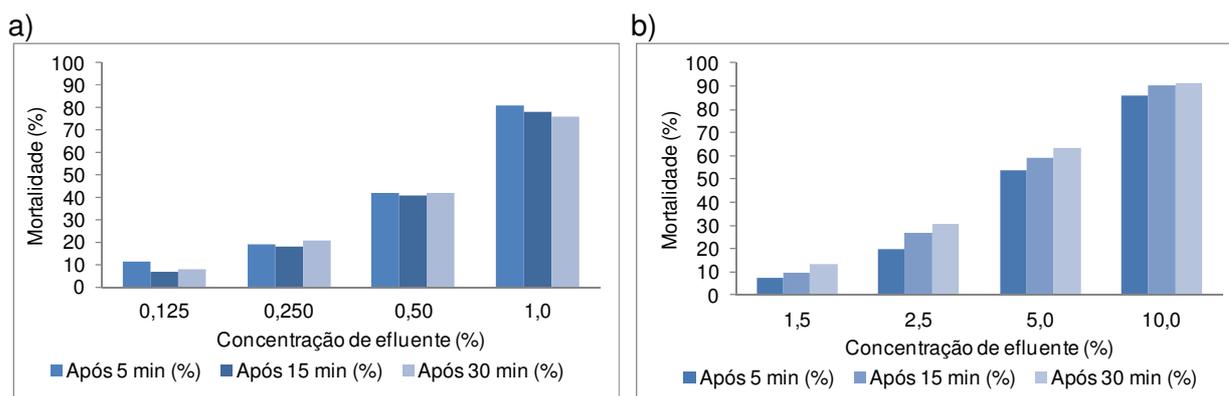


Figura 38 - Mortalidade de bactérias luminescentes (*Vibrio fischeri*) frente a exposição a diferentes concentrações de efluentes: a) efluente bruto; b) efluente tratado

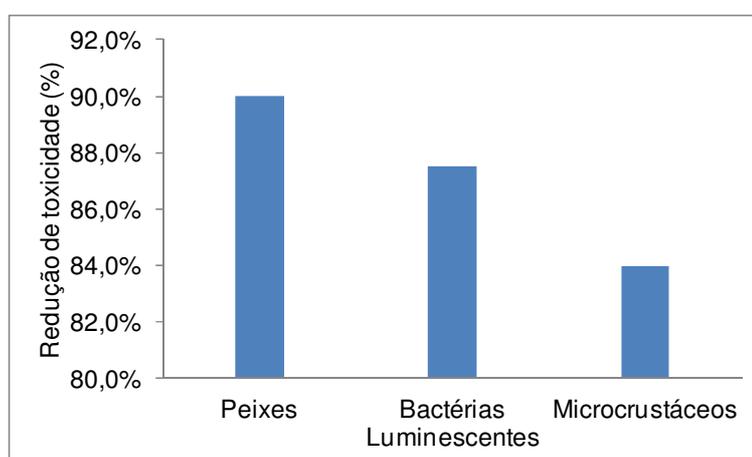


Figura 39 - Redução do fator de toxicidade após o tratamento do efluente bruto por adsorção

Os resultados apresentados na Figura 39 demonstram que, para todos os níveis tróficos estudados, a toxicidade após a adsorção teve uma redução semelhante ao observado para as bactérias luminescentes (entre 84 e 90 %). Assim, os fatores de toxicidade finais observados para os peixe (*Pimephales promelas*), microcrustáceos (*Daphnia sp.*) e bactérias luminescentes (*Vibrio fischeri*) após a adsorção foram de 8, 32 e 64, respectivamente.

Forgiarini (2006) observou que a toxicidade de efluentes têxteis para o microcrustáceo *Artemia salina* apresentou uma redução no fator de toxicidade de 50 para 8 após o seu tratamento pela enzima horseradish peroxidase (HRP). Entretanto, os mesmos autores observaram que a dose letal (DL<sub>50</sub>%) do corante Azul Lanaset 2R (testes em solução aquosa) reduziu de aproximadamente 96 % para pouco mais de 60 %, indicando o aumento da toxicidade do corante após o tratamento. Um ligeiro aumento da toxicidade para sementes de alface (*Lactuca sativa*) após o tratamento por fotoxidação com UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> do corante Remazol Reativo também foi observado (FRANCO; AZEVEDO, 2013). Esses dados demonstram que tratamentos enzimáticos ou químicos podem gerar substâncias com maior toxicidade, como por exemplo, aminas aromáticas. Já processos de remoção de corantes por adsorção ou biossorção demonstraram redução no fator de toxicidade de efluentes coloridos (IMMICH *et al.*, 2009; ÇABUK *et al.*, 2013)

Os resultados demonstram que o processo de adsorção sugerido neste trabalho não é capaz de reduzir a toxicidade do efluente a níveis ideais para disposição em um corpo hídrico receptor, conforme a resolução 129/2006 do Consema. Entretanto, observa-se que a adsorção foi muito além de reduzir a toxicidade associada ao corante, removendo também outras substâncias solúveis que causavam toxicidade. Isso abre frentes de pesquisa para explorar o processo de adsorção aplicado a outros compostos, sendo a adsorção um processo adequado para a redução da toxicidade de efluentes contendo corantes.

## 5.6 Sugestão de sistema de tratamento de efluentes

Os dados observados para a adsorção do corante Vermelho 357 em banhos residuais de tingimento, e mesmo para a adsorção em solução aquosa, sugerem que o uso do farelo de rebaixamento de couro *wet blue* como adsorvente é promissor. Entretanto, ainda existe uma distância longa entre os estudos realizados com o uso de adsorventes alternativos, para a remoção de substâncias solúveis, e a aplicação industrial. Esta falta de aplicação das pesquisas em nível acadêmico, em soluções tecnológicas para a indústria se deve, em algumas vezes, pelo desconhecimento das particularidades das indústrias em questão, uma vez que muitos trabalhos são conduzidos sem a preocupação de transferência da tecnologia.

No caso do trabalho desenvolvido nesta tese, sempre se teve a preocupação em obter dados que pudessem ser aplicados em nível industrial, embasados em uma sólida investigação científica do processo, conforme apresentado nos itens 5.2 e 5.3 da presente tese, mas com o propósito de tratar efluentes industriais, conforme apresentado no item 5.4.

A revisão da bibliografia e as constantes visitas técnicas realizadas em curtumes revelaram uma característica especial desta indústria. Os curtumes são indústrias que

operam, na maioria das vezes, em batelada e apenas durante o dia, realizando os seus processos em meio aquoso em fulões. Estas características, aliadas ao tipo de equipamento disponível na indústria, sugerem que os próprios fulões possam ser usados para o tratamento do efluente gerado durante o turno de produção no contra-turno (à noite, por exemplo). Desta forma, a Figura 40 apresenta um balanço de material realizado para uma batelada da etapa de acabamento molhado, seguindo informações de rendimento de processos obtidas a partir de Aquim (2004) para um fulão de características comerciais comumente usados nesta etapa do processo.

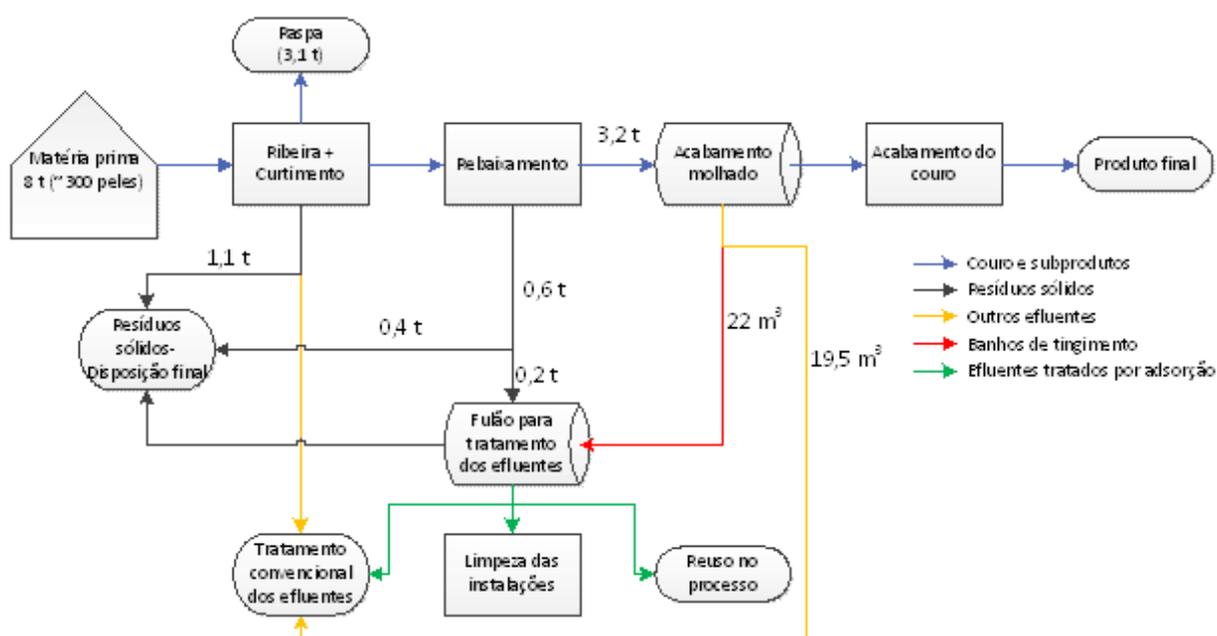


Figura 40 - Balanço de material das principais etapas do processo com vistas ao tratamento de efluentes de tingimento por adsorção em um curtume

A Figura 40 demonstra que, no processamento de 8 toneladas de peles, são gerados, durante as etapas de tingimento e as respectivas lavagens, aproximadamente, 22 m<sup>3</sup> de efluentes contendo corantes. Ainda, para um processo de rebaixamento adequadamente regulado, são gerados aproximadamente 0,6 t de farelo de rebaixamento. Desta forma, utilizando 1/3 da massa de farelo de couro gerado é possível tratar os efluentes gerados na etapa de tingimento (usando mais de 6 g L<sup>-1</sup> de adsorvente, conforme verificado no item 5.4 desta tese). O balanço demonstra a possibilidade de uso desta tecnologia diretamente nos curtumes, sem um alto investimento com equipamentos e operação.

## Capítulo 6 - CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados na presente tese foram tiradas as seguintes conclusões:

a) A presença de corantes nos efluentes das etapas de tingimento, com concentrações na ordem de 410 e 1500 mg L<sup>-1</sup>, chegando em alguns banhos parciais a 3558 mg L<sup>-1</sup>, aliado a outras substâncias recorrente e óleos de engraxe, demonstra a necessidade de técnicas especiais para o seu tratamento. Além disso, os efluentes do processo de acabamento molhado do couro apresentaram um fator de toxicidade extremamente elevado, o que implica na necessidade de tratamento por técnicas especiais.

b) A capacidade de adsorção dos resíduos de couro curtido ao cromo foi entre 63 % e 114 % superior a capacidade de adsorção dos resíduos de couro vegetal, sendo que as melhores condições foram observadas em pH entre 2,5 e 3,0.

c) Os dados de equilíbrio dos corantes Vermelho 357, Amarelo 194 e Preto 210 apresentam diferentes comportamentos, e podem ser correlacionadas pelos modelos de Langmuir, Henry e BET, respectivamente, sendo que os dois últimos modelos não são tradicionalmente observados para adsorção de corantes por adsorventes alternativos. Para o corante Amarelo 194, a relação de equilíbrio estabelecida a 25 °C, demonstra que a capacidade de adsorção é superior a 217 mg g<sup>-1</sup>, quando a concentração de equilíbrio é de aproximadamente 100 mg L<sup>-1</sup>. A máxima capacidade de adsorção do corante Vermelho 357 a 45 °C é de 250,6 mg g<sup>-1</sup>, sendo a isoterma de alta afinidade. Já para o corante Preto 210 a formação da monocamada deu-se a uma capacidade de adsorção de 138,1 mg g<sup>-1</sup> a 35 °C;

d) Os dados cinéticos de adsorção demonstram, em ordem decrescente de velocidade, a adsorção do corante Amarelo 194 > Vermelho 357 > Preto 210. Para o corante Amarelo 194, apenas a difusão na camada limite (convecção) é o mecanismo limitador do processo de adsorção, sendo que foram observados valores do coeficiente de convecção da ordem de 10<sup>-5</sup> m min<sup>-1</sup>. Já para o corante Vermelho 357 tanto a difusão no interior da partícula como a convecção limitam a taxa de transferência de massa, enquanto que apenas a difusão no interior da partícula é o passo limitante na adsorção do corante Preto 210, com difusividade da ordem de 10<sup>-11</sup> m min<sup>-1</sup>

e) O aumento da temperatura demonstrou-se favorável ao aumento da capacidade de adsorção da monocamada para os corantes Vermelho 357 e Preto 210. Entretanto, estas foram alcançadas à maiores concentrações de equilíbrio, demonstrando a redução da afinidade entre corante/adsorvente com o incremento da temperatura. Para o corante Amarelo 194, o aumento da temperatura de 15 °C para 45 °C provocou uma redução de 24 % da capacidade de adsorção. Os parâmetros termodinâmicos para os três

corantes indicam que o processo é espontâneo, exotérmico e favorável, sendo que desordem do sistema diminui com o processo de adsorção. Além disso, a adsorção do corante Preto 210 é mais afetada pela temperatura que os demais.

f) Em relação aos parâmetros de transferência de massa, a temperatura afetou positivamente a velocidade de adsorção dos corantes Vermelho 357 e Preto 210. Já em relação ao corante Amarelo 194, para o qual apenas a transferência de massa na camada limite é limitante na adsorção, a temperatura não apresentou efeito significativo.

g) As análises instrumentais demonstraram a presença de enxofre, devido à presença de corante, tanto na extensão da superfície do adsorvente, quanto no interior das partículas. As análises por espectroscopia de Infravermelho do couro antes e após a adsorção dos corantes confirmaram as interações eletrostáticas por ligações de hidrogênio, envolvendo, especialmente, os grupos R-NO<sub>2</sub> dos corantes e R-NH<sub>n</sub><sup>+</sup> do adsorvente. Além disso, a espectroscopia de infravermelho também apontou que após a saturação da monocamada os sinais relativos ao corante foram mais intensos, comprovando a hipótese de formação de multicamadas.

h) As melhores condições para a adsorção do corante Vermelho 357 em efluente de tingimento produzido em escala piloto, em relação à capacidade de adsorção, foi observada em pH entre 3,0 e 3,2 e temperatura de 18 °C. Nestas condições, com uma dosagem de adsorvente de 6,0 g L<sup>-1</sup> observou-se uma capacidade de adsorção em torno de 74 mg g<sup>-1</sup>. A máxima remoção, de aproximadamente 75 %, foi observada após 120 min de contato, em pH 3 e 35 °C.

i) As cinéticas comparativas entre a solução aquosa e o efluente de tingimento demonstraram uma redução de aproximadamente 50 % da taxa de transferência de massa. Entretanto, no equilíbrio, não foi observada alteração na capacidade de adsorção, sendo que o tratamento dos efluentes de tingimento por adsorção em farelo de rebaixamento provocou uma redução de 90 % na toxicidade.

j) Por fim, observa-se através de um balanço de massa da etapa de tingimento que a aplicação deste adsorvente para o reuso da água ou como método de tratamento é bastante promissor, sendo necessário em torno de 10 g de adsorvente para tratar 1 L de efluente de tingimento. Assim, a presente tese demonstra que o uso de resíduos de couro como adsorventes alternativos de corantes é um processo viável tanto do ponto de vista técnico como operacional e econômico. As pesquisas devem ser direcionadas para testes com o uso de efluentes obtidos em escala piloto ou efluentes reais dos curtumes, otimizando as condições operacionais para que este processo seja realizado em fulões.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 11054: Couro- Determinação de óxido de cromo. 2004a.
- ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: Resíduos Sólidos - Classificação. 2004b.
- ABQTIC. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS QUÍMICOS E TÉCNICOS DA INDÚSTRIA DO COURO. Guia brasileiro do couro. 2012.
- AHMARUZZAMAN, MD. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 143 (1-2), 48-67, 2006.
- ALEXANDRATOS, S.D. Ion-Exchange resins: A retrospective from industrial and engineering chemistry research. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 48 (1), 388-398, 2009.
- AL-FUTAISI, A., JAMRAH, A., AL-HANAI, R. Aspects of cationic dye molecule adsorption to palygorskite. *Desalination* 214 (1-3), 327-342, 2007.
- AL-QODAH, Z., SHAWABKAH, R. Production and characterization of granular activated carbon from activated sludge. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 26(1), 127-136, 2009.
- AL-QODAH, Z., SHAWAQFEH, A. T., LAFI, W. K. Two-resistance mass transfer model for the adsorption of the pesticide deltamethrin using acid treated oil shale ash. *Adsorption* 13(1), 73-82, 2007.
- AMARAL, L.A. Alternativas para o tratamento de resíduos de couro curtido ao cromo hidrólise enzimática e ação bacteriana. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.
- ANANDKUMAR, J., MANDAL, B. Adsorption of chromium(VI) and Rhodamine B by surface modified tannery waste: Kinetic, mechanistic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials* 186 (2-3), 1088-1096, 2011.
- ANDRIOLI, E. Depilação enzimática-oxidativa de peles para curtimento. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
- ANJOS, F. S. C., VIEIRA, E. F. S., CESTARI, A. R. Interaction of Indigo Carmine dye with chitosan evaluated by adsorption and thermochemical data. *Journal of Colloid and Interface Science* 253, 243-246, 2002.

ANNADURAI, G., LING, L. Y., LEE, J. F. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials B92*, 263-274, 2002.

ANNADURAI, G., LING, L. Y., LEE, J. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *Journal of Hazardous Materials* 152, 337-346, 2008.

ANSARI, R., SEYGHALI, B., MOHAMMAD-KHAH, A., ZANJANCHI, M.A. Highly efficient adsorption of anionic dyes from aqueous solutions using sawdust modified by cationic surfactant of cetyltrimethylammonium bromide. *Journal of Surfactants and Detergents*, 1-9 (in Press), 2012.

AQUIM, P. M. Balanço de massa: uma ferramenta para a implementação de melhorias nos processos de ribeira e curtimento. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

AQUIM, P. M., GUTTERRES, M. Reuso de água na operação de curtimento um case de sucesso. In: XVIII Congresso da Federação Latino Americana dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro, 2012, Montevideo. XVIII Congresso da Federação Latino Americana dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro, 2012.

AQUIM, P.M., GUTTERRES, M., TRIERWEILER, J. Assessment of water management in tanneries. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 94, 253-258, 2010.

ARAMI, M., LIMAE, N.Y., MAHMOODI, N.M., TABRIZI, N.S. Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull. *Journal of Hazardous Materials* 135, 171-176, 2006.

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

ARFAOUI, S., SRASRA, E., FRINI-SRASRA, N. Application of clays to treatment of tannery wastewaters. *Desalination* 185(1-3), 419-426, 2005.

ASSELIN, M., DROGUI, P., BENMOUSSA, H., BLAIS, J. -F. Effectiveness of electrocoagulation process in removing organic compounds from slaughterhouse wastewater using monopolar and bipolar electrolytic cells. *Chemosphere* 72(11), 1727-1733, 2008.

ASTM D2617-06. Standard test method for total ash in leather. 2006a.

ASTM D2807-93. Standard Test Method for Chromic Oxide in Leather (Perchloric Acid Oxidation). 1993.

ASTM D3790-79. Standard test method for volatile matter (moisture) of leather by oven drying. 2006b.

AZIZ, H. A., ADLAN, M. N., ZAHARI, M. S. M., ALIAS, S. Removal of ammoniacal nitrogen (N-NH<sub>3</sub>) from municipal solid waste leachate by using activated carbon and limestone. *Waste Management & Research* 22, 371-375, 2004.

BACCAR, R., BLÁNQUEZ, P., BOUZID, J., FEKI, M., SARRÀ, M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of commercial dye by activated carbon derived from olive-waste cakes. *Chemical Engineering Journal* 165 (2), 457-464, 2010.

BADRUZZAMAN, M., WESTERHOFF; P., KNAPPE; D.R. Intraparticle diffusion and adsorption of arsenate onto granular ferric hydroxide (GFH). *Water Research* 38(18), 4002-4012, 2004.

BALCI, S. Nature of ammonium ion adsorption by sepiolite: analysis of equilibrium data with several isotherms. *Water Research* 38, 1129-1138, 2004.

BASF. Vade-mécum do Curtidor, 4ª edição, revisada e ampliada, Ludwigshafen, 2004.

BASHA, C.A., SOLOMAN, P.A., VELAN, M., BALASUBRAMANIAN, N., KAREEM, L.R. Participation of electrochemical steps in treating tannery wastewater. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 48(22), 9786-9796, 2009.

BAUR, L. Estudo e Identificação de Nitrogênio de Efluentes de Curtume. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

BRINQUES, G. B. Adsorção de tolueno de solução aquosa em leito de carvão ativado em planta piloto. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Rio Grande do Sul, 2005.

BRITES ALVES, A.M., DE PINHO, M.N. Ultrafiltration for colour removal of tannery dyeing wastewaters. *Desalination* 130 (2), 147-154, 2000.

BROWN, E.M, KING, G. Use of computer-generated models in studies of modified collagen. *JALCA* 91, 161-170, 1996.

BRUM, S. S., BIACHI, M. L., SILVA, V. L., GONÇALVES, M., GUERREIRO, M. C., OLIVEIRA, L. C. A. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. *Química Nova* 31(5), 1048-1052, 2008.

BRUNAUER, S., EMMETT, P.H., TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* 60 (2), 309-319, 1938.

ÇABUK, A., AYTAZ, P., GEDIKLI, S., ÖZEL, Y.K., KOCABIYIK, E. Biosorption of acidic textile dyestuffs from aqueous solution by *Paecilomyces* sp. isolated from acidic mine drainage. *Environmental Science and Pollution Research* (in Press), 2013.

- CALHEIROS, C.S.C., QUITÉRIO, P.V.B., SILVA, G., CRISPIM, L.F.C., BRIX, H., MOURA, S.C., CASTRO, P.M.L. Use of constructed wetland systems with *Arundo* and *Sarcocornia* for polishing high salinity tannery wastewater. *Journal of Environmental Management* 95 (1), 66-71, 2012.
- CASSANO, A., ADZET, J., MOLINARI, R., BUONOMENNA, M.G., ROIG, J., DRIOLI, E. Membrane treatment by nanofiltration of exhausted vegetable tanning liquors from the leather industry. *Water Research* 37(10), 2426-2434, 2003.
- CASSANO, A., MOLINARI, R., ROMANO, M., DRIOLI, E. Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane processes: A review. *Journal of Membrane Science* 181, 111-126.2001.
- CASTEL, J.C. Normas, recomendaciones y regulaciones em los materiales piel e cuero: ¿qué, quien y por qué? AQEIC, Boletín Técnico 62 (3), 110-134, 2011.
- CATALINA *ET AL.*, 2009 Application of gelatin extracted from chrome shavings for the glazed finishing of leather. 2009.
- 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 (1), 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.
- CHEUNG, W.H., SZETO, Y.S., MCKAY, G. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. *Bioresource Technology* 98 (15), 2897-2904, 2007.
- CHIOU, M. S., LI, H. Y. Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. *Chemosphere*, 50, 1095-1105, 2003.
- CIOLA, R. Fundamentos da catálise. Moderna, São Paulo, 1981.
- COLTHUP, N.B. Introduction to infrared and Raman spectroscopy. 2. ed. San Diego. Academic Press, 1975.
- CONNAY, D.O. Adsorption design for wastewater treatment. Lewis Publisher, New York, USA, 1999.
- CONSEMA. CONCELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 129, de 24 de Novembro de 2006. Dispõe sobre a definição de critérios e padrões de emissão para toxicidade de efluentes líquidos lançados em águas superficiais do estado do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, 2006a.

CONSEMA. CONCELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução n° 128, de 24 de Novembro de 2006. Dispõe sobre a fixação de padrões de emissão de efluentes líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no estado do Rio Grande do Sul Porto Alegre, RS, 2006b.

COOPER, M., GUTTERRES, M., MARCÍLIO, N.R. Environmental developments and researches in Brazilian leather sector. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 95, 243-249, 2011.

COSTA, C.R., OLIVI, P. Effect of chloride concentration on the electrochemical treatment of a synthetic tannery wastewater. *Electrochimica Acta* 54(7), 2046-2052, 2009.

COTORUELO, L.M., MARQUÉS, M.D., RODRÍGUEZ-MIRASOL, J., RODRÍGUEZ, J.J., CORDERO, T. Lignin-based activated carbons for adsorption of sodium dodecylbenzene sulfonate: Equilibrium and kinetic studies. *Journal Colloid and Interface Science* 332(1), 39-45, 2009.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology* 97 (9), 1061-1085, 2006.

CRINI, G., BADOT, P. M. 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(4), 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.

DA\_BROWSKI, A., HUBICKI, Z., PODKOSCIELNY, P., ROBENS, E. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere* 56 (2), 91-106, 2004.

DEMIRBAS, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *Journal of Hazardous Materials* 167, 1-9, 2009.

DETTMER, A, CAVALLI, É, AYUB, M.A.Z., GUTTERRES, M. Environmentally friendly hide unhairing: enzymatic hide processing for the replacement of sodium sulfide and delmig. *Journal of Cleaner Production* (in press), 2013.

DETTMER, A. Seleção, isolamento, caracterização e otimização dos meios de cultivo para obtenção de enzimas aplicadas ao processamento de peles na etapa de depilação-caleiro. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

DETTMER, A., CAVALHEIRO, J.C., CAVALLI, É., ROSSI, D.M., GUSATTI, C.S., AYUB, M.A.Z., GUTTERRES, M. Optimization of the Biotechnological Process for Hide Unhairing in Substitution of Toxic Sulfides. *Chemical Engineering & Technology*, 35, 803-810, 2012a.

DETTMER, A., CAVALLI, É., GUTTERRES, M., AYUB, M.A.Z. Optimization of the unhairing leather processing with enzymes and the evaluation of inter-fibrillary proteins removal: an environment-friendly alternative. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 35, 1317, 2012b.

DETTMER, A., NUNES, K.G.P., GUTTERRES, M., MARCÍLIO, N.R. Obtaining sodium chromate from ash produced by thermal treatment of leather wastes. *Chemical Engineering Journal* 160 (1), 8-12, 2010a.

DETTMER, A., NUNES, K.G.P., GUTTERRES, M., MARCÍLIO, N.R. Production of basic chromium sulfate by using recovered chromium from ashes of thermally treated leather. *Journal of Hazardous Materials* 176 (1-3), 710-714, 2010b.

DI-IACONI, C. Biological treatment and ozone oxidation: Integration or coupling? *Bioresource Technology* 106, 63-68, 2012.

DOTRO, G., LARSEN, D., PALAZOLO, P. Treatment of chromium-bearing wastewaters with constructed wetlands. *Water and Environment Journal* 25 (2), 241-249, 2011.

DOTTO, G.L. Adsorção de corantes alimentícios pelo biopolímero quitosana. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Universidade Federal do Rio Grande, 2010.

DOTTO, G.L. Biossorção de corantes alimentícios utilizando nanopartículas de *Spirulina platensis*. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Universidade Federal do Rio Grande, 2012.

DOTTO, G.L., ESQUERDO, V.M., VIEIRA, M.L.G., PINTO, L.A.A. Optimization and kinetic analysis of food dyes biosorption by *Spirulina platensis*. *Colloids and Surfaces B Biointerfaces* 91 (1), 234-241, 2012a.

DOTTO, G.L., LIMA, E.C., PINTO, L.A.A. Biosorption of food dyes onto *Spirulina platensis* nanoparticles: Equilibrium isotherm and thermodynamic analysis. *Bioresource Technology* 103 (1), 123-130, 2012b.

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* 187 (1-3), 164-170, 2011a.

DOTTO, G.L., PINTO, L.A.A. Adsorption of food dyes onto chitosan: Optimization process and kinetic. *Carbohydrate Polymers* 187 (1-3), 164-170, 2011b.

- DURAI, G., RAJASIMMAN, M. Biological treatment of tannery wastewater-A review. *Journal of Environmental Science and Technology* 4 (1), 1-17, 2011.
- DURANTE, C., ISSE, A.A., SANDONÀ, G., GENNARO, A. Exhaustive depletion of recalcitrant chromium fractions in a real wastewater. *Chemosphere* 78(5), 620-625, 2010.
- DZUL EROSA, M. S., SAUCEDO MEDINA, T. I., NAVARRO MENDOZA, R. Cadmium sorption on chitosan sorbents: kinetic and equilibrium studies. *Hydrometallurgy* 61, 157-165, 2001.
- EBADI, A., SOLTAN MOHAMMADZADEH, J.S., KHUDIEV, A. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? *Adsorption* 15(1), 65-73, 2009.
- EDGEHILL, R.U., (MAX) LU, G.Q. Adsorption characteristics of carbonized bark for phenol and pentachlorophenol. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 71 (1), 27-34, 1998.
- EL-SABBAGH, S.H., MOHAMED, O.A. Recycling of chrome-tanned leather waste in acrylonitrile butadiene rubber. *Journal of Applied Polymer Science* 121 (2), 979-988, 2011.
- EPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. National Center for Computational Toxicology. Disponível em: <<http://actor.epa.gov/actor/faces/ACToRHome.jsp>>. Acesso em março de 2011.
- ESPANTALEÓN, A. G., NIETO, J. A., FERNÁNDEZ, M., MARSAL, A. Use of activated clays in the removal of dyes and surfactants from tannery waste waters. *Applied Clay Science* 24(1-2), 105-110, 2003.
- 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.
- FARKAŠ, A., ROŽIC, M., BARBARIC-MIKOCEVIC, Ž. Ammonium exchange in leakage waters of waste dumps using natural zeolite from the Krapina region, Croatia. *Journal of Hazardous Material* B117, 25-33, 2005.
- FATHIMA, N.N., ARAVINDHAN, R., RAGHAVA RAO, J., NAIR, B.U. Utilization of organically stabilized proteinous solid waste for the treatment of coloured waste-water. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 84(9), 1338-1343, 2009.
- FATHIMA, N.N., ARAVINDHAN, R., RAO, J.R., NAIR, B.U. Stabilized protein waste as a source for removal of color from wastewaters. *Journal of Applied Polymer Science* 120 (3), 1397-1402, 2011.

FORGIARINI, E. Degradação de corantes e efluentes têxteis pela enzima horseradish peroxidase (HRP). Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

FOUST, A.S., WENZEL, L.A., CLUMP, C.W. Princípios das operações unitárias, Guanabara Dois S.A., 1982.

FRANCO, M., AZEVEDO, E.B. Color removal of Remazol® dyebaths wastewater by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> does not decrease TOC, BOD/COD, and toxicity of the effluent. Desalination and Water Treatment (in Press), 2013.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. Z. physik. Chem.57, 385-471, 1926.

FUCK, W.F., GUTTERRES, M. Produtos químicos perigosos e de uso restrito no couro. 2008Tecnicoiro, 29, 82-89, 2008.

FUJIKI, J., SHINOMIYA, T., KAWAKITA, T., ISHIBASHI, S., FURUYA, E. Experimental determination of fluid-film mass transfer coefficient from adsorption uptake curve. Chemical Engineering Journal 173 (1), 49-54, 2011.

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 (5), 553-559, 2007a.

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 (1-2), 148-153 2007b.

GANEM, R. S. Curtumes: Aspectos ambientais. Disponível em [http://bd.camara.gov.br/bd/bitstream/handle/bdcamara/1281/curtumes\\_aspectos\\_senna.pdf?sequence=12007](http://bd.camara.gov.br/bd/bitstream/handle/bdcamara/1281/curtumes_aspectos_senna.pdf?sequence=12007).

GAO, J., ZHANG, Q., SU, K., CHEN, R., PENG, Y. Biosorption of Acid Yellow 17 from aqueous solution by non-living aerobic granular sludge. Journal of Hazardous Materials 174 (1-3), 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.

GEANKOPLIS, C. J. Transport Processes and Unit Operations. Prentice Hall, 1995.

Gestão em curtumes: uso integrado e eficiente da água disponível em: <<http://www.ppgeq.ufrgs.br/projetos/curtumes/>>, acesso em abril 2012.

GILES, C.H., MACEWAN, T.H., NAKHWA, S.N., SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society* pp. 3973-3993, 1960.

GODINHO, M., MARCILIO, N.R., LANSARIN, M.A. Kinetic parameters for the reactions of leather shavings with oxygen and carbon dioxide. *The Journal of the American Leather Chemists Association* 102, 175-181, 2007.

GÓMEZ, V., CUADROS, R., RUISÁNCHEZ, I., CALLAO, M.P. Matrix effect in second-order data. Determination of dyes in a tanning process using vegetable tanning agents. *Analytica Chimica Acta* 600 (1-2 SPEC. ISS.), 233-239, 2007.

GÖNDER, Z.B., VERGILI, I., KAYA, Y., BARLAS, H. Adsorption of cationic and anionic surfactants onto organic polymer resin Lewatit VPOC 1064 MD PH. *Environmental Geochemistry and Health* 32(4), 267-273, 2010.

GOSHADROU, A., MOHEB, A. Continuous fixed bed adsorption of C.I. Acid Blue 92 by exfoliated graphite: An experimental and modeling study. *Desalination* 269 (1-3), 170-176, 2011.

GRAINGER, S., FU, G.Y., HALL, E.R. Biosorption of colour-imparting substances in biologically treated pulp mill effluent using aspergillus niger fungal biomass. *Water, Air, and Soil Pollution* 217 (1-4), 233-244, 2011.

GRATUITO, M. K. B., PANYATHANMAPORN, T., CHUMNANKLANG, R. -A., SIRINUNTAWITTAYA, N., DUTTA, A. Production of activated carbon from coconut shell: Optimization using response surface methodology. *Bioresouce Technology* 99, 4887-4895, 2008.

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.

GUPTA, S., BABU, B. V. Modeling, simulation, and experimental validation for continuous Cr(VI) removal from aqueous solutions using sawdust as an adsorbent. *Bioresource Technology* 100(23), 5633-5640, 2009.

GUPTA, V.K., CARROTT, P.J.M., RIBEIRO CARROTT, M.M.L., SUHAS. Low-Cost adsorbents: Growing approach to wastewater treatmenta review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 39 (10), 783-842, 2009.

GUPTA, V.K., SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal-A review. *Journal of Environmental Management* 90 (8), 2313-2342, 2009.

- GUTTERRES, M. Estrutura de colagênio da pele. *Revista do Couro* 170, 76-80, 2004.
- GUTTERRES, M. Bestimmung der spezifischen Oberfläche unterschiedlich behandelten Hautpulvers mittels BET-Messung. *Leder & Häute Markt* 11, 30-39, 2000.
- GUTTERRES, M. A ciência rumo à tecnologia do couro. *Triplíce Acessoria e Soluções Ambientais*, Porto Alegre, 2008.
- GUTTERRES, M. Tendencias emergentes em la industria del cuero. *Boletín Técnico de la Asocación Química Española de la Industria de Couro* 57(1), 22-27, 2006.
- GUTTERRES, M. Analysis of vegetable tannin absorption during the tannage of hide/hide powder. *Journal of the American Leather Chemists Association* 102 (7), 216-221, 2007.
- GUTTERRES, M. Considerações sobre curtimento ao cromo e meio ambiente. *Revista do Couro, Estância Velha*, 23, 28-29, 1997.
- GUTTERRES, M. Desenvolvimento Sustentável em Curtumes. *Tecnicouro*, Novo Hamburgo, 25, n.9, 108-120, 2004.
- GUTTERRES, M. Aproveitamento de Serragem de Couro Curtido ao Cromo para Obtenção de Compósitos Utilizados em Chapas. *Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS*, 2006.
- GUTTERRES, M., AQUIM, P.M., PASSOS, J., BALEEIRO ; SEVERO, L., TRIERWEILER, J. Reduction of Water Demand and Treatment Costs in Tanneries through Reuse Technique. *The Journal of the American Leather Chemists Association*, 1, 138-143, 2008.
- GUTTERRES, M., AQUIM, P.M., TRIERWEILER, J. Water Reuse in Tannery Beamhouse Process. *Journal of Cleaner Production*, 18, 1543-1550, 2010.
- GUTTERRES, M., VIGANICCO, I. Leather retanning with hydrolyzed protein. *The Journal of the American Leather Chemists Association*, 105, 195-202, 2010.
- GUTTERRES, M., VIGANICCO, I. Leather retanning with hydrolyzed protein. *The Journal of the American Leather Chemists Association*, 105, 195-202, 2010.
- GUTTERRES, M., AQUIM, P. M., PASSOS, J. B., SEVERO, L. S., TRIERWEILER, J. O. Reduction of water demand and treatment cost in tanneries through reuse technique. *The Journal of the American Chemists Association* 103(4), 138-143, 2008.
- GUTTERRES, M., AQUIM, P.M. Wastewater reuse focused on industrial applications. In: Sharma, S.K., Sanghi, R. *Wastewater reuse and management*. 1ed., 127-, Cap. 5. Springer, New York. 2013.

- GUTTERRES, M., BORDIGNON, S. R., BAUR, L. Contamination of tannery residual bath by nitrogen in comparison with carbon and soluble protein contents. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists* 95, 35-38, 2011.
- HAMMAMI, S., OUEJHANI, A., BELLAKHAL, N., DACHRAOUI, M. Application of Doehlert matrix to determine the optimal conditions of electrochemical treatment of tannery effluents. *Journal of Hazardous Materials* 163(1), 251-258, 2009.
- HANG, T.P, BRINDLEY, G.W. Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities. *Clays and Minerals*, 18, 203-212, 1970.
- HO, Y. S., MCKAY, G. Comparative Sorption Kinetic Studies of Dyes and Aromatic Compounds onto Fly Ash. *Journal Environmental Science Health A34*, 1179 – 1204, 1999.
- HO, Y.S. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials* 136 (3), 681-689, 2006.
- HO, Y.S., MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 34 (5), 451-465, 1999.
- HUANG, X., LIAO, X., SHI, B. Adsorption removal of phosphate in industrial wastewater by using metal-loaded skin split waste. *Journal of Hazardous Materials* 166(2-3), 1261- 1265, 2009.
- IMMICH, A.P.S., ULSON DE SOUZA, A.A., ULSON DE SOUZA, S.M.D.A.G. Removal of Remazol Blue RR dye from aqueous solutions with Neem leaves and evaluation of their acute toxicity with *Daphnia magna*. *Journal of Hazardous Materials* 164 (2-3), 1580-1585, 2009.
- INGLEZAKIS, V. J., POULOPOULOS, S. G. *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of operations and environmental applications*: Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam, Netherlands 614p.2006.
- IULTCS. IUE 6-Typical pollution values related to conventional tannery processes. <<http://www.iultcs.org/environment.asp>>, abril/2012. 2012a.
- IULTCS. IUE 4-Assessment for chromium containing waste from the leather industry. <<http://www.iultcs.org/environment.asp>>, abril/2012. 2012b.
- KADIRVELU, K., KARTHIKA, C., VENNILAMANI, N., PATTABHI, S. Activated carbon from industrial solid waste as an adsorbent for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution: kinetic and equilibrium studies. *Chemosphere* 60, 1009-1017, 2005.
- KANTARLI, I. C., YANIK, J. Activated carbon from leather shaving wastes and its application in removal of toxic materials. *Journal of Hazardous Materials* 179(1-3), 348-356, 2010.

KASEVA, M.E., MBULIGWE, S.E. Potential of constructed wetland systems for treating tannery industrial wastewater. *Water Science and Technology* 61 (4), 1043-1052, 2010.

KAVITHA, D., NAMASIVAYAMB, C. Capacity of activated carbon in the removal of acid brilliant blue: Determination of equilibrium and kinetic model parameters. *Chemical Engineering Journal* 139(3), 453-461, 2008.

KELLER, J., STAUDT, R. Gas adsorption equilibria: Experimental methods and adsorption isotherm. Springer, 2005.

KHRAISHEH, M.A.M., AL-GHOUTI, M.A., ALLEN, S.J., AHMAD, M.N. Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite. *Water Research* 39 (5), 922-932, 2005.

KIM, T. -Y., PARK, S. -S., KIM, S. -J., CHO, S. -Y. Separation characteristics of some phenoxy herbicides from aqueous solution. *Adsorption* 14 (4-5), 611-619, 2008.

KOCAOBA, S., AKCIN, G., Removal and recovery of chromium and chromium speciation with MINTEQA2, *Talanta* 57 (1), 23-30, 2002.

KURNIAWAN, A., KOSASIH, A.N., FEBRIANTO, J., JU, Y.-H., SUNARSO, J., INDRASWATI, N., ISMADJI, S. Evaluation of cassava peel waste as lowcost biosorbent for Ni-sorption: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and mechanism. *Chemical Engineering Journal* 172 (1), 158-166, 2011.

KURT, U., APAYDIN, O., GONULLU, M.T. Reduction of COD in wastewater from an organized tannery industrial region by Electro-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials* 143(1-2), 33-40, 2007.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal American Chemical Society* 40, 1361-1403, 1918.

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* 373023-3033, 2003.

LEE, J. -W., JUNG, H. -J., KWAK, D. -H., CHUNG, P. -G. Adsorption of dichloromethane from water onto a hydrophobic polymer resin XAD-1600. *Water Research* 39(4), 617-629, 2005a.

LEYVA-RAMOS, R., BERNAL-JACOME, L.A., MENDOZA-BARRON, J., HERNANDEZ-ORTA, M.M.G. Kinetic modeling of pentachlorophenol adsorption onto granular activated carbon. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 40 (6), 622-629, 2009.

- LEYVA-RAMOS, R., GEANKOPLIS, C.J. Diffusion in liquid-filled pores of activated carbon. I. Pore volume diffusion. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 72 (2), 262-271, 1994.
- LI, W., YUE, Q., TU, P., MA, Z., GAO, B., LI, J., XU, X. Adsorption characteristics of dyes in columns of activated carbon prepared from paper mill sewage sludge. *Chemical Engineering Journal* (in press), 2011.
- LIANG, H., GAO, H., KONG, Q., CHEN, Z. Adsorption of tetrahydrofuran + water solution mixtures by zeolite 4A in a fixed bed. *Journal Chemical Engineering Data* 52, p. 695-698, 2007.
- LIMIN, J., XUEPIN, L., SHI, B. Adsorptive removal of As(V) from aqueous solution by Zr(IV)-loaded skin shavings. *Journal of the American Leather Chemists Association* 104 (9), 308-315, 2009.
- LIU, Y. Is the free energy change of adsorption correctly calculated? *Journal of Chemical and Engineering Data* 54 (7), 1981-1985, 2009.
- LOFRANO, G., MERIC, S., INGLESE, M., NIKOLAU, A., BELGIORNO, V. Fenton oxidation treatment of tannery wastewater and tanning agents: Synthetic tannin and nonylphenol ethoxylate based degreasing agent. *Desalination and Water Treatment* 23 (1-3), 173-180, 2010.
- MACHADO, F.M., BERGMANN, C.P., FERNANDES, T.H., LIMA, E.C., ROYER, B., CALVETE, T., FAGAN, S.B. Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. *Journal of Hazardous Material* 192(3), 1122-1131, 2011.
- MAHMOODI, N.M., ARAMI, M., BAHRAMI, H., KHORRAMFAR, S. The effect of pH on the removal of anionic dyes from colored textile wastewater using a biosorbent. *Journal of Applied Polymer Science* 120 (5), 2996-3003, 2011.
- MANCOPE, F., GUTTERRES, M., DETTMER, AL, BARRIONUEVO, P. Colagênio: estrutura, propriedades e processos. *Anais do XVII Congresso Latino Americano dos Químicos e Técnicos do Couro*, Rio de Janeiro, 2008.
- 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., MALDONADO, F., CUADROS, S., ELENA BAUTISTA, M., MANICH, A.M. Adsorption isotherm, thermodynamic and kinetics studies of polyphenols onto tannery shavings. *Chemical Engineering Journal* 183, 21-29, 2012.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A., BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B Environmental* 87(3-4), 105-145, 2009.

MARUGÁN, J., BRU, D., PABLOS, C., CATALÁ, M. Comparative evaluation of acute toxicity by *Vibrio fischeri* and fern spore based bioassays in the follow-up of toxic chemicals degradation by photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials* 213-214, 117-122, 2012.

MASCIA, M., VACCA, A., POLCARO, A.M., PALMAS, S., RUIZ, J.R., DA POZZO, A. Electrochemical treatment of phenolic waters in presence of chloride with boron-doped diamond (BDD) anodes: Experimental study and mathematical model. *Journal of Hazardous Materials* 174(1-3), 314-332, 2010.

MCCABE, W.L., SMITH, J.C., HARRIOTT, P. *Operaciones unitarias en ingeniería química*. McGraw-Hill, Inc., Madrid, Esp. 1991.

MELLA, B., BORDINGNON, S., QUADROS, A.V., GUTTERRES, M. Avaliação qualitativa das operações unitárias envolvidas nas estações de tratamento de efluentes em curtumes do estado do Rio Grande do Sul. In: XVIII Congresso da Federação Latino Americana dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro, 2012, Montevideo. XVIII Congresso da Federação Latino Americana dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro, 2012.

MELLA, B., GLANERT, A.C.C., GUTTERRES, M. Removal of Chromium from Tanning Wastewater by Chemical Precipitation and Electrocoagulation. In: XXXII Congress of the IULTCS, Istanbul, Turkey, 2013.

MÉNDEZ-DÍAZ, J.D., PRADOS-JOYA, G., RIVERA-UTRILLA, J., LEYVA-RAMOS, R., SÁNCHEZ-POLO, M., FERRO-GARCÍA, M.A., MEDELLÍN-CASTILLO, N.A. Kinetic study of the adsorption of nitroimidazole antibiotics on activated carbons in aqueous phase. *Journal of Colloid and Interface Science* 345 (2), 481-490, 2010.

MILONJIC', S.K. A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal of the Serbian Chemical Society* 72 (12), 1363-1367, 2007.

MIN, K.-S., YU, J.-J., KIM, Y.-J., YUN, Z. Removal of ammonium from tannery wastewater by electrochemical treatment. *Journal of Environmental Science and Health-Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 39(7) 1867-1879, 2004.

MLAIK, N., BOUZID, J., BELBAHRI, L., WOODWARD, S., MECHICHI, T. Combined biological processing and microfiltration in the treatment of unhairing wastewater. *Environmental Science and Pollution Research* 19 (1), 226-234, 2012.

- MOAZED, H. Ammonium ion removal from wastewater by a natural resin. *Journal of Environmental Science and Technology* 1(1), 11-18, 2008.
- MOHAMED, O.A., KASSEM, N.F. Utilization of waste leather shavings as filler in paper making. *Journal of Applied Polymer Science* 118 (3), 1713-1719, 2010.
- MOHAN, D., PITTMAN JR., C. U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents- A critical review. *Journal of Hazardous Materials* 142(1-2), 1-53, 2007.
- MURUGANANTHAN, M., BHASKAR RAJU, G., PRABHAKAR, S. Removal of sulfide, sulfate and sulfite ions by electro coagulation. *Journal of Hazardous Materials* 109 (1-3), 37-44, 2004.
- NAGARALE, R.K., GOHIL, G.S., SHAHI, V.K. Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes. *Advances in Colloid and Interface Science* 119 (2-3), 97-130, 2006.
- NAMASIVAYAN, C., KAVITHA, D. IR, XRD and SEM studies on the mechanism of adsorption of dyes and phenols by coir pith carbon from aqueous phase. *Microchemical Journal* 82, 43-48, 2006.
- NAZEER, R.A., KAVITHA, R., GANESH, R.J., NAQASH, S.Y., KUMAR, N.S.S., RANJITH, R. Detection of collagen through FTIR and HPLC from the body and foot of *Donax cuneatus* Linnaeus, 1758. *Journal of Food Science and Technology*, 1-6 (in press)2012.
- NELSON, D.L., COX, M.M. *Lehninger princípios de bioquímica*. Sarvier, 975 p., 3<sup>a</sup> ed., São Paulo. 2002.
- NETO, B.B., SCARMINIO, I.S., BRUNS, R.E. *Como fazer experimentos: Aplicações na Ciência e na Indústria*. 4. ed.-Dados Eletrônicos, Porto Alegre, Bookman, 2010.
- NOROOZI, B., SORIAL, G. A., BAHRAMI, H., ARAMI, M. Equilibrium and kinetic adsorption studies of a cationic dye by a natural adsorbent-Silkworm pupa. *Journal of Hazardous Materials* 139, 167-174, 2007.
- OLIVEIRA, D. Q. L. *Tratamento de rejeitos sólidos contendo cromo da indústria de couro: Uso em um processo de adsorção e como fonte de nitrogênio na agricultura*. (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.
- OLIVEIRA, D.Q.L., GONC,ALVES, M., OLIVEIRA, L.C.A., GUILHERME, L.R.G. Removal of As(V) and Cr(VI) from aqueous solutions using solid waste from leather industry. *Journal of Hazardous Materials* 151(1), 280-284, 2008a.

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, 2008b.

OLIVEIRA, L.C.A., GONÇALVES, M., OLIVEIRA, D.Q.L., GUERREIRO, M.C., GUILHERME, L.R.G., DALLAGO, R.M. Solid waste from leather industry as adsorbent of organic dyes in aqueous-medium. *Journal of Hazardous Materials* 141(1), 344-347, 2007.

OLLER, I., MALATO, S., SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review. *Science of the Total Environment* 409 (20), 4141-4166, 2011.

OUAZENE, N., LOUNIS, A. Adsorption characteristics of CI Basic Blue3 from aqueous solution onto Aleppo pine-tree sawdust. *Coloration Technology* 128 (1), 21-27, 2012.

OUEJHANI, A., HELLAL, F., DACHRAOUI, M., LALLEVÉ, G., FAUVARQUE, J.F. Application of Doehlert matrix to the study of electrochemical oxidation of Cr(III) to Cr(VI) in order to recover chromium from wastewater tanning baths. *Journal of Hazardous Materials* 157(2-3), 423-431, 2008.

ÖZTÜRK, N., BEKTAS, T. E. Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials. *Journal of Hazardous Material* B112, 155-162, 2004.

ÖZTÜRK, N., BEKTAS, T. E. A kinetic study of nitrite adsorption onto sepiolite and powdered activated carbon. *Desalination* 223, 174-179, 2008.

PANIZZA, M., CERISOLA, G. Electrochemical oxidation as a final treatment of synthetic tannery wastewater. *Environmental Science and Technology* 38(20), 5470-5475, 2004.

PEREIRA, S.V. Obtenção de cromato de sódio a partir das cinzas de incineração de resíduos de couro do setor calçadista visando à produção de sulfato básico de cromo. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.

PERUZO, L.C. Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes de indústrias têxteis em colunas de adsorção. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

PETRUZZELLI, D., TIRAVANTI, G., SANTORI, M., PASSINO, R. Chromium removal and recovery from tannery wastes: Laboratory investigation and field experience on a 10 m<sup>3</sup>/d demonstration plant. *Water Science and Technology* 30 (3 pt 3), 225-233, 1994.

PICCIN, J. S., VIEIRA, M. L. G., GONÇALVES, J. O., DOTTO, G. L., PINTO, L. A. A. Adsorption of FD&C Red No. 40 by chitosan: Isotherms analysis. *Journal of Food Engineering* 95(1), 16-20, 2009.

PICCIN, J.S., DOTTO, G.L., PINTO, L.A.A. Adsorption isotherms and thermochemical data of FD&C Red n° 40 binding by chitosan. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 28(2), 195-302, 2011a.

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 and Engineering Data* 56 (10), 3759-3765, 2011b.

PICCIN, J.S., GOMES, C.S., FERIS, L.A., GUTTERRES, M. Kinetics and isotherms of leather dyes adsorption by tannery solid waste. *Chemical Engineering Journal* 183 (15), 30-38, 2012.

PLAZINSKI, W., RUDZINSKI, W. Kinetics of adsorption at solid/Solution interfaces controlled by intraparticle diffusion: A theoretical analysis. *Journal of Physical Chemistry C* 113(28), 12495-12501, 2009.

POHL, P. Application of ion-exchange resins to the fractionation of metals in water. *TrAC-Trends in Analytical Chemistry* 25 (1), 31-43, 2006.

PRIEBE, G., GUTTERRES, M. Olein production from pre-fleshing residues of hides in tanneries. *Latin American Applied Research*, 42, 71-76, 2012a.

PRIEBE, G., GUTTERRES, M. Gas chromatography as tool for quality control in production of bovine tallow olein. *The Journal of the American Leather Chemists Association*, 107, 116-122, 2012b.

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.

RAFATULLAH, M., SULAIMAN, O., HASHIM, R., AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials* 177 (1-3), 70-80, 2010.

"RAMACHANDRAN, G. N., REDDI, A. H. *Biochemistry of Collagen*. Plenum Press, 191 p., Nova York, 1976."

RAO, J.R., THANIKAVELAN, P., SREERAM, K.J., NAIR, B.U. Green route for the utilization of chrome shavings (chromium-containing solid waste) in tanning industry. *Environmental Science and Technology* 36 (6), 1372-1376. 2002.

REED, R. *Science for Studies of Leather Technology*. Oxford, Pergamon Press Ltd., p.140. 1996.

- REHMAN, M.S.U., KIM, I., HAN, J.-I. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by sugar extracted spent rice biomass. *Carbohydrate Polymers* 90 (3), 1314-1322, 2012.
- ROBERT, L. Elastin, past, present and future. *Pathologie Biologie*, 50(8), 503-511, 2002.
- RODRIGUEZ, T., BOTELHO, D., CLETO, E. Tratamiento de efluentes industriales de naturaleza recalcitrante usando ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta. *Revista Facultad de Ingeniería* (46), 24-38, 2008.
- ROESSLER, A., JIN, X. State of the art technologies and new electrochemical methods for the reduction of vat dyes. *Dyes and Pigments* 59(3), 223-235, 2003.
- ROZADA, F., CALVO, L. F., GARCÍA, A. I., MATIN-VILLACORTA, J., OTERO, M. Dye adsorption by sewage sludge-based activated carbons in batch and fixed-bed systems. *Bioresouce Technology* 87, 221-230, 2003.
- ROŽIC, M., CERJAN-STEFANOVIC, Š., KURAJICA, S., VANCINA, V., HODŽIC, E. Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites. *Water Research* 34(14), 3675-3681, 2000.
- RUTHVEN, D.M. Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley & Sons, Inc. 1984.
- SAALAN, H. F., SOROUR, M. H. AND TEWFIK, S. K. Simulation and optimization of a membrane system for chromium recovery from tanning wastes. *Desalination* 141, 315-324, 2001.
- SANGHI, R., BHATTACHARYA, B. Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents. *Coloration Technology* 118(5), 256-259, 2002.
- SANTOS, L.M., GUTTERRES, M. Reusing of a hide waste for leather fatliquoring. *Journal of Cleaner Production* 15, 12-16, 2007.
- SARAVANABHAVAN, S., SREERAM, K.J., RAO, J.R., NAIR, B.U. The use of toxic solid waste for the adsorption of dyes from waste streams. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 82(2), 407-413, 2007.
- SAUER, T.P., CASARIL, L., OBERZINER, A.L.B., JOSÉ, H.J., MOREIRA, R.D.F.P.M. Advanced oxidation processes applied to tannery wastewater containing Direct Black 38- Elimination and degradation kinetics. *Journal of Hazardous Materials* 135 (1-3), 274-279, 2006a.
- SCHOLZ, W. AND LUCAS, M. Techno-economic evaluation of membrane filtration for the recovery and reuse of tanning chemicals. *Water Research* 37, 1859-1867 2003.

- SENGIL, I.A., KULAÇ, S., ÖZACAR, M. Treatment of tannery liming drum wastewater by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials* 167 (1-3), 940-946, 2009.
- SENTHIL KUMAR, P., RAMALINGAM, S., SENTHAMARAI, C., NIRANJANAA, M., VIJAYALAKSHMI, P., SIVANESAN, S. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination* 261 (1-2), 52-60, 2010.
- SEPÚLVEDA, L., FERNÁNDEZ, K., CONTRERAS, E., PALMA, C. Adsorption of dyes using peat: Equilibrium and kinetic studies. *Environmental Technology* 25(9), 987-996, 2004.
- SEVERO, L.S. Aplicação de Modelo de Programação na Indústria do Couro. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.
- SHAO-LAN, D., LING, L., AI-TAO, Z. Study on the ammonia nitrogen removal from tannery wastewater by natural and synthetic zeolite. XXX IULTCS Congress Beijing;2009.
- SILVA, E.U. Modelagem e simulação numérica de uma unidade de leito móvel simulado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2000.
- SILVA, R.C., PETZHOLD, C.L., GUTTERRES, M., DALLABA, K. Influência da massa molar de polímeros acrílicos (obtidos via ATRP) no tratamento de couro. *Revista do Couro, Estância Velha*, 185, 62-68, 2006.
- SKODRAS. G., DIAMANTOPOULOU, I. R., PANTOLEONTOS, G., SAKELLAROPOULOS, G.P. Kinetic studies of elemental mercury adsorption in activated carbon fixed bed reactor. *Journal of Hazardous Materials* 158, 1-13, 2008.
- SONG, S., ZHAN, L., HE, Z., LIN, L., TU, J., ZHANG, Z., CHEN, J., XU, L. Mechanism of the anodic oxidation of 4-chloro-3-methyl phenol in aqueous solution using Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb/PbO<sub>2</sub> electrodes. *Journal of Hazardous Materials* 175(1-3), 614-621, 2010.
- 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.
- SOUZA, F.R. Aplicação de enzimas no processamento de couros: Comparação entre processos químicos e coenzimáticos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

SOUZA, F.R., ALENCAR, M.I., GUTTERRES, M. Aplicação de enzimas no processamento de couros: comparação entre processos químicos e coenzimáticos. In: XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2010, Foz do Iguaçu, 2010.

SREERAM, K.J., RAO, J.R., NAIR, B.U. Chromium(III) pigments: Use of leather wastes as alternative starting material. *Journal of the American Leather Chemists Association* 106 (7), 219-225, 2011.

SRINIVASAN, A., VIRARAGHAVAN, T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. *Journal of Environmental Management* 91 (10), 1915-1929, 2010.

SRINIVASAN, S.V., MARY, G.P.S., KALYANARAMAN, C., SURESHKUMAR, P.S., SRI BALAKAMESWARI, K., SUTHANTHARARAJAN, R., RAVINDRANATH, E. Combined advanced oxidation and biological treatment of tannery effluent. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 1-6 in press, 2012.

SUCIU, N.A., FERRARI, T., FERRARI, F., TREVISAN, M., CAPRI, E. Pesticide removal from waste spray-tank water by organoclay adsorption after field application: an approach for a formulation of cyprodinil containing antifoaming/defoaming agents. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-8 (in Press), 2012.

SULAYMON, A. H., ABID, B. A., AL-NAJAR, J. A. Removal of lead copper chromium and cobalt ions onto granular activated carbon in batch and fixed-bed adsorbers. *Chemical Engineering Journal*, 155 (3), 647-653, 2009.

SUNDAR, V.J., GNANAMANI, A., MURALIDHARAN, C., CHANDRABABU, N.K., MANDAL, A.B. Recovery and utilization of proteinous wastes of leather making: A review. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 10 (2), 151-163, 2011.

SUZUKI, M. *Adsorption Engineering*. Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam, Netherlands 25, 1990.

SZPYRKOWICZ, L., KAUL, S.N., NETI, R.N., SATYANARAYAN, S. Influence of anode material on electrochemical oxidation for the treatment of tannery wastewater. *Water Research* 39(8), 1601-1613, 2005a.

SZPYRKOWICZ, L., KELSALL, G.H., KAUL, S.N., DE FAVERI, M. Performance of electrochemical reactor for treatment of tannery wastewaters. *Chemical Engineering Science* 56(4), 1579-1586, 2001.

TAFFAREL, S.R., RUBIO, J. Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate from aqueous solution using a modified natural zeolite with CTAB. *Minerals Engineering in Press* 2010.

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.

TAHIRI, S., DE LA GUARDIA, M. Treatment and valorization of leather industry solid wastes: A review. *Journal of the American Leather Chemists Association* 104 (2), 52-67, 2009.

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 (2), 393-411, 2003.

TAN, I. A. W., AHMAD, A. L., HAMEED, B. H. Optimization of preparation conditions for activated carbons from coconut husk using response surface methodology. *Chemical Engineering Journal* 137(3), 462-460, 2007.

TAO, W., LI, A., LONG, C., QIAN, H., XU, D., CHEN, J. Adsorption of 5-sodiosulfoisophthalic acids from aqueous solution onto poly(2-vinylpyridine) resin. *Journal of Hazardous Materials* 175(1-3), 111-116, 2010.

TCHAMANGO, S., NANSEU-NJIKI, C.P., NGAMENI, E., HADJIEV, D., DARCHEN, A. Treatment of dairy effluents by electrocoagulation using aluminium electrodes. *Science of the Total Environment* 408(4), 947-952, 2010.

TIRAVANTI, G., PETRUZZELLI, D., PASSINO, R. Pretreatment of tannery wastewaters by an ion exchange process for Cr(III) removal and recovery. *Water Science and Technology* 36(2-3), 197-207, 1997.

TRIPATHI, P., SRIVASTAVA, V.C., KUMAR, A. Optimization of an azo dye batch adsorption parameters using Box-Behnken design. *Desalination* 249 (3), 1273-1279, 2009.

TSENG, R. L., WU, F. C., JUANG, R. S. Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons. *Carbon* 41, 487-495, 2003.

UZUN, I., GÜZEL, F. Rate studies on the adsorption of some dyestuffs and p-nitrophenol by chitosan and monocarboxymethylate (mcm)-chitosan from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, B118, 141-154, 2005.

VAN DEN HUL, H.J., LYKLEMA, J. Determination of specific surface areas of dispersed materials. Comparison of the negative adsorption method with some other methods. *Journal of the American Chemical Society* 90 (12), 3010-3015, 1968.

VIJAYALAKSHMI, P., RAJU, G.B., GNANAMANI, A. Advanced oxidation and electrooxidation as tertiary treatment techniques to improve the purity of tannery wastewater. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 50 (17), 10194-10200, 2011.

- VOLZONE, C., GARRIDO, L.B. Use of modified hydroxy-aluminum bentonites for chromium(III) removal from solutions. *Journal of Environmental Management* 88(4), 1640-1648, 2008.
- WAKAO, N., FUNAZKRI, T. Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds. Correlation of sherwood numbers. *Chemical Engineering Science* 33 (10), 1375-1384, 1978.
- WANG, J.H.-C. Mechanobiology of tendon. *Journal of Biomechanics* 39 (9), 1563-1582, 2006.
- WANG, Y.-L., LIAO, X.-P., GU, Y.-C., ZHAO, S.-L., SHI, B. Alternative utilization of skin wastes: Preparation of a Fe(III)-loaded adsorbent for anionic dyes in aqueous solution. *Journal of the Society of Leather Technologies and Chemists* 90(5), 205- 210, 2006.
- WEBER, T.W., CHAKRAVORTI, R.K. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChE Journal* 20 (2) , 228-238, 1974.
- WILKE, C.R., CHANG, P. Correlation of diffusion coefficients in dilute solution. *AIChE Journal*, 1957.
- WONG, Y.C., SZETO, Y.S., CHEUNG, W.H., MCKAY, G. Adsorption of Acid dyes on chitosan – Equilibrium isotherm analyses. *Process Biochemistry* 39(6), 695-704, 2004.
- WORCH, E. Fixed-bed adsorption in drinking water treatment: A critical review on models and parameter estimation. *Journal of Water Supply Research and Technology - AQUA* 57 (3), 171 - 183, 2008.
- WU, F. C., TSENG, R. L., JUANG, R. S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye chitosan systems. *Chemical Engineering Journal*, 150, 366–373, 2009.
- 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 (3), 613-618, 2001.
- YILMAZ, G., LEMAIRE, R., KELLER, J., YUAN, Z. Simultaneous nitrification, denitrification, and phosphorus removal from nutrient-rich industrial wastewater using granular sludge. *Biotechnology and Bioengineering* 100(3), 529 - 541, 2007.
- YILMAZ, O., CEM KANTARLI, I., YUKSEL, M., SAGLAM, M., YANIK, J. Conversion of leather wastes to useful products. *Resources, Conservation and Recycling* 49, 436 - 448, 2007.
- YOUSEF, R.I., EL-ESWED, B., AL-MUHTASEB, A.H. Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics,

mechanism, and thermodynamics studies. *Chemical Engineering Journal* 171 (3), 1143-1149, 2011.

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.

ZHENG, H., HAN, L., MA, H., ZHENG, Y., ZHANG, H., LIU, D., LIANG, S. Adsorption characteristics of ammonium ion by zeolite 13X. *Journal of Hazardous Material* 158, 577-584, 2008.

## Apêndice A - Curva padrão de concentração obtida por espectrofotometria para os corantes estudados

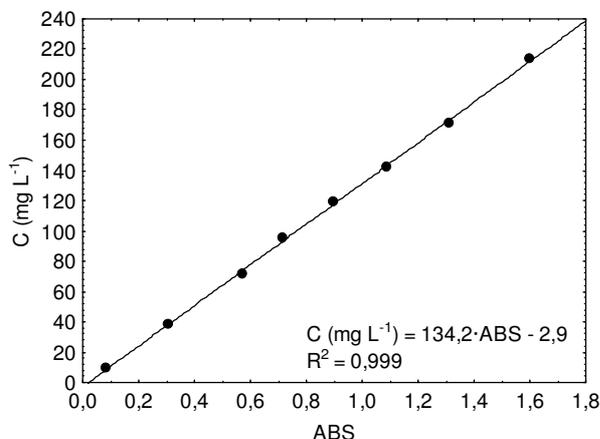


Figura 41 - Curva padrão de concentração versus absorvância para o corante Amarelo 194 a 475 nm

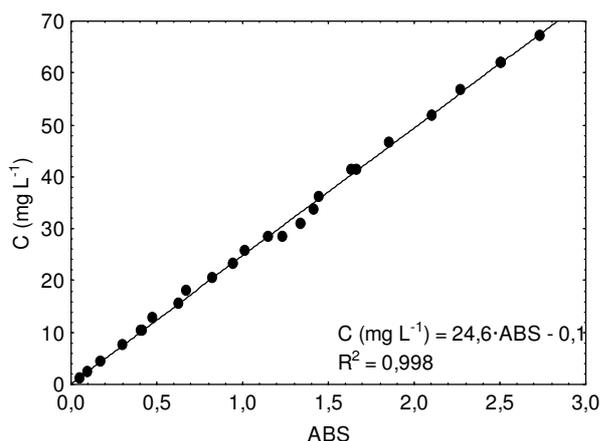


Figura 42 - Curva padrão de concentração versus absorvância para o corante Vermelho 357 a 494 nm

Para o corante Preto 210 observou-se que o mesmo apresentava variação na intensidade da cor em função do pH. Desta forma, foram obtidas curvas padrões em diferentes pH na faixa do estudo, sendo ajustada a cada uma delas uma equação do tipo  $Y = a \cdot X$ , sendo Y a concentração e X a absorvância e a o coeficiente angular da reta. Os valores de a foram plotados em função do pH obtido, e uma equação cúbica foi utilizada para a predição do valor de a em função do pH. A Figura 43 apresenta os gráficos de relação entre a concentração e a absorvância e a Figura 44 a relação entre o coeficiente angular da reta (a) e o pH. A equação geral para predição da concentração em função do pH e da absorvância é apresentada pela Equação 50:

a)

b)

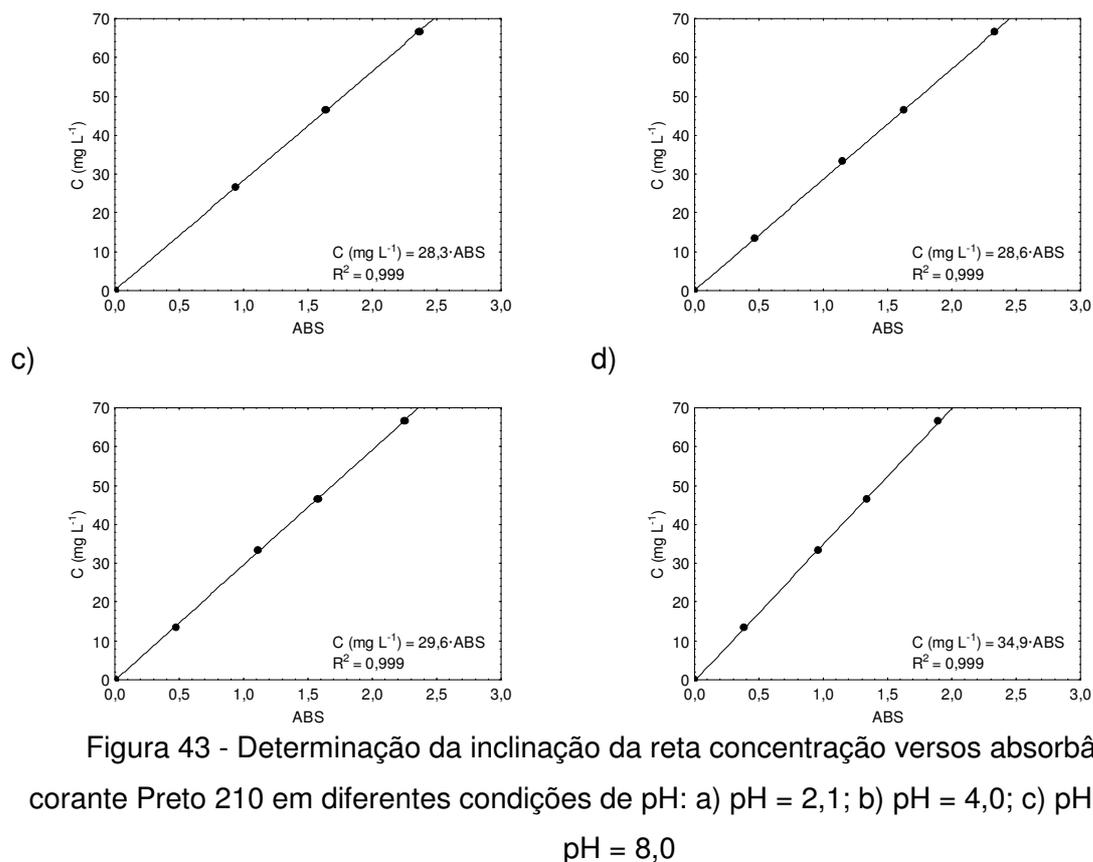


Figura 43 - Determinação da inclinação da reta concentração versus absorvância do corante Preto 210 em diferentes condições de pH: a) pH = 2,1; b) pH = 4,0; c) pH = 6,0; d) pH = 8,0

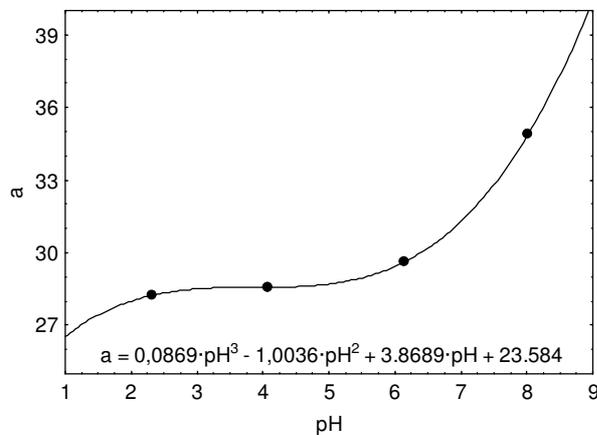


Figura 44 - Inclinação (a) versus pH da solução para o corante Preto 210

Esta forma, a equação geral da concentração em função do pH e da absorvância é dada por:

$$C (mg L^{-1}) = (0,0869 \cdot pH^3 - 1,0036 \cdot pH^2 + 3,8689 \cdot pH + 23,584) \cdot ABS \quad (46)$$

## Apêndice B - Obtenção dos efluentes em escala piloto

Tabela 23 - Formulação de tingimento utilizado para obtenção dos efluentes de tingimento

%	Produto	Tempo (min)	Controles
Etapa 1: Remolho-Lavagem ácida			
300	Água 30 °C		
0,2	Ácido fórmico (1:10)		
0,2	Tensoativo (Eusapon L-DE)	30	Esgotar
Etapa 2: Desacidulação			
150	Água 45 °C		
2,0	Formiato de sódio		
0,5+0,5	Bicarbonato de sódio	60	pH 5,5; Φ=ok
			Esgotar
Etapa 3: Lavagem			
300	Água 25 °C	10	Esgotar
Etapa 4: Recurtimento-Engraxe-Tingimento			
50	Água 25 °C		
2,0	Óleo sintético (1:5 60 °C) (lipodermliker LA-1)	20	
5,0	Rec. Sint. Subst. (Sandotan SGP)		
3,0	Recurtente polimérico (Relugan RV)	60	
3,0	Naftaleno Sulfônico (Tanicor AS6P)		
2,5	Corante	60	Atravessamento=ok
150	Água 60 °C		
6,0	Óleo sintético (1:5 60 °C) (lipodermliker LA-SLF)	50	
1,0	Ácido fórmico (1:10)	20	
0,5+0,5	Ácido fórmico (1:10)	30	pH 3,5
			Esgotar
Etapa 5: Lavagem			
200	Água 25 °C	10	Esgotar
Etapa 6: 2° Tingimento (Remonte)			
100	Água 60 °C		
1,5	Corante	30	
1	Ácido fórmico (1:10)	15	Esgotar
Etapa 7: Lavagem			
300	Água 25 °C	10	Esgotar

## Apêndice C - Caracterização do material adsorvente

### a) Determinação da massa específica

Três picnômetros foram usados para a determinação da massa específica dos adsorventes. Os picnômetros foram calibrados com água a 25 °C ( $\rho=997,08 \text{ kg m}^{-3}$ , GEANKOPLIS, 1995), sendo que o volume do picnômetro dado pela Equação 51, e os dados apresentados na Tabela 25

$$V_{pic} = \frac{m_1 - m_t}{\rho_{\text{água}}} \quad (47)$$

sendo,

$m_t$ : massa do picnômetro vazio;

$m_1$ : massa do picnômetro avolumado com água.

Tabela 24 - Calibração dos picnômetros utilizados

Picnômetro	$m_t$ (g)	$m_1$ (g)	$V_{pic}$ (mL)
1	35.7368	90.9753	55.4003
2	34.0160	89.1336	55.2790
3	34.9335	90.2298	55.4582

Após, os picnômetros foram secos e foi adicionado uma amostra de adsorvente. Após verificado a massa, o picnômetro foi avolumado com água. O volume ocupado pela amostra foi calculado pela diferença entre o volume do picnômetro e o volume ocupado pela água, de acordo com a Equação 52.

$$V_{amostra} = V_{pic} - V_{\text{água}} = V_{pic} - \frac{m_3 - m_2}{\rho_{\text{água}}} \quad (48)$$

sendo,

$m_2$ : massa do picnômetro e a amostras;

$m_3$ : massa do picnômetro, amostra e avolumado com água.

Desta forma, a massa específica da amostra foi determinada pela relação entre a massa de amostra e o volume ocupado por ela, de acordo com a Equação 53. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 26.

$$\rho = \frac{m_2 - m_t}{V_{amostra}} \quad (49)$$

Tabela 25 - Resultados observados para a determinação da massa específica do farelo de couro utilizado como adsorvente

Amostra	Piôcnômetro	$m_2$ (g)	$m_3$ (g)	$V_{\text{água}}$ (mL)	$V_{\text{amostra}}$ (mL)	$\rho$ (kg m <sup>-3</sup> )
Couro wet-blue	1	37,4284	91,5189	54,2489	1,1514	1469,2
	2	35,7910	89,7038	54,0707	1,2083	1469,0
	3	36,2796	90,6257	54,5053	0,9530	1412,5
Couro vegetal	1	37,4499	91,5174	54,2258	1,1744	1458,7
	2	35,8051	89,7169	54,0696	1,2094	1479,4
	3	36,3398	90,5866	54,4056	1,0526	1336,0

b) Análise Granulométrica

A análise granulométrica foi realizada através de ensaios em peneira padrão serie Tyllor e o diâmetro médio de partícula calculado de acordo com a equação de Sauter, que se refere ao diâmetro médio referente a superfície específica, ou seja um diâmetro médio referente a relação volume/área, foi obtido de acordo com a Equação 54. Os resultados estão apresentados na Tabela 27 e 28.

$$D_p = 1 / \sum x_i / \bar{D}_i \quad (50)$$

Sendo,

$x_i$ : fração mássica retida na peneira  $i$ ;

$\bar{d}_i$ : média das aberturas das peneiras  $i$  e  $i-1$ .

Tabela 26 - Caracterização granulométrica do farelo de couro wet-blue.

Número da Malha	$m$ (g)	$\bar{D}_i$ (mm)	$x_i$	$x_i / \bar{D}_i$
#4	0,2957	5,745	0,0049	0,0009
#5	1,4251	4,360	0,0237	0,0054
#6	9,1823	3,660	0,1528	0,0417
#7	7,5960	3,075	0,1264	0,0411
#10	22,5725	2,235	0,3756	0,1680
#12	9,3479	1,540	0,1555	0,1010
#14	5,4201	1,295	0,0902	0,0696
#16	1,6932	1,090	0,0282	0,0258
#24	1,9611	0,846	0,0326	0,0386
#28	0,1881	0,648	0,0031	0,0048
#42	0,3714	0,473	0,0062	0,0131
#48	0,0503	0,324	0,0008	0,0026
$\Sigma$	60,1037			0,5127
$D_p$ (mm)				1,9505

Tabela 27 - Caracterização granulométrica do farelo de couro vegetal.

Número da Malha	m (g)	$\bar{D}_i$ (mm)	$x_i$	$x_i/\bar{D}_i$
#4	0,2899	5,745	0,0048	0,0008
#5	1,4175	4,360	0,0236	0,0054
#6	9,1733	3,660	0,1526	0,0417
#7	7,5852	3,075	0,1262	0,0410
#10	22,5577	2,235	0,3753	0,1679
#12	9,3264	1,540	0,1552	0,1008
#14	5,3945	1,295	0,0898	0,0693
#16	1,6628	1,090	0,0277	0,0254
#24	1,9220	0,846	0,0320	0,0378
#28	0,1370	0,648	0,0023	0,0035
#42	0,3014	0,473	0,0050	0,0106
#48	0,0000	0,324	0,0000	0,0000
$\Sigma$	59,7678			0,5043
$D_p$ (mm)				1,9830

## c) Área superficial

A Figura 45 apresenta as isotermas de adsorção do corante azul de metileno pelos adsorventes estudados, linearizada de acordo com o modelo de Langmuir. Os valores da máxima capacidade de adsorção observado, em diferentes unidades, e a área superficial são apresentados na Tabela 29. O valor do desvio padrão foi calculado a partir da covariância do valor de  $q_m$ .

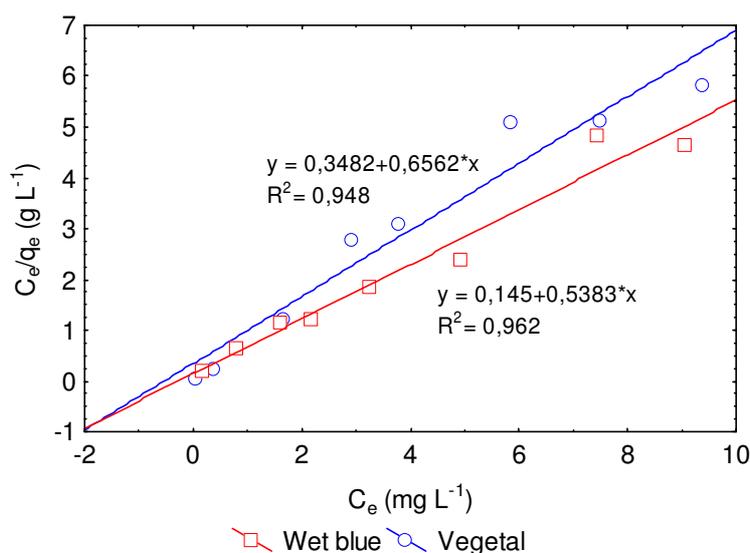


Figura 45 - Isotermas de adsorção linearizadas de acordo com o modelo de Langmuir de azul de metileno para o farelo de couro *wet blue* e farelo de couro vegetal

Tabela 28 - Valores obtidos para a área superficial resíduos de couro utilizados como adsorvente

Adsorvente	$q_m$			A
	$(\text{mg g}^{-1})$	$(\text{mol g}^{-1}) \cdot 10^6$	$(\text{moléculas g}^{-1}) \cdot 10^{-18}$	$(\text{m}^2 \text{g}^{-1})$
<i>wet blue</i>	$1,86 \pm 0,36$	$4,97 \pm 0,98$	$2,99 \pm 0,59$	$3,23 \pm 0,63$
Vegetal	$1,52 \pm 0,26$	$4,08 \pm 0,68$	$2,45 \pm 0,41$	$2,65 \pm 0,45$

## Apêndice D - Linhas de comando do software Matlab® utilizadas para correlação das isotermas e cinéticas de adsorção

### a) Isotermas de adsorção

```

clear all
clc

% Ce_m: Vetor concentração de equilíbrio média
Ce_m=input('Valores de Ce da seguinte forma: [x1;x2;...;xn]=> ');
;
% qe1: Vetor concentração de equilíbrio na fase sólida 1
qe1= input('Valores de qe da seguinte forma: [x1;x2;...;xn]=> ');
% qe2: Vetor concentração de equilíbrio na fase sólida 2
qe2= input('Valores de qe da seguinte forma: [x1;x2;...;xn]=> ');

%Adicionando os dados apenas em uma coluna;
Ce=[Ce_m; Ce_m]; %pois existe duas replicas da análise
qe=[qe1;qe2]; %Para que fique apenas uma coluna de X e uma de Y
n=length(Ce);
%
%Modelo de Henry
alfa_0=[1]';
[alfa S_min]=lsqnonlin('Henry_erro', alfa_0,[0],[],[],Ce,qe);
kH=alfa(1);
y_exp=qe;
%Análise da regressão
np=length(alfa);
y_mod=kH*Ce;
[R2_Henry, R2_Henry_ajust]=jssp_r2(y_exp,y_mod,n,np);
[Erro_Henry]=jssp_erm(y_exp,y_mod,n);
%
%Modelo de Lagmuir
alfa_0=[kH 100]';
[alfa S_min]=lsqnonlin('Langmuir_erro', alfa_0,[0 0],[],[],Ce,qe);
kL=alfa(1);
qm=alfa(2);
%Análise da regressão
np=length(alfa);
y_mod=kL*qm*Ce./(1+(kL*Ce));
[R2_Lang, R2_Lang_ajust]=jssp_r2(y_exp,y_mod,n,np);
[Erro_Lang]=jssp_erm(y_exp,y_mod,n);
%
%Modelo de freudlich
alfa_0=[1, kH]';
[alfa S_min]=lsqnonlin('Freundlich_erro', alfa_0,[0 0],[],[],Ce,qe);
kF=alfa(2);
nF=1/alfa(1);
%Análise da regressão
np=length(alfa);
y_mod=(kF.*Ce.^(1/nF));
[R2_Freud, R2_Freud_ajust]=jssp_r2(y_exp,y_mod,n,np);
[Erro_Freud]=jssp_erm(y_exp,y_mod,n);
%
%Modelo de BET

```



```
erro=abs(qe-qe_mod).^2;
```

#### ii) Modelo de Langmuir (Langmuir\_erro)

```
function erro=Langmuir_erro(alfa,Ce,qe)
qe_mod=(alfa(1)*alfa(2).*Ce)/(1+(alfa(1).*Ce));
erro=abs(qe-qe_mod).^2;
```

#### iii) Modelo de Freundlich (Freundlich\_erro)

```
function erro=Freundlich_erro(alfa,Ce,qe)
qe_mod=alfa(2).*(Ce.^(alfa(1)));
erro=abs(qe-qe_mod).^2;
```

#### iv) Modelo de BET (BET\_erro)

```
function erro=BET_erro(alfa,Ce,qe)
qe_mod=(alfa(2).*Ce)/((1-(alfa(1).*Ce)).*(1-(alfa(1).*Ce)+(alfa(3).*Ce)));
erro=abs(qe-qe_mod).^2;
```

### c) Avaliação da qualidade de ajuste dos dados

#### i) Coeficiente de determinação (R2) (jsp\_r2)

```
function [r2, r2_ajust]=jsp_r2(y_exp,y_mod,n, np)
%y_exp: matriz dos valores experimentais da variável dependente;
%y_mod: matriz dos valores preditos pelo modelo;
%n: número de pontos experimentais;
%np: número de parâmetros do modelo.
r2=1-((sum((y_mod-y_exp).^2))/(sum((y_exp-mean(y_exp)).^2)));
r2_ajust=1-((n-1)/(n-np))*((sum((y_mod-y_exp).^2))/(sum((y_exp-mean(y_exp)).^2)));
```

#### ii) Erro relativo médio (E) (jsp\_erm)

```
function [ERM]=jsp_erm(y_exp,y_mod,n)
ERM=sum(abs(y_mod-y_exp)./y_exp)*100/n;
```

### d) Cinéticas de adsorção: modelos reacionais

```
clear all
clc
% t: Vetor tempo (min)
t= input('Valores de t da seguinte forma: [x1;x2;...;xn]=> ');
% Ct: Vetor concentração
qt= input('Valores de qt da seguinte forma: [x1;x2;...;xn]=> ');
n=length(t);
%
%-----
%Modelo de pseudo-primeira ordem
alfa_0=[400 -0.1]';
[alfa S_min]=lsqnonlin('prim_ord_erro', alfa_0,[],[],[],t,qt);
q1=alfa(1);
k1=alfa(2);
%Análise da regressão
np=length(alfa);
y_mod=q1*(1-exp(-(k1*t)));
```

```

y_exp=qt;
R2_1, R2_1_ajust]=jssp_r2(y_exp,y_mod,n,np);
%retirando valores de y_exp=0
y_exp=qt(2,:);
y_mod=y_mod(2,:);
[Erro_1]=jssp_erm(y_exp,y_mod,n);
%
%Modelo de pseudo-segunda ordem
alfa_0=[400 -0.1]';
[alfa S_min]=lsqnonlin('seg_ord_erro', alfa_0,[],[],[],t,qt);
q2=alfa(1);
k2=alfa(2)/(q2^2);
%Análise da regressão
np=length(alfa);
y_mod=t./((1/(k2*q2^2))+t/q2);
y_exp=qt;
[R2_2, R2_2_ajust]=jssp_r2(y_exp,y_mod,n,np);
%retirando valores de y_exp=0
y_exp=qt(2,:);
y_mod=y_mod(2,:);
[Erro_2]=jssp_erm(y_exp,y_mod,n);
%
%Modelo de Elovich
alfa_0=[400 1]';
[alfa S_min]=lsqnonlin('elovich_erro', alfa_0,[],[],[],t,qt);
a_El=alfa(1);
b_El=alfa(2)/a_El;
%Análise da regressão
np=length(alfa);
y_mod=(1/a_El)*log(1+a_El*b_El*t);
y_exp=qt;
[R2_El, R2_El_ajust]=jssp_r2(y_exp,y_mod,n,np);
%retirando valores de y_exp=0
y_exp=qt(2,:);
y_mod=y_mod(2,:);
[Erro_El]=jssp_erm(y_exp,y_mod,n);
%
'Tabelas dos dados obtidos'
Tabela_1={'Parâmetro', 'Valor_obs';...
'primeira_ordem', '', '';...
'k1', -k1;...
'q1', q1;...
'E(%)', Erro_1;...
'R^2', R2_1;...
'segunda_ordem', '', '';...
'k2', k2;...
'q2', q2;...
'E(%)', Erro_2;...
'R^2', R2_2;...
'Elovich', '';...
'a', a_El;...
'b', b_El;...
'E(%)', Erro_El;...
'R^2', R2_El}
pause
%
%Gerando gráfico dos valores observados em função dos falores preditos
t_mod=[0:1:120];
qt_mod_1=q1*(1-exp(-(k1*t_mod)));
qt_mod_2=t_mod./((1/(k2*q2^2))+t_mod/q2);
qt_mod_El=(1/a_El)*log(1+a_El*b_El*t_mod);

```



```

'2-Langmuir'
'3-BET'
iso=input('Isoterma tipo => ');
if iso==1;
    'Henry'
    kH=input('Valor de kH=> ');
    Ce=(V/m)*C0/(kH+(V/m));
    qe=kH*Ce;
elseif iso==2
    'Langmuir'
    kL=input('Valor de kL=> ');
    qm=input('Valor de qm=> ');
    pol=[kL ((m*kL*qm/V)+1-(C0*kL)) (-C0)];
    Ce=max(roots(pol));
    qe=kL*qm*Ce/(1+(kL*Ce));
else iso==3
    'BET'
    %k1=input('Valor de k1=> ');
    %k2=input('Valor de k2=> ');
    %qm=input('Valor de qm=> ');
    %a=(k1*k2*V/m)-(k2^2*V/m);
    %b=(k2^2*V*C0/m)-(k1*k2*V*C0/m)+(2*k2*V/m)-(k1*V/m);
    %c=(-2*k2*V*C0/m)+(k1*C0*V/m)-(V/m)-(k1*qm);
    %d=C0*V/m;
    %pol=[a b c d];
    %Roots(pol)
    'Menor_valor_positivo_das_raizes'
    pause
    Ce=input('Valor de Ce=> ');
    qe=input('Valor de qe=> ');
end

```

## ii) Modelo convectivo na camada limite (LDF)

```

alfa_0=1;
[alfa S_min]=lsqnonlin('convectivo2_erro', alfa_0,[],[],[],t, Ct, Ce, C0);
kc=alfa;
C_mod=Ce+((C0-Ce)*exp(-kc*t_mod));
plot(t, Ct, 'B+', t_mod,C_mod,'k-');
legend('experimental', 'Convectivo', 0)
pause;
close all;
y_mod=Ce+((C0-Ce)*exp(-kc*t));
y_exp=Ct;
[R2]=jssp_r2(y_exp,y_mod)
kf=alfa*V*1.45/(m*(3/Rp))

```

## iii) Modelo difusivo no interior da partícula (HSDM)

```

alfa_0=10^-3;
[alfa S_min]=lsqnonlin('hsdm_lin_erro', alfa_0,[],[],[],t, qt, qe);
D=alfa;
%Determinando a matriz inicial de q_mod
t_mod=[0:1:max(t)'];
soma_j=0;
for i=1:20;
    v_i=(1/i^2)*exp(-i^2*pi()*D*t_mod(1));
    soma_j=soma_j+v_i;
end
q_mod=qe*(1-((6/pi())^2)*soma_j);

```

```

%Para os demais termos
for j=2:length(t_mod);
    soma_j=0;
    for i=1:20;
        v_i=(1/i^2)*exp(-i^2*pi()*D*t_mod(j));
        soma_j=soma_j+v_i;
    end
    q_j=qe*(1-((6/pi())^2)*soma_j);
    q_mod=[q_mod;q_j];
end
plot(t, qt, 'B+', t_mod, q_mod, 'k-');
legend('experimental', 'HSDM', 0)
pause;
close all;
soma_j=0;
for i=1:20;
    v_i=(1/i^2)*exp(-i^2*pi()*D*t(1));
    soma_j=soma_j+v_i;
end
q_mod=qe*(1-((6/pi())^2)*soma_j);
%Para os demais termos

for j=2:length(t);
    soma_j=0;
    for i=1:20;
        v_i=(1/i^2)*exp(-i^2*pi()*D*t(j));
        soma_j=soma_j+v_i;
    end
    q_j=qe*(1-((6/pi())^2)*soma_j);
    q_mod=[q_mod;q_j];
end
y_mod=q_mod;
y_exp=qt;
[R2]=jssp_r2(y_exp, y_mod)
Ds=alfa*Rp^2

```

## Apêndice E - Testes de curvatura para a segunda etapa do planejamento experimental

Tabela 29 - Teste de curvatura para a capacidade de adsorção

Efeito	SQ	GL	QM	F	p
Curvatura	13,3	1	13,3	2472,3	<0,001
X <sub>1</sub>	50,3	1	50,3	9364,6	<0,001
X <sub>2</sub>	8,6	1	8,6	1594,5	<0,001
X <sub>1</sub> ·X <sub>2</sub>	10,6	1	10,6	1971,9	<0,001
Resíduo	0,0	2	0,0		
Total	82,7	6			

Tabela 30 - Teste de curvatura para a remoção

Efeito	SQ	GL	QM	F	p
Curvatura	2,6	1	2,6	4,8	0,116
X <sub>1</sub>	2703,3	1	2703,3	5028,8	<0,001
X <sub>2</sub>	291,2	1	291,2	541,8	<0,001
X <sub>3</sub>	285,8	1	285,8	531,7	<0,001
X <sub>1</sub> ·X <sub>2</sub>	95,3	1	95,3	177,2	<0,001
X <sub>1</sub> ·X <sub>3</sub>	63,2	1	63,2	117,6	0,002
X <sub>2</sub> ·X <sub>3</sub>	0,6	1	0,6	1,1	0,373
Resíduo	1,6	3	0,5		
Total	3443,6	10			

## Apêndice F - Análises de variância para segunda etapa do planejamento experimental

Tabela 31 - ANOVA para a remoção em função das variáveis estudadas

Efeito	SQ	GL	QM	F	p
$X_1$	5629,4	1	5629,4	1098,0	<0,01
$X_1^2$	6,0	1	6,0	1,2	0,29
$X_2$	471,6	1	471,6	92,0	<0,01
$X_2^2$	11,4	1	11,4	2,2	0,15
$X_3$	1072,7	1	1072,7	209,2	<0,01
$X_3^2$	3,9	1	3,9	0,8	0,39
$X_1 \cdot X_2$	169,7	1	169,7	33,1	<0,01
$X_1 \cdot X_3$	107,7	1	107,7	21,0	<0,01
$X_2 \cdot X_3$	4,3	1	4,3	0,8	0,37
Resíduo	117,9	23	5,1		
Total	7600,7	32			

Tabela 32 - ANOVA para a remoção em função das variáveis estudadas

Efeito	SQ	GL	QM	F	p
$X_1$	56,6	1	56,6	80,5	<0,01
$X_1^2$	5,9	1	5,9	8,4	0,03
$X_2$	11,3	1	11,3	16,0	0,01
$X_2^2$	4,3	1	4,3	6,2	0,06
$X_1 \cdot X_2$	10,6	1	10,6	15,0	0,01
Resíduo	3,5	5	0,7		
Total	96,0	10			

Tabela 33 - ANOVA para o modelo obtido para a remoção do corante Vermelho 357 em efluente de tingimento

Variância	SQ	GL	QM	F(calc)	F(tab)
Modelo	7468,6	6	1244,8	245,0	2,01
Experimental	132,1	26	5,1		

Tabela 34 - ANOVA para o modelo obtido para a capacidade de adsorção no equilíbrio do corante Vermelho 357 em efluente de tingimento

Variância	SQ	GL	QM	F(calc)	F(tab)
Modelo	88,8	5	17,8	25,2	3,45
Experimental	3,5	5	0,7		

