

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

**Resíduo sólido de depilação como adsorvente
de corantes para tingimento de couro**

TESE DE DOUTORADO

Bianca Mella

Porto Alegre

2017

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

Resíduo sólido de depilação como adsorvente de corantes para tingimento de couro

Bianca Mella

Tese de Doutorado apresentado como requisito
parcial para obtenção do título de Doutor em
Engenharia

Área de concentração: Pesquisa e
Desenvolvimento de Processos

Orientadora:
Profa. Dra. Mariliz Gutterres Soares

Porto Alegre

2017

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 intitulada *Resíduo sólido de depilação como adsorvente de corantes para tingimento de couro*, elaborada por Bianca Mella, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Dr.^a Tatiana Calvete (DEQUI/UFRGS)

Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes (UNISINOS)

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos (IQ/UFRGS)

Agradecimentos

Gostaria de aproveitar esse espaço para agradecer a minha mãe, meu pai e meu namorado que sempre estão ao meu lado, fazendo parte de todas as minhas conquistas.

A minha orientadora, professora Dra. Mariliz Gutterres pelo apoio e por acreditar nesse trabalho.

Aos colegas e amigos do LACOURO agradeço por estarem sempre lá para serem amigos e colegas de trabalho.

Ao meu bolsista de iniciação científica Dimitrius Extralazon pelo empenho e dedicação.

À CAPES, pela concessão da bolsa de doutorado.

Resumo

Nas etapas de processamento do couro, de limpeza da pele, de recortes e ajuste da espessura do couro, diferentes tipos de resíduos sólidos são gerados. Dentre esses resíduos, os pelos provenientes da etapa de depilação são descartados. Além disso, nas etapas finais do acabamento molhado do couro, em especial no tingimento, são adicionados corantes e outros produtos químicos com o objetivo de dar ao couro características superficiais, como cor e textura, gerando, conseqüentemente, efluentes de difícil tratamento devido ao potencial recalcitrante dos produtos químicos. O objetivo deste trabalho é apresentar uma alternativa ao uso do pelo proveniente da etapa de depilação, possibilitando assim uma extensão no ciclo de vida deste resíduo como um adsorvente alternativo para remoção de corantes empregados na indústria do couro. O pelo (CHW) foi caracterizado através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X dispersiva de energia (EDS), espectroscopia de infravermelho (FTIR), bem como sua área superficial específica e distribuição de tamanho de poro por análises de BET/BJH. A capacidade de remoção dos corantes Azul Ácido 161 (AB-161) e Preto Ácido 210 (AB-210) em soluções aquosas foi estudada em faixas de pH de 1,0 a 10,0 e também a dosagem ótima de adsorvente. Nas isotermas de adsorção, o modelo de Liu foi o que melhor apresentou resultados para os dois corantes estudados em todas as temperaturas analisadas (30, 40 e 50°C). No estudo cinético, o modelo de ordem-geral apresentou o melhor ajuste dos dados, com menor tempo de contato para remoção do corante AB-161 de 600 min com o pelo (CHW) e 90 min com o carvão ativado comercial (CAC), nos valores de pH 3,0 e pH 4,0, respectivamente. Para o corante AB-210 o menor tempo de contato para atingir o equilíbrio foi de 120 min e 90 min para CHW e o CAC, nos valores ótimos de pH de 2,0 e 4,0, respectivamente. O carvão produzido (AC-CHW) a partir do pelo residual foi ativado com H_3PO_4 , caracterizado e testado em efluentes reais para remoção dos corantes Laranja Ácido 142 (AO-142) e Marrom Ácido 414 (AB-414). O carvão produzido apresentou um elevado diâmetro de poro (140,70 Å), o que favoreceu a adsorção de moléculas maiores e mais complexas, como as presentes nos efluentes reais. Através do MEV e do FTIR observou-se a presença dos compostos estudados no AC-CHW após adsorção, onde os resultados indicaram que os grupos funcionais de $-CH=CH-$ participaram ativamente do processo de remoção. O pH_{zero} obtido do AC-CHW foi de 3,65, o que favoreceu a remoção desses compostos já que o efluente real apresenta um pH inferior a 4,0. Os percentuais de remoção obtidos de área sob as curvas de adsorção indicam uma remoção de 51,94% e 49,73% dos efluentes contendo AB-414 e AO-142, respectivamente.

Palavras-chave: adsorção de corantes, carvão, cinéticas de adsorção, isotermas de adsorção, parâmetros termodinâmicos.

Abstract

In the stages of leather processing, skin cleansing, trimming and leather thickness adjustment, different types of solid waste are generated. Among these residues, hairs from the depilation stage are discarded. In addition, in the final stages of the wet finishing of leather, in particular in dyeing, dyes and other chemical products are added with the aim of giving the leather surface characteristics, such as color and texture, thus generating effluents that are difficult to treat due to the potential recalcitrant of chemicals. The objective of this work is to present an alternative to the use of hair from the depilation stage, thus allowing an extension in the life cycle of this residue as an alternative adsorbent for the removal of dyes used in the leather industry. The hair (CHW) was characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), infrared spectroscopy (FTIR), as well as its specific surface area and pore size distribution by analysis of BET/BJH. The ability to remove Acid Blue 161 (AB-161) and Acid Black 210 (AB-210) dyes in aqueous solutions was studied in pH ranges from 1 to 10 and also the optimum dosage of adsorbent. In the adsorption isotherms, Liu model presented the best results for the two dyes studied at all temperatures (30, 40 and 50°C). In the kinetic study, the general-order model presented the best fit of the data, with a lowest contact time to remove the AB-161 dye of 600 min with the hair (CHW) and 90 min with the commercial activated charcoal (CAC) at pH 3.0 and pH 4.0, respectively. For the dye AB-210, the lowest contact time to reach equilibrium was 120 min and 90 min for CHW and CAC, at the optimum pH values of 2.0 and 4.0, respectively. The charcoal produced (AC-CHW) from the residual was activated with H₃PO₄, characterized and tested in actual effluents to remove the Acid Orange 142 (AO-142) and Acid Brown 414 (AB-414) dyes. The carbon produced had a high pore diameter (140,70 Å), which favored the adsorption of larger and more complex molecules, such as those present in the actual effluents. The presence of the compounds studied in the AC-CHW after adsorption was observed through the SEM and the FTIR, where the results indicated that the functional groups of -CH = CH- actively participated in the removal process. The obtained pH_{zero} of AC-CHW was 3.65, which favored the removal of these compounds since the actual effluent had a pH lower than 4.0. The percentages of removal obtained from area under the adsorption curves indicate a 51.94% and 49.73% removal of the effluents containing AB-414 and AO-142, respectively.

Keywords: adsorption of dyes, char, adsorption kinetics, adsorption isotherms, thermodynamic parameters

Sumário

| | |
|--|-----------|
| Introdução | 1 |
| 1.1 Objetivos do trabalho | 4 |
| 1.2 Estrutura do trabalho | 6 |
| Revisão Bibliográfica..... | 8 |
| 2.1 Problemática Ambiental | 8 |
| 2.2 Processamento do couro | 11 |
| 2.2.1 Depilação e Caleiro da Pele | 14 |
| 2.2.2 Tingimento | 16 |
| 2.2.3 Corantes | 16 |
| 2.3 Tratamento de Efluentes Líquidos para Remoção de Corantes em Curtumes | 19 |
| 2.4 Adsorção..... | 20 |
| 2.4.1 Fatores que Influenciam a Sorção | 21 |
| 2.4.2 Carvão Ativado | 22 |
| 2.4.3 Sólidos sorventes alternativos | 22 |
| 2.4.4 Equilíbrio da Sorção..... | 24 |
| 2.4.5 Isotermas de Adsorção | 25 |
| 2.4.6 Cinética de Adsorção | 27 |
| 2.4.7 Parâmetros Termodinâmicos..... | 29 |
| Preparation and characterization of tannery solid waste as an alternative biosorbent for leather dyes | 30 |
| 3.1. Introduction | 31 |
| 3.2. Materials and Methods | 33 |
| 3.3. Results and Discussion | 36 |
| 3.4. Conclusions | 41 |
| 3.5. Acknowledgments | 42 |

| | |
|--|-----------|
| 3.6. References | 42 |
| Utilization of tannery solid waste as an alternative biosorbent for acid dyes in wastewater treatment | 44 |
| 4.1 Introduction | 46 |
| 4.2 Materials and Methods | 47 |
| 4.3 Results and Discussion | 51 |
| 4.4 Conclusions | 60 |
| 4.5 Acknowledgments | 61 |
| 4.6 References | 61 |
| Activated carbon produced from tannery solid waste applied for tannery wastewater treatment | 64 |
| 5.1. Introduction | 66 |
| 5.2. Experimental..... | 67 |
| 5.3. Results and Discussion | 70 |
| 5.4. Conclusions | 75 |
| 5.5. Acknowledgments | 75 |
| 5.6. References | 76 |
| Conclusões e sugestões para trabalhos futuros..... | 78 |
| 6.1 Conclusões..... | 78 |
| 6.2 Sugestões para trabalhos futuros | 80 |
| Referências Bibliográficas | 81 |
| Anexo A | 91 |

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1. Imagens de pelos após depilação ampliadas em 750 X: (a) sulfeto de sódio, (b) processo co-enzimático..... | 15 |
| Figura 2. Representação esquemática de um processo de adsorção e absorção..... | 20 |
| Figura 3. Classificação das Isotermas de Adsorção | 25 |

Lista de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Caracterização das águas residuárias de processo de curtume..... | 9 |
| Tabela 2 - Principais grupos funcionais cromóforos de corantes e principais características para uso em tingimento de couro | 18 |
| Tabela 3 - Principais características dos corantes usados no tingimento de couro | 19 |
| Tabela 4 – Resíduos da indústria coureira utilizados como adsorventes para corantes . | 23 |

Capítulo 1

Introdução

O processo de curtimento de peles no Rio Grande do Sul e no Brasil possui grande importância econômica. Em 2015, o Brasil exportou 32.267.363 unidades de couro bovino (salgado, *wet blue* e acabado). De 2015 para 2016 esse valor aumentou em 8,4%, onde 56,1% das exportações são referentes ao couro acabado que possui maior valor agregado (ABQTIC, 2017).

Dentro desse cenário, uma produção elevada de peles em couros até a fase de acabamento molhado (incluindo tingimento) traz como consequência geração de resíduos sólidos provenientes de várias etapas de processamento do couro, bem como efluentes líquidos, acarretando o desafio ambiental de tratar e destinar corretamente todos resíduos e efluentes. Nesse sentido, há uma crescente busca em novas técnicas/alternativas de tratamento de efluentes que consigam resolver esses problemas. A aplicação da adsorção para o tratamento de efluentes de tingimento empregando um resíduo gerado nas etapas iniciais do próprio processo industrial torna-se uma alternativa atrativa economicamente, e ao mesmo tempo buscar torná-la tecnicamente viável.

Nos estágios finais do processamento do couro, corantes e outros produtos químicos são adicionados ao processo para dar ao couro as características de superfície

e cor. Essas etapas ocorrem em meio aquoso durante o processo de acabamento molhado, o qual é responsável pela geração de águas residuais que contêm corantes. Ainda, a poluição visual indesejável relacionada à cor das águas residuais e à presença de corantes (Piccin, 2013), especialmente corantes azo e complexos metálicos, pode resultar na redução da capacidade de reoxigenação da água, toxicidades aguda e crônica e dificuldades de tratamento de água por meio de métodos biológicos, bem como em limitações da reutilização da água em outras etapas do processo.

Os corantes que possuem em sua fórmula o grupo químico cromóforo do tipo azo, chamados de azoicos, são os mais usados na indústria de couro. Estima-se que entre 90 e 95% dos couros produzidos em todo mundo são tingidos com essa classe de corantes. Esse também é o tipo de corante mais usado na indústria coureira do Brasil (Fuck; Gutterres, 2008; Ortiz-Monsalve, 2015). Muitos desses corantes podem causar perigos à saúde devido aos possíveis efeitos carcinogênicos associados aos corantes azoicos, altas concentrações de metais pesados, entre outras substâncias restritas (Fuck, 2014). A Diretriz 2004/21/CE, em vigor desde 2005, limita a colocação no mercado europeu de artigos acabados de têxteis e couro, em quaisquer partes tingidas com corantes azoicos, que por clivagem redutora de um ou mais grupos “azo” (-N=N-), possam liberar determinadas aminas aromáticas. Esta Diretriz tem como principal objetivo proteger a saúde da população europeia que, numa exposição prolongada a estas substâncias, estaria suscetível a desenvolver câncer (CBI, 2011)

Os efluentes líquidos gerados nos curtumes são tratados em estações de tratamento que, normalmente, compreendem as fases de pré-tratamento, tratamentos físico-químico e biológico, seguidos de sedimentação e tratamento do lodo gerado (Gutterres et al., 2008). Apesar de eficientes para remover carga orgânica, esses métodos podem ser incapazes de remover algumas substâncias com maior capacidade recalcitrante, como o caso dos corantes (Piccin, 2013). Dentre todas as técnicas para remoção de corantes, a adsorção é o procedimento que apresenta os melhores resultados, pois pode ser usada para remover diferentes tipos de corantes.

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, tais como: pelo bovino, aparas de pele caleadas/não caleadas, aparas/farelos de couro *wet-blue* e lodo de estação de tratamento de efluentes (ETE). Existem várias alternativas que podem ser utilizadas para dispor ou tratar resíduos: (i) reutilização de resíduos, (ii) tratamento, (iii) armazenamento, e (iv) métodos de disposição. Muitos

subprodutos de diversas atividades industriais que têm sido tradicionalmente tratados como resíduos estão agora sendo vistos como novas matérias-primas. Estudos nessa área visam reduzir significativamente o potencial impacto ambiental negativo do setor, bem como diminuir os custos de produção associados à destinação correta dos resíduos gerados (Andrioli et al., 2015).

A etapa de depilação é um dos primeiros grandes passos na manufatura de couros, influenciando de forma determinante na qualidade do couro produzido. Os objetivos desta etapa de depilação realizada em conjunto com caleiro das peles são: retirar o pelo (incluindo suas raízes e todo material queratinoso que preenche os folículos pilosos), remover a epiderme, intumescer e separar as fibras e fibrilas de colágeno, além de continuar o desengraxe que tem início no remolho (Souza, 2010; Andrioli, 2012; Dettmer, 2012).

O processo de depilação, normalmente, é feito em meio aquoso e pode ser realizado de duas formas distintas: baseado no afrouxamento do pelo, com a preservação do mesmo (conhecido como *hair saving*) ou baseado na destruição das estruturas queratinosas através da depilação cal-sulfeto (conhecido como *hair burning*) (Gutterres, 2010). A destruição baseia-se na ruptura das pontes dissulfídicas onde os compostos empregados que apresentam maior poder depilatório são os sais do íon sulfeto (Dettmer, 2012). Os processos com afrouxamento do pelo podem ser de natureza química, enzimática, mecânica ou químico-mecânica. O princípio de funcionamento deste processo está focado no ataque às queratinas, que se distribuem na epiderme e membrana basal dos folículos pilosos. Dessa forma os pelos são afrouxados, removidos e sua estrutura é mantida preservada (Gutterres, 2010; Souza, 2010; Andrioli, 2012).

Alternativas para agregar valor ao pelo residual proveniente da etapa de depilação com preservação já vem sendo estudadas por Galarza et al. (2009), como a obtenção da queratina hidrolisada e fabricação de feltros e aglomerados, que podem ser empregados na fabricação de vasos de plantas e tecidos. Alguns curtumes trituram o pelo e o aplicam no solo em composteiras ou o agregam em fertilizantes, devido à presença de carbono, enxofre e nitrogênio em sua composição.

O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado em vários segmentos de indústrias, devido a sua alta porosidade estrutural, grande área superficial e reatividade superficial (Crini, 2006). No entanto, devido ao seu elevado custo de produção e regeneração, a utilização do carvão ativado em processos de adsorção no tratamento de efluentes de curtumes é limitada. Por esse motivo, o desenvolvimento de adsorventes alternativos

demenor custo vem sendo estudado.

Resíduos provenientes de diversos setores industriais já vêm sendo empregados como adsorventes no tratamento de efluentes, tais como madeira, palha, sementes e cascas de frutas e árvores e cinzas geradas de processos de queima (Bharathi e Ramesh, 2013; Cretescu et al., 2015). Alguns resíduos sólidos gerados no processamento de couro já estão sendo estudados como adsorventes alternativos para a remoção de corantes, metais, óleos e agentes tensoativos (Zhang et al., 2004; Gammoun et al., 2007; Oliveira et al., 2008; Piccin, 2017; Puchana-Rosero et al., 2016).

As pesquisas realizadas no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO) têm se preocupado com as questões ambientais relacionadas aos curtumes, tendo como principais objetivos o desenvolvimento de tecnologias limpas, reuso de água e efluentes, obtenção de subprodutos e energia a partir de resíduos sólidos. Estudos recentes avaliaram a descoloração de corantes em soluções aquosas utilizando fungos (Ortiz-Monsalve, 2015) e biomassa de fungos (Puchana-Rosero, 2016). Piccin (2013) e Gomes (2015) testaram a adsorção de corantes utilizando farelo de couro *wet-blue* e, Puchana-Rosero (2016) obteve carvão ativado a partir de lodo de estação de tratamento de efluentes de curtume. Benvenuti (2015) testou materiais híbridos para adsorção de tanino em solução aquosa, atingindo remoções superiores a 80%. Por outro lado, há também a preocupação e aprimoramento de tecnologias limpas no processo de depilação. 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, 2012c e 2013) desenvolveram duas novas enzimas com essas mesmas finalidades, a fim de diminuir a carga orgânica do efluente gerado na etapa de depilação, bem como a obtenção do pelo não degradado como resíduo.

1.1 Objetivos do trabalho

Este trabalho tem como objetivo geral apresentar uma alternativa para o uso do resíduo sólido da indústria coureira - *pelo*, empregando-o como um adsorvente alternativo decorantes em efluentes de tingimento produzidos em escala laboratorial provenientes do processamento do couro.

Os objetivos específicos da tese são:

- a) Realizar o aproveitamento do pelo bovino gerado nas etapas de depilação do tipo *hair saving* como adsorvente alternativo de corantes utilizados na indústria do couro;
- b) Comparar a capacidade de adsorção do pelo com a do carvão ativado comercial (CAC) em soluções aquosas para os corantes trabalhados Azul Ácido 161 (AB-161) e Preto Ácido 210 (AB-210);
- c) Estudar as isotermas de equilíbrio e verificar os comportamentos cinéticos de adsorção dos corantes AB-161 e AB-210 em solução aquosa em processos em batelada;
- d) Produzir carvão ativo a partir do pelo bovino residual da indústria do couro;
- e) Testar o carvão ativo produzido a partir do pelo (AC-CHW) como adsorventes de corantes Laranja Ácido 142 (AO-142) e Marrom Ácido 414 (AB-414) e em efluentes de tingimento produzido em escala laboratorial.

1.2 Estrutura do trabalho

O presente trabalho está composto por 5 capítulos. No Capítulo 1 foi feita uma breve introdução sobre couros e adsorventes. No Capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica, iniciando pela descrição do processamento do couro, incluindo as etapas de depilação e de tingimento, abrangendo os efluentes líquidos e resíduos sólidos gerados no processo. Na sequência, são descritos os tipos, características e classificação dos corantes sintéticos de relevância para a indústria do couro. Por fim, são abordados conceitos de sorção, contemplando os fundamentos relativos a estudos de equilíbrio de adsorção, os principais modelos de isotermas e cinéticas de adsorção.

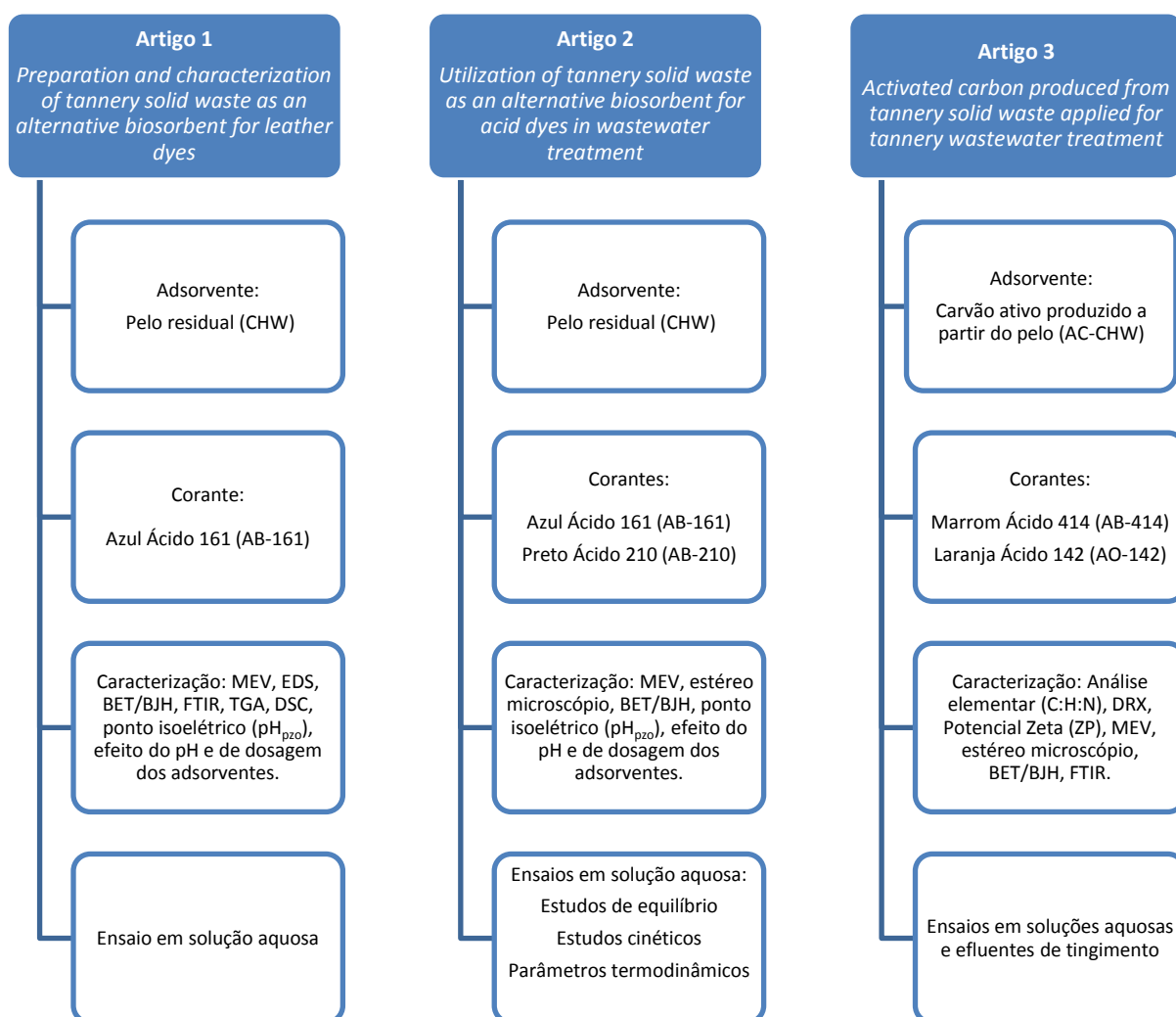
O procedimento experimental é apresentado na forma de artigos, nos Capítulos 3 e 4 e 5, onde constaram materiais e métodos, resultados e discussão. O Capítulo 3 é formado pelo artigo *Preparation and characterization of tannery solid waste as an alternative biosorbent for leather dyes*, publicado na revista *Journal of Society of Leather Technologists and Chemists*. Nesse artigo, caracterizou-se o pelo bovino residual através das técnicas de análises instrumentais: microscopia eletrônica de varredura (MEV), sistema de energia dispersiva (EDS), determinação de área superficial específica, volume e diâmetro médio de poro através do método BET (Brunauer, Emmett and Teller), determinação de área superficial acumulativa, volume, diâmetro médio e distribuição de poros, usando-se o método BJH (Barret, Joyner and Halenda), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), análise térmica diferencial (DSC), determinação de ponto de carga zero (pH_{pzc}) do adsorvente e quantificação da capacidade de adsorção do corante Azul Ácido 161 (AB-161).

O Capítulo 4 é formado pelo artigo intitulado *Utilization of tannery solid waste as an alternative biosorbent for acid dyes in wastewater treatment*, publicado na revista *Journal of Molecular Liquids*. Neste artigo, testou-se e comparou-se a capacidade de adsorção do pelo bovino residual e do carvão ativado comercial frente aos corantes Azul Ácido 161 (AB-161) e Preto Ácido 210 (AB-210). O adsorvente foi caracterizado por MEV, estéreo microscópio, BET/BJH, ponto isoelétrico (pH_{pzo}), efeito do pH e de dosagem dos adsorventes. Foram realizados estudos de equilíbrio, cinéticos e avaliação dos parâmetros termodinâmicos em soluções aquosas.

O Capítulo 5 é formado pelo artigo *Activated carbon produced from tannery solid waste applied for tannery wastewater treatment*, submetido para publicação na

revista *Environmental Science and Pollution Research*. Neste artigo, produziu-se carvão ativado a partir do pelo bovino residual através do tratamento químico com H_3PO_4 e foi testada sua capacidade como adsorvente alternativo para efluentes de curtume. O adsorvente produzido foi caracterizado com técnicas de análise elementar (C:H:N), DRX, Potencial Zeta (ZP), MEV, estéreo microscópio, BET/BJH, FTIR e quantificou-se a capacidade de remoção dos corantes estudados (AB-414 e AO-142) em efluentes reais produzidos em laboratório.

No Capítulo 6 são apresentadas às principais conclusões obtidas e sugestões para trabalhos futuros, considerando os objetivos iniciais propostos. O Anexo A apresenta os artigos produzidos e trabalhos apresentados pela autora em congressos nacionais e internacionais, realizados em parceria com grupo de pesquisa concomitantemente, durante o desenvolvimento do trabalho de pesquisa de doutorado.



Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são apresentados os conceitos aplicados neste trabalho, iniciando por uma breve explicação da problemática ambiental relacionada aos curtumes, descrevendo os resíduos e efluentes gerados no processo, as etapas de processamento da pele em couro, com maior enfoque nas etapas de depilação/caleiro e tingimento de couro, etapa em que são gerados o resíduo e efluente de interesse da pesquisa. Na sequência, são descritas as características e classificação dos corantes utilizados na indústria do couro e abordados os tratamentos de efluentes aplicados para remoção de corantes, os conceitos de sorção e os adsorventes convencionais e alternativos mais utilizados.

2.1 Problemática Ambiental

O processo de curtimento além de fabricar o produto acabado – couro – acaba por gerar também várias possíveis fontes de poluição seja pela descarga inadequada de efluentes – pois utiliza água em abundância e produtos químicos em grande quantidade no processo, pela geração de resíduos sólidos, correspondentes a restos de materiais que, também, contêm produtos químicos tóxicos, e também, pelas emissões atmosféricas com odores desagradáveis resultantes de insumos de processo e matéria

orgânica. A adoção de estratégias de produção mais limpa que objetivam a racionalização do uso da água, de energia e de insumos químicos, bem como o tratamento e a disposição final dos efluentes líquidos e dos resíduos sólidos, permite aos curtumes o atendimento às disposições legais vigentes (Ganem, 2007).

Segundo Cooper et al. (2011), para se processar 1 tonelada de pele salgada em, aproximadamente, 200 kg a 250 kg de couro acabado, consome-se 500 kg de produtos químicos, 15 m³ a 50 m³ de água e 2600 kW a 11.700 kW de energia, gerando uma quantidade de 600 kg de resíduo sólido. De acordo com Rajamani et al. (2012), a média de lançamento de águas residuais provenientes de curtumes latino-americanos é superior a 400 milhões de litros/dia. A geração de resíduos sólidos proveniente do processo de curtume é estimada em 1,2 milhões de toneladas/ano.

Os efluentes das etapas de acabamento molhado 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. O despejo de efluentes que contenham corantes em águas superficiais sem o devido tratamento acarreta em problemas como a redução da capacidade de reoxigenação dos corpos hídricos, redução de penetração de luz solar, que por sua vez perturba as atividades fotossintetizadoras no sistema aquático, além de alterar parâmetros como turbidez, demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) (Piccin, 2013).

Os parâmetros físico-químicos dos efluentes gerados em cada etapa do processamento do couro dependem da sua capacidade de produção e dos processos empregados no curtume. A Tabela 1 apresenta alguns parâmetros analisados após término de cada etapa de processamento.

Tabela 1 - Caracterização das águas residuárias de processo de curtume.

| Etapa de processamento do couro | pH | Turbidez (NTU) | DQO (mg/L) | Sólidos Totais (g/L) | NTK* (g/L) | DBO ₅ (mg/L) |
|---------------------------------|-------|----------------|------------|----------------------|------------|-------------------------|
| Pré-remolho | 7,74 | 87 | 1264 | 132 | 1,69 | 5533 |
| Remolho | 9,10 | 306 | 10146 | 69 | 1,48 | |
| Caleiro/ Depilação | 12,33 | >1000 | 57182 | 80 | 7,37 | 2515 |
| Desencalagem | 8,9 | 102 | 8608 | 47 | 10,82 | 1459 |
| Purga | 8,9 | 59 | 1087 | 4 | 6,10 | |
| Píquel | 3,16 | 82 | 1201 | 70 | 4,57 | 800 |

| | | | | | | |
|-----------------|------|----|-------|----|------|------|
| Curtimento | 4,01 | 26 | 6649 | 94 | 1,02 | |
| Neutralização 1 | 5,05 | 2 | 2935 | 16 | | 800 |
| Neutralização 2 | 6,55 | 2 | 4403 | 14 | 0,75 | 600 |
| Recurtimento | 3,39 | 36 | 7028 | 2 | 0,50 | 400 |
| Tingimento | 3,98 | - | 9264 | 19 | - | 873 |
| Engraxe | 3,44 | - | 10392 | 7 | - | 1020 |

NTK* - Nitrogenio de kjeldahl Total

Fonte: Gutterres *et al.* (2005) e Passos (2007)

Durante o acabamento molhado, são utilizados produtos como desacidulantes, taninos sintéticos, taninos vegetais, óleos, surfactantes, corantes e ácidos. Essa mistura resulta em efluentes relativamente tóxicos e altamente complexos. De acordo com estudos (Cooper *et al.*, 2011), o volume de efluente gerado no processo de tingimento pode chegar a 7 L por kg de pele processada com concentrações de corante de 0,5 g por litro.

Entre os resíduos gerados, destacam-se os resíduos sólidos, devido, principalmente, ao grande volume. Muitos desses resíduos podem ser considerados subprodutos ou coprodutos. No entanto, a gestão, incluindo a forma de armazenamento e conservação, tratamento e destinação final focada na valorização econômica dos resíduos sólidos da indústria curtidora, necessitam ser aprimorados (Metz, 2016). Os principais resíduos sólidos gerados nas etapas do processamento das peles são:

- sal: gerado na etapa de remoção do conservante das peles;
- aparas não caleadas: são recortes de peles e outras partes rejeitadas no processamento geradas antes do contato com produtos químicos usados no processo e, por isso, apresentam pouca chance de contaminação química;
- aparas caleadas: correspondem aos pedaços e bordas de couro obtidos após o processo de depilação e caleiro;
- aparas curtidas: são geradas após o curtimento do couro. Devem ser destinadas a aterros industriais ou utilizadas pelas indústrias de calçados e vestuário na confecção de artigos;
- carnaça: é originada na etapa de pré-descarne e é proveniente da parte interna das peles que não tem interesse para o curtimento;
- farelo de rebaixamento: corresponde ao resíduo gerado na máquina de rebaixar, que tem a função de uniformizar a espessura do couro curtido;

- pó de lixamento: é proveniente das máquinas de lixar couro, durante o acabamento na uniformização dos couros;
- pelos: são provenientes da etapa de depilação com preservação do pelo;
- cromo: é proveniente dos banhos de curtimento e recurtimento;
- resíduos de pintura;
- lodo das estações de tratamento de efluentes líquidos.

No estudo realizado por Metz (2016), através da avaliação ambiental dos resíduos sólidos oriundos da produção de couros no Rio Grande do Sul, concluiu-se que este setor no RS está aplicando processos de valorização de resíduos, incluindo a sua reutilização, a prática de *upcycling*, transformando resíduos em coprodutos, e a prática de *downcycling*, transformando resíduos em subprodutos nos casos que não é possível tecnicamente ou economicamente, uma melhor valorização dos mesmos.

De acordo com o Instituto de Estudos e Marketing Industrial (IEMI, 2013), 90,8% das indústrias curtidoras fazem controle diário de seus efluentes líquidos, enquanto 85,9% promovem um controle diário dos resíduos sólidos gerados. Considerando esses dados, é relevante, primeiramente, avaliar a possibilidade de minimização das quantidades geradas através de modificações nos processos produtivos e segregação, reciclagem e, em seguida, o aproveitamento do resíduo por outros segmentos industriais antes de tratar da disposição final dos resíduos sólidos. Nesse sentido, as pesquisas na área têm buscado alternativas para a utilização de diversos resíduos do processamento de couro, com a finalidade de diminuir o impacto ambiental da atividade.

2.2 Processamento do couro

O processamento do couro consiste em transformar a pele verde ou salgada em couro. Sua tecnologia de fabricação requer diversas etapas de processamento, com adições sequenciais de produtos químicos, intercaladas por lavagens e processos mecânicos. As etapas de processamento da transformação da pele em couro podem ser agrupadas em: ribeira, curtimento, acabamento molhado e acabamento.

Na etapa de ribeira são realizadas operações em meio aquoso com os objetivos de remover todos os materiais indesejados no couro e de preparar a pele quimicamente para o curtimento. Esses procedimentos de limpeza são realizados em fulão com água e

produtos químicos e por meio de operações mecânicas, conforme as etapas descritas abaixo (Aquim, 2009; Gutterres e Mella, 2014):

- batimento do sal: etapa aplicada apenas às peles conservadas com sal, com o objetivo de retirar o sal depositado (solto) na pele e diminuir a quantidade de cloreto de sódio em banhos de remolho;
- pré-remolho: é a etapa do processo onde a pele é colocada em um fulão com água para retirar as sujidades, o sal remanescente e para uma leve hidratação. A pele precisa estar hidratada suficientemente para passar pelo pré-descarne;
- pré-descarne: realizado em uma máquina de descarnar, retira a gordura, restos de carne e fibras indesejáveis que constituem o tecido subcutâneo ou hipoderme e reduz a carga orgânica nos efluentes dos curtumes;
- remolho: limpa e reidrata as peles com o objetivo de interromper a conservação da pele por meio de sal e a fazer retornar o máximo possível ao estado de pele fresca;
- depilação/caleiro: essa etapa tem a finalidade de retirar o pelo da pele, remover a epiderme, intumescer a pele, continuar o desengraxe, que tem início no remolho, e facilitar o descarne através do inchamento da pele.
- descarne: a pele é comprimida entre um cilindro de borracha e outro com lâminas helicoidais com o objetivo de retirar os materiais aderidos ao carnal, como tecido subcutâneo e adiposo, para facilitar a penetração dos produtos químicos aplicados em etapas posteriores. Se bem conduzido, o pré-descarne é suficiente e o descarne não se faz necessário;
- divisão: a pele é dividida em duas camadas, onde a camada superior é denominada de flor (considerada a parte mais nobre e que contém a camada termostática e parte da camada reticular) e a camada inferior, denominada de raspa (apenas camada reticular restante), a qual gera o couro tipo camurça e outros produtos;

Após estas etapas, as peles são colocadas em fulão para as operações de desencalagem, purga e píquel, conforme descrição:

- a) desencalagem: remove as substâncias alcalinas depositadas na pele nos processos anteriores revertendo o inchamento da pele;
- b) purga: são adicionadas enzimas proteolíticas para retirar restos de epiderme, pelo, resíduos queratinosos e gordura, deixando o tecido de fibras limpo e a flor fina e sedosa.

c) *píquel*: etapa onde se preparam as fibras colágenas para a fácil penetração dos agentes curtentes através da acidificação da pele em meio salino, a fim de evitar um curtimento superficial.

Após as operações de *ribeira*, a pele está preparada para receber o agente curtente, o qual proporciona a estabilização química e biológica da estrutura. Com o curtimento, as peles adquirem estabilidade, recebendo o nome de couro. Essa estabilidade consiste na resistência à putrefação e à ação de microrganismos e enzimas. Além disso, modifica-se acentuadamente a estabilidade da estrutura frente à água quente ou até fervente. Durante o estágio de curtimento, as peles são tratadas com substâncias curtentes, que podem ser de origem vegetal como o tanino, ou de procedência mineral como o cromo, de modo a preservá-las da deterioração natural (Fuck, 2008). O processo de curtimento é realizado em duas etapas: a difusão e a fixação do curtente. No caso do curtimento com cromo, ambas as etapas estão intimamente ligadas à basicidade do sal de cromo utilizado (Aquim, 2009).

Após a etapa de curtimento, o couro é enxugado e rebaixado, passando por equipamentos que eliminam o excesso de água e reduzem (rebaixam) e uniformizam sua espessura. O couro está pronto para ser finalizado nas etapas de acabamento. O acabamento é subdividido em acabamento molhado, secagem e pré-acabamento, e acabamento, propriamente dito.

O acabamento molhado tem por objetivo conferir algumas das qualidades finais, como enchimento, firmeza de flor, maciez, cor, textura, etc. As etapas que, compreendem o acabamento molhado são:

a) *lavagem ácida e desacidulação*: segundo Gutterres (2007), o couro é submetido à desacidulação antes de ser recurtido, a fim de neutralizar ácidos presentes no couro *wet-blue*, visando possibilitar uma penetração regular dos recurtentes, óleos e corantes e evitar uma sobrecarga na flor, o que teria consequências negativas (como poro fechado) e tensionamento;

b) *recurtimento*: etapa na qual se adapta o couro de acordo com o produto desejado, procurando corrigir os defeitos, como por exemplo: flor solta, couros armados, desuniformes, etc. Essa etapa influi diretamente no tingimento, engraxe e acabamento e define as características físicas finais do couro, como maciez, resistência, capacidade de gravação e elasticidade;

c) *tingimento*: etapa importante na qual é conferida a cor e a tonalidade de interesse aos produtos. Essa etapa é realizada em meio líquido, envolvendo grandes

quantidades de água e diferentes tipos de corantes orgânicos sintéticos, entre os quais se destacam os corantes ácidos, devido ao seu método de fixação, principalmente no caso de tingimento de couro curtido ao cromo. Entre eles, os corantes que possuem grupos cromóforos azo são os mais usados, já que atribuem maiores uniformidade e estabilidade à cor do produto final (Heidermann, 1993; Ortiz-Monsalve, 2015);

d) engraxe: a sua principal finalidade é dar maciez ao couro, onde as fibras são lubrificadas com os materiais de engraxe, melhorando as características físico-mecânicas do couro e sua impermeabilização.

O pré-acabamento compreende as operações físico-mecânicas de estiramento, amaciamento, lixamento e secagem. O acabamento final, por sua vez, confere ao couro apresentação e aspecto definitivo, como aplicação de camadas de produtos pigmentados e filmogênicos sobre sua superfície. Nessa última, aplicam-se produtos à superfície dos couros, como resinas poliméricas e pigmentos, por meio de máquinas específicas. Essas operações têm a finalidade de dar propriedades físicas finais aos couros (Winter, 2015).

2.2.1 Depilação e Caleiro da Pele

As etapas de depilação e caleiro têm como objetivo retirar o pelo ou lã (incluindo suas raízes e todo material queratinoso que preenche os folículos pilosos), remover a epiderme, intumescer e separar as fibras e fibrilas do colágeno, além de continuar a limpeza e desengraxe das peles que tem início no remolho (Passos, 2007; Souza, 2010; Fuck, 2008; Dettmer, 2012; Andrioli, 2012). Outros efeitos obtidos com o caleiro são o afrouxamento da trama de fibras do colágeno, a saponificação parcial das gorduras naturais, a abertura da pele e a liberação dos grupos reativos para o curtimento (BASF, 2004). A maneira como a depilação é realizada, a concentração e os tipos de produtos químicos utilizados e o tempo de duração da etapa de depilação, são determinantes para que os couros, após o curtimento, adquiram propriedades como resistência e suavidade (John, 1998).

A depilação baseada no processo com afrouxamento do pelo pode ser de natureza química, enzimática, mecânica ou químico-mecânica. O princípio de funcionamento desse processo está focado no ataque às queratinas do tipo *soft* (macias), que se distribuem na epiderme e membrana basal dos folículos pilosos. Dessa forma os pelos são afrouxados e removidos (e sua estrutura é mantida preservada) (Gutterres, 2010; Souza, 2010).

Já o sistema de destruição do pelo mais usado e conhecido é o sistema de depilação por redução química, conhecido pelo uso de cal-sulfeto. Este método tem como princípio o ataque às queratinas, preferencialmente nas estruturas que possuem mais cistina. As pontes S-S da cistina podem ser rompidas por redução ou oxidação. A redução ocorre pela ação de um agente redutor, preferencialmente em condições alcalinas (Souza, 2010). Segundo Aquim (2009), o sulfeto de sódio é empregado para destruir os pelos e a epiderme e, para que haja inchamento, intumescimento da pele e desdobramento das fibras, é empregado o óxido de cálcio (cal).

A Figura 1 apresenta micrografias de pelos atacados quimicamente pelo sulfeto de sódio e pelos afrouxados por um sistema sem destruição destes. A imagem (a) mostra a decomposição (quebra) do pelo devida a ação do sulfeto de sódio e a imagem (b) mostra a ação de enzimas na base do folículo piloso, confirmando a hipótese de que o pelo é removido a partir da raiz (Souza e Gutterres, 2012).

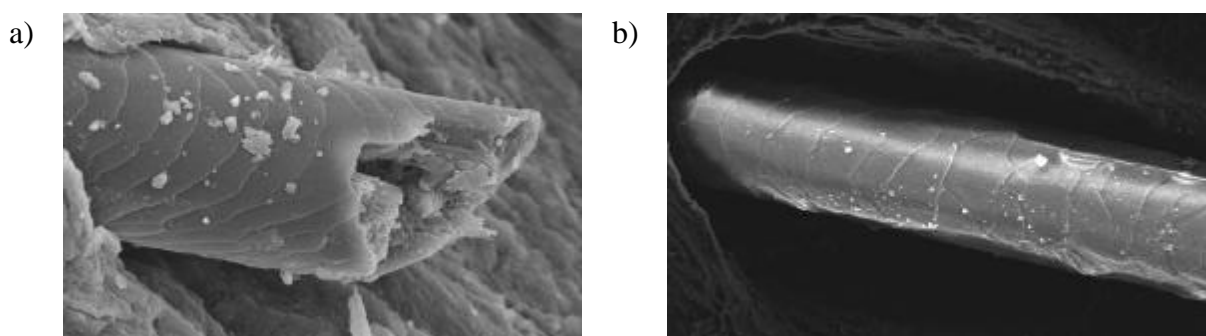


Figura 1. Imagens de pelos após depilação, ampliadas em 750 X: (a) sulfeto de sódio, (b) processo co-enzimático.

Fonte: Souza e Gutterres (2012)

O desenvolvimento da depilação *hair saving* - nas suas diferentes modalidades - está produzindo uma mudança nas técnicas tradicionais na indústria mundial de curtumes. A partir dessa mudança é possível obter uma redução da carga orgânica no efluente de ribeira (expressa em termos da DQO entre 40- 60%), a redução da concentração de sulfetos (cerca de 50%) e também a redução dos sólidos suspensos e sedimentáveis (cerca de 75%) (Galarza et al., 2009).

Dettmer et al. (2012b, 2013) obtiveram uma enzima a partir da *Bacillus subtilis* BLBc 11, que foi isolada de um lodo de curtume para propor um processo enzimático de depilação em substituição ao processo químico que utiliza cal e sulfetos. O tempo de processo foi reduzido em 50%, a DQO, DBO e sólidos totais em cerca de 40 a 60%.

Estudo realizado por Andrioli e Gutterres (2014), dando continuidade à pesquisa de Dettmer (2013, 2015), avaliaram o uso dessa mesma enzima em combinação com

peróxido de hidrogênio para remoção de pelos bovinos. A depilação enzimática-oxidativa, além de não degradar o pelo, eliminou o uso de cal e sulfeto de sódio, gerando assim, efluente com menor carga orgânica. Além disso, não há emissão de gases tóxicos e os pelos degradados podem ser utilizados para outros fins, como a produção de fertilizantes ou a extração de queratina. Outra vantagem é a redução do tempo de processo. Enquanto a depilação convencional dura de 15 a 18 horas, o processo enzimático-oxidativo durou somente 4 horas.

2.2.2 Tingimento

O tingimento é a etapa do processamento do couro realizada na fase de acabamento molhado com a finalidade de atribuir a cor desejada ao artigo, mediante a adição de corantes orgânicos solúveis em meio ácido, neutro ou básico, que possuem estrutura molecular eletronicamente instável (Fuck, 2014).

O tingimento é realizado no couro já curtido e consiste na fixação de moléculas de corantes orgânicos solúveis à rede de fibras da pele por atrações eletrostáticas, com o objetivo de conferir uma cor uniforme em toda espessura do produto. Assim, nivelam-se e corrigem-se defeitos no lado da flor (parte externa), que afetam a qualidade do couro (Püntener, 2000; Heidemann, 1993, Piccin, 2013, Ortiz-Monsalve, 2015)

O controle de alguns parâmetros de processamento é importante para se obter um produto final de qualidade, como a pureza da tonalidade, intensidade da cor e uniformidade do tingimento. Fatores que podem afetar o processo, como o volume de banho, a dureza da água, o pH, a temperatura, as instalações disponíveis, os produtos auxiliares, o tipo de aplicação e a fixação, devem ser observados durante o tingimento (Gardère; Quintana, 2010).

2.2.3 Corantes

Os corantes são, em sua maioria, compostos aromáticos com grupos funcionais de fácil ionização, e, por esse motivo, conseguem interagir com materiais que tenham cargas opostas às suas. A maioria dos corantes é solúvel em água, e sua aplicação é, normalmente, feita utilizando um meio líquido (Gomes, 2015).

Os corantes mais comumente utilizados na indústria coureira são os corantes ácidos, principalmente no tingimento de couro curtido ao cromo. Eles são utilizados

para o tingimento em profundidade e tem uma ampla gama de cores, podendo oferecer tonalidades vivas, profundas e brilhantes. Por terem caráter aniônico, tem alta afinidade com couros com carga catiônica e devem ser aplicados em meios ácidos devido à presença do grupo sulfonato (Covington, 2011).

Corantes são definidos como substâncias que conferem cor e, junto com os pigmentos, que se diferem por estes serem insolúveis em água, formam o grupo dos materiais colorantes. Esse grupo tem a capacidade de absorver nos comprimentos de onda entre 400 e 700 nm, ou seja, na faixa de luz visível (Allen, 1992).

Os corantes são, geralmente, moléculas orgânicas sintetizadas, de natureza aromática ou heterocíclica. São substâncias solúveis em meio ácido, neutro ou básico, possuindo uma estrutura molecular não saturada, ou seja, são eletricamente instáveis. Os corantes têm a capacidade de conferir sua própria cor ao material sobre o qual se fixam (Ortiz-Monsalve, 2015).

Num curtume, os tipos de corantes usados dependem da gama de artigos produzidos, que variam com as tendências da moda. Um curtume pode utilizar entre 50 e 100 diferentes tipos de corantes (Selvi et al., 2013).

Segundo Calvete (2011), estão registrados no *Colour Index* (Catálogo da *Society of Dyers and Colourists*) mais de oito mil corantes orgânicos sintéticos associados à indústria têxtil. Alguns estudos indicam que durante os processos de manufatura e processamento aproximadamente 20 - 40% desses corantes são perdidos e lançados como efluentes industriais (Hema e Arivoli, 2007).

As moléculas de corante compreendem dois componentes-chave: os grupos cromóforos, responsáveis pela produção da cor, e os grupos auxócromos, que não só podem suplementar o cromóforo, mas também tornar a molécula solúvel em água e dar maior afinidade (para fixar) às fibras. Os corantes exibem uma considerável diversidade estrutural e são classificados de várias maneiras (Gupta, 2009).

2.2.3.1 Classificação de corantes

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou de acordo com o método pelo qual são fixados à fibra (Ribas, 2016). A classificação segundo a estrutura química depende, principalmente, do grupo cromóforo, encarregado de dar a cor característica de cada corante. Os principais grupos cromóforos, em ordem de importância, são: azo, carbonila, ftalocianina, enxofre, etileno, nitro e nitroso (Christie, 2001; Hunger, 2003; Ortiz-Monsalve, 2015).

Na prática, a classificação dos corantes segundo o método de aplicação é, sem dúvida, muito mais útil do que a classificação química. Segundo a aplicação, os corantes podem ser classificados em corantes ácidos, de mordente, metalizados, diretos, reativos, de cuba, dispersos e básicos (Christie, 2001; Hunger, 2003; Ortiz-Monsalve, 2015).

Os corantes para couro são estruturalmente diferentes dos corantes têxteis, uma vez que eles são sintetizados para tingimento de diferentes tipos de texturas (fibras de colágeno e algodão). Contudo, na indústria coureira é popular o uso de corantes para lã e algodão (Püntener, 2000). Entre os corantes desenvolvidos exclusivamente para tingir couro, os mais usados são os corantes ácidos, principalmente para tingimento de couro curtido ao cromo. Eles são utilizados para o tingimento em profundidade e têm uma ampla gama de cores, podendo oferecer tonalidades vivas, profundas e brilhantes. Por terem caráter aniônico, têm alta afinidade com couros com carga catiônica e devem ser aplicados em meios ácidos devido à presença do grupo sulfonato (Covington, 2009; Ortiz-Monsalve, 2015). As estruturas dos principais grupos funcionais cromóforos e as características principais dos corantes empregados no tingimento do couro são apresentadas nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2 - Principais grupos funcionais cromóforos de corantes e principais características para uso em tingimento de couro

| Tipo de cromógeno | Grupo Funcional | Características |
|-------------------|-------------------------|--|
| Azo | - N = N - | Principal classe de corantes usados em tingimento de couro. 90% dos corantes para couro é deste tipo. |
| Carbonila | C = O | Esses compostos possuem um grupo carbonílico. Os mais comuns são Alizarina, Antraquinonas e Índigos. |
| Ftalocianina | C = NH | Esses corantes são formados por um anel heterocíclico aromático que lhes confere uma estrutura bastante estável. |
| Enxofre | C = S | Esses produtos são obtidos a partir da fusão de grupos fenólicos e enxofre. |
| Etilenos | C = C | Nesse caso, os corantes possuem ligações duplas unindo os anéis aromáticos. |
| Nitro e Nitroso | NO ₂ - N = O | Ao invés de grupos azos, esses corantes possuem grupos aminos ligando os anéis aromáticos. |

Fonte: Covington (2009), e Heidermann (1993).

Tabela 3 - Principais características dos corantes usados no tingimento de couro

| Tipo de Corante | Estrutura Molecular | Carga | Estabilidade à luz | Grupo Funcional |
|------------------------|--|---|---------------------------|---|
| Ácidos | Moléculas relativamente pequenas, geralmente hidrofílicas. | Aniônico | Alta | Antraquinônico, trimetilmetano, azo, nitro e nitroso. |
| Básicos | Moléculas relativamente pequenas. | Catiônicos com alguns locais aniônicos. Carga global positiva. | Muito baixa | Azo, trimetilmetano e antraquinônico. |
| Diretos | Moléculas maiores comparados aos corantes ácidos e básicos. | Aniônico. | Baixa | Azo e ftalocianinas |
| Metalizados | Alto peso molecular. Moléculas orgânicas complexadas com metais. O cromóforo é geralmente Azo. | Carga aniônica baixa. | Alta | Azo |
| Reativos* | Alto peso molecular | Carga aniônica baixa | Alta | Azo, antraquinônicos, ftalocianina, básico e ácido. |

* Corantes pertencentes a outra classe também podem ser considerados como reativos.

Fonte: adaptado de Ortiz-Monsalve, 2015

2.3 Tratamento de Efluentes Líquidos para Remoção de Corantes em Curtumes

Existem muitos métodos empregados para remoção de corantes, eles podem ser divididos em três grandes grupos (Crini, 2006):

- a) processos de tratamento convencional: coagulação-floculação, biodegradação e adsorção por carvão ativado;
- b) processos estabelecidos de recuperação: separação por membranas e troca iônica;
- c) processos de remoção de poluentes emergentes: processos de oxidação avançado, bioadsorção seletiva e utilização de biomassa.

A fim de diminuir a contaminação causada pelos corantes, diferentes tecnologias são empregadas baseadas em tratamentos físico-químicos como coagulação-floculação (Jorfi et al., 2016), troca iônica (Labanda et al., 2011), processos oxidativos avançados (Jorfi et al., 2016; Cruz-Rizo et al. 2017), degradação fotocatalítica (Han et al., 2015) e adsorção (Ribas et al., 2014, Saucier et al., 2015a, Machado et al., 2016, Piccin et al. 2016, Gomes et al., 2016, Puchana-Rosero et al., 2016).

Dentre as muitas técnicas para remoção de corantes, a adsorção é o procedimento que sob o ponto de vista operacional, tem vantagens sobre outros processos para tratamento de substâncias solúveis, tais como corantes, metais tóxicos e compostos fenólicos em águas residuais. Dentre essas vantagens estão a baixa necessidade de investimento inicial, a simplicidade do projeto e sua operação, a redução no uso de energia e sua eficiência aumentada em relação aos processos convencionais e outros não-convencionais, a redução da contaminação e toxicidade do efluente tratado (Noroozi Et al., 2007, Rafatullah et al., 2010, Piccin et al., 2013).

2.4 Adsorção

A sorção é um termo genérico aplicado para caracterizar os fenômenos de absorção e adsorção. Ambos os fenômenos são empregados para purificar e separar misturas. A espécie química a ser sorvida é chamada de soluto e após a sorção ela é chamada de sorvato. Na adsorção, o sorvato fica retido (adsorvido) na superfície de um material sorvente, já na absorção o sorvato fica retido na estrutura interna do sorvente (Perry et al. 1984), como pode ser observado na Figura 2.

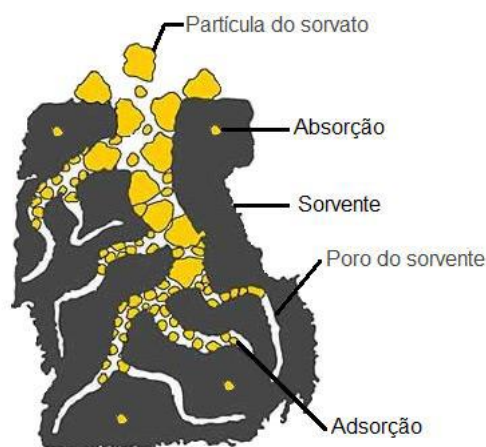


Figura 2. Representação esquemática de um processo de adsorção e absorção

Fonte: Adaptado de Calvete (2011)

O mecanismo de adsorção pode ser químico (quimissorção) ou físico (fisissorção) e, a grande maioria dos processos ocorre através da adsorção física (Ruthven, 1984). A adsorção física ocorre quando as moléculas do soluto são retidas na superfície do adsorvente, devido à existência de forças de Van der Waals. Nesse tipo de adsorção não ocorre uma reação química, e sendo assim, a energia de ativação é relativamente baixa, o que dá ao processo caráter de reversibilidade. A fisissorção é um fenômeno rápido, onde o adsorvato se deposita em camadas. Por apresentar forças de adsorção fracas, esse processo permite a recuperação do adsorvato pelo processo de dessorção (Adamson and Gast, 1997).

Quando se trata de sorção física, os poros são classificados da seguinte forma pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) (1985):

- a) macroporos: diâmetro maior que 50 nm (500 Å);
- b) mesoporos: diâmetro entre 50 nm (500 Å) e 2 nm (20 Å);
- c) microporos: diâmetro menor que 2 nm (20 Å).

Na adsorção química, geralmente, o processo é irreversível, uma vez que ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula do adsorvato (ligações iônicas ou covalentes polares). Isso faz com que a ligação do adsorvato com a superfície seja mais forte e difícil de ser revertida (Melo, 2009).

2.4.1 Fatores que Influenciam a Sorção

Os fatores que influenciam no fenômeno de sorção (Ruthven, 1984; Zanella, 2012) são:

a) características do sorvente: área específica, estrutura dos poros, tamanho das partículas, distribuição granulométrica e características químicas de superfície (grupos funcionais). Sólidos com elevada área superficial possuem maior índice de sorção. Isso ocorre devido a maior disponibilidade de sítios ativos superficiais para entrar em contato com o poluente, o que também ocorre com a estrutura do poro. Quanto maior o poro do sorvente, com mais facilidade será adsorvido o sorvato. Já os grupos funcionais influenciam o processo de sorção devido às interações envolvidas no processo;

b) características do sorvato: massa molar, solubilidade e natureza dos grupos funcionais. O tamanho da molécula a ser sorvida determina a capacidade de

sorção. Segundo Ribas (2016), a solubilidade define a atração do sorvato com a superfície do sorvente, e, portanto, tem carácter fundamental no processo;

c) características da solução em que ocorre a sorção: o pH da solução é muito importante, pois determina a carga superficial do sorvato e o grau de ionização do soluto, controlando as interações eletrostáticas entre sorvente-sorvato e soluto-soluto. A temperatura é outro fator muito importante no processo de sorção, uma vez que a velocidade de muitos processos é afetada por variações de temperatura.

De um modo geral, os seguintes parâmetros operacionais devem ser considerados nos processos de sorção: tipo de sorvente, concentração do sorvato, pH, temperatura, tempo de contato e agitação (para os processos em batelada) (Foust, 1982, Ruthven, 1984).

2.4.2 Carvão Ativado

O carvão ativado é sem dúvidas o adsorvente mais utilizado e um dos mais eficientes para remoção de diferentes compostos devido à sua alta porosidade e elevada área superficial (Shawabkah, 2009; Ribas, 2016; Puchana-Rosero, 2017). Trata-se de um adsorvente que pode ser obtido a partir de ossos, materiais lignocelulósicos, sementes, polímeros sintéticos, entre outros (ROCHA, 2006).

O processo de obtenção do carvão ativado é basicamente a queima ou pirólise (em atmosfera inerte) seguido de uma ativação. 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 etapa de ativação pode ser um processo químico ou físico. Na ativação física, os precursores são primeiramente carbonizados (400 - 600°C em atmosfera inerte) e após, ativados por vapor de água ou dióxido de carbono a altas temperaturas (900 - 1100°C). Por outro lado, na ativação química os precursores são inicialmente impregnados por agentes ativantes, como por exemplo, FeCl_3 , ZnCl_2 e H_3PO_4 , e essa mistura é pirolisada em atmosfera inerte (500 - 700°C), formando um material carbonado.

2.4.3 Sólidos sorventes alternativos

O uso da adsorção, particularmente aquela que emprega materiais adsorventes não-convencionais tem atraído o interesse de vários pesquisadores. Os materiais

adsorventes podem ser de origem animal ou sintética, e, em geral, são amorfos, pouco cristalinos, com estrutura porosa e pouco regular (Haro, 2013).

Existe uma grande variedade de adsorventes. Os mais utilizados são o carvão ativado, a sílica, a alumina ativada e a zeólita. O carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados pela indústria, devido a sua alta porosidade e área específica (Crini, 2006).

Diferentes materiais adsorventes alternativos vêm sendo estudados a fim de se determinar a sua aplicação e condições de processo. Esses materiais, para serem utilizados, devem apresentar algumas características importantes para a adsorção, tais como disponibilidade, área específica elevada, capacidade de sorção, seletividade, baixo custo, fácil regenerabilidade e compatibilidade com o processo (Oliveira, 2013).

De acordo com a literatura, diferentes adsorventes provenientes da indústria coureira têm sido propostos como alternativa ao carvão ativado para remoção de diferentes tipos de corantes, conforme observado na Tabela 4, onde q é a quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa de adsorvente.

Tabela 4 – Resíduos da indústria coureira utilizados como adsorventes para corantes

| Sólidos Sorventes | Corantes | Resultados | Autores |
|--|--------------------------|--|------------------------------|
| Carvão ativado produzido a partir de farelo de couro e pó de lixadeira (<i>wet-blue</i>) | Azul de Metileno e Fenol | $q_{WB\ azul} = 166,7\text{ mg g}^{-1}$ $q_{WB\ fenol} = 56,18\text{ mg g}^{-1}$ $q_{pó\ azul} = 200\text{ mg g}^{-1}$ $q_{pó\ fenol} = 84,75\text{ mg g}^{-1}$ | Yilmaz, et al. (2007). |
| | Marrom Ácido | $q_{pó\ marrom} = 6,24\text{ mg g}^{-1}$ | |
| Carvão ativado produzido a partir de lodo de ETE | Preto Ácido 210 | $q_{preto} = 1108\text{ mg g}^{-1}$ | Puchana-Rosero et al. (2016) |
| | Vermelho Ácido 357 | $q_{verm} = 589,5\text{ mg g}^{-1}$ | |
| Farelo de couro Wet-blue (curtido ao cromo) | Preto Ácido 210 | $q_{preto} = 156,6\text{ mg g}^{-1}$ $q_{amarelo} = 550\text{ mg g}^{-1}$ | Piccin et al. (2012) |
| | Vermelho Ácido 357 | $q_{verm} = 413,9\text{ mg g}^{-1}$ | |
| | Amarelo Ácido 194 | $q_{verm} = 24,74\text{ mg g}^{-1}$ | Gomes et al. (2015) |

| | | | |
|---------------|--------------------------------------|---|------------------------------|
| | Azul Ácido 45 | $q_{\text{azul}} = 100 \text{ mg g}^{-1}$ | Arthy e Saravanakumar (2013) |
| | Azul de Metileno Vermelho Reativo | $q_{\text{azul}} = 80 \text{ mg g}^{-1}$ $q_{\text{verm}} = 163 \text{ mg g}^{-1}$ | Oliveira et al.(2007). |
| Carnaça bruta | Azul Ácido 113 | $q_{\text{azul}} = 70 \text{ mg g}^{-1}$ | Fathima et al (2011) |

2.4.4 Equilíbrio da Sorção

No processo de adsorção é necessário conhecer os dados de equilíbrio de adsorção e cinética. Um sistema é considerado em equilíbrio quando não se percebe mais variação da concentração da solução com o tempo. De acordo com Inglezakis et al. (2002), o equilíbrio da sorção depende, principalmente, da temperatura do sistema, da concentração inicial do adsorvato, da natureza e massa do material adsorvente e do pH do meio.

Estudos de adsorção em batelada podem ser realizados a partir do contato entre uma determinada massa (m) de material adsorvente em um certo volume (V) de solução contendo um soluto com concentração inicial (C_0). Desta forma, é possível obter, após o alcance do equilíbrio de adsorção, a concentração final de soluto na solução (C_f) e a quantidade de soluto adsorvido no material por unidade de massa do adsorvente (q), conforme Equação 1 (Cooney, 1999).

$$q \cdot m = V \cdot (C_0 - C_f) \quad \text{Equação 1}$$

A quantidade de soluto adsorvido no material por unidade de massa do adsorvente (q) pode ser calculada de acordo com o rearranjo apresentado na Equação 2. Os valores de C_0 , V , m e C_f são obtidos experimentalmente.

$$q = \frac{(C_0 - C_f) \cdot V}{m} \quad \text{Equação 2}$$

Os dados de equilíbrio são obtidos através das isotermas de adsorção, que relacionam a quantidade de material adsorvido com a concentração de equilíbrio do soluto na solução. Já a partir da cinética de adsorção obtêm-se parâmetros como a difusividade mássica e melhores condições de processo (Piccin, 2013).

2.4.5 Isotermas de Adsorção

O conceito fundamental em ciência da adsorção são as chamadas isotermas de adsorção, que podem descrever o equilíbrio entre a quantidade de material adsorvido e a concentração da solução, contendo o adsorvato em pressão e temperatura constante (Duarte-Neto et al., 2014). As isotermas demonstram o comportamento de como o adsorvente efetivamente adsorve as impurezas presentes no efluente e se a purificação desejada pode ser obtida. O estudo das isotermas permite estimar a quantidade máxima de impurezas que será adsorvida, e assim avaliar economicamente o uso de determinado adsorvente na remoção de um contaminante específico durante o tratamento de efluentes (Roostaei e Teze, 2004).

Giles et al. (1960) classificaram as isotermas de adsorção em quatro classes principais de acordo com a inclinação inicial e cada classe foi subdividida em vários subgrupos, baseados na forma das partes superiores da curva. As quatro classes foram nomeadas de isotermas do tipo S (*Spherical*), L (*Langmuir*), H (*High affinity*) e C (*Constant Partition*). A classificação das isotermas, segundo Giles et al. (1960), estão apresentadas na Figura 3.

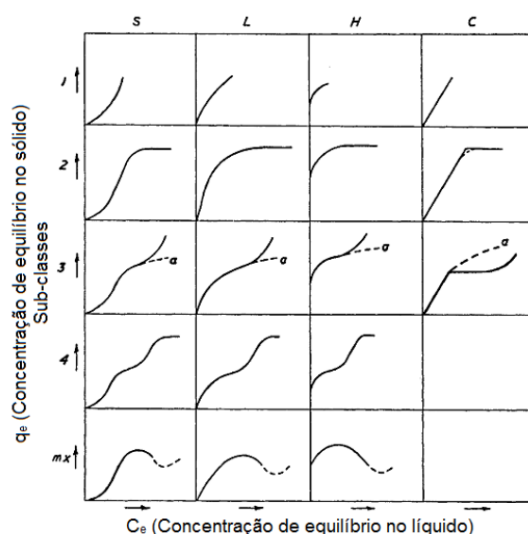


Figura 3. Classificação das Isotermas de Adsorção

Fonte: Giles et al, 1960.

Segundo Furlan (2008), Zanella (2012) e Ribas (2016), a isoterma do tipo S é caracterizada por uma inclinação inicial com tendência à verticalização com o aumento da concentração de soluto na solução e conseqüente aumento das moléculas sorvidas, o que sugere que a afinidade entre o sorvente e o sorvato a baixas concentrações é menor que a afinidade entre o soluto e solvente.

A isoterma do tipo L (Langmuir) é caracterizada por uma inclinação que não aumenta com a concentração de soluto na solução, o que indica alta afinidade do sorvente pelo soluto a baixas concentrações e a diminuição da superfície livre do sorvente. As moléculas são sorvidas na superfície, às vezes os íons sorvidos apresentam atração intermolecular particularmente forte.

A isoterma do tipo H (*High affinity*) é caracterizada por uma inclinação inicial muito grande (vertical) seguida por uma região quase horizontal, o que indica alta afinidade do sorvente pelo soluto, muitas vezes dada por solutos sorvidos como micelas iônicas.

A isoterma do tipo C apresenta um aspecto linear. As condições que favorecem as curvas do tipo C são substratos porosos flexíveis e regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto. Os modelos de Langmuir e de Freundlich são os mais utilizados para descrever o equilíbrio de adsorção de poluentes presentes em água ou em águas residuais (Di Bernardo e Dantas, 2005).

2.4.5.1 Isotermas de Langmuir

A isoterma de Langmuir é o modelo teórico mais simples para a adsorção em monocamada (Langmuir, 1918) e representa a adsorção química em diferentes sítios. Langmuir, ao elaborar esse modelo, levou os seguintes pontos em consideração:

- a) as moléculas de adsorvato são quimicamente adsorvidas por um número de sítios bem definidos;
- b) cada sítio somente pode reter uma única molécula;
- c) todos os sítios são energeticamente equivalentes;
- d) não há interações entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos.

A isoterma de Langmuir aplicada à adsorção de líquidos tem a forma geral da Equação 3.

$$q_e = \frac{q_m \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \quad \text{Equação 3}$$

Onde: q_e é quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); K_L é constante de equilíbrio de adsorção ou constante de Langmuir (este parâmetro relacionado as forças de interação entre adsorvato e adsorvente); C_e é concentração de equilíbrio do soluto na solução ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

2.4.5.2 Isotermas de Freundlich

A isoterma de Freundlich admite uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorbato. Esse modelo é muito aplicado em sistemas de adsorção heterogêneos, não admitindo a existência de uma monocamada (Mezzari, 2002). A isoterma de Freundlich é descrita pela Equação 4.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n_f}} \quad \text{Equação 4}$$

Onde: K_F é a constante de Freundlich, referente à capacidade da adsorção; n_f é a constante relacionada à intensidade de adsorção (adimensional).

2.4.5.3 Isotermas de Liu

O modelo proposto por Liu corresponde à combinação dos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e é expresso pela Equação 5 (Liu et al., 2003).

$$q_e = \frac{Q_{max} \cdot (K_g \cdot C_f)^{n_L}}{1 + (K_g \cdot C_f)^{n_L}} \quad \text{Equação 5}$$

Onde: Q_{max} é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg g^{-1}), K_g é a constante de equilíbrio de Liu (L mg^{-1}) e n_L é um expoente adimensional da equação de Liu.

2.4.6 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade com a qual as moléculas do adsorbato são retidas pelo adsorvente, representando o quanto foi retirado da solução em relação ao tempo e a eficiência do processo.

Segundo Ribas (2016), a cinética do processo de adsorção depende muito das características físicas e químicas do material adsorvente e do adsorbato, tais como, propriedades estruturais do adsorvente (porosidade, área específica e tamanho da partícula), propriedades do adsorbato, concentração do adsorbato na solução e interações existentes entre o adsorbato e o adsorvente.

2.4.6.1 Cinética de Pseudo-Primeira Ordem

A Equação 6 foi a primeira equação proposta por Lagergren, para a velocidade de adsorção de um sistema sólido/líquido, baseado na capacidade do sólido. Esta é uma

das equações mais utilizadas para a velocidade de adsorção do soluto em solução líquida (Ho& McKay, 1999).

A cinética de pseudo-primeira ordem expressa pela Equação 6:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_1 - q_t) \quad \text{Equação 6}$$

Onde: $\frac{dq_t}{dt}$ é a taxa de variação da capacidade de adsorção; k_1 é o coeficiente cinético do modelo de pseudo-primeira ordem; q_1 é o valor da capacidade de adsorção no equilíbrio; q_t é a capacidade de adsorção em um instante t qualquer.

2.4.6.2 Cinética de Pseudo-Segunda Ordem

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 desenvolvido para a quimissorção de gases em sistemas de troca iônica.

A cinética de pseudo-segunda ordem é expressa pela Equação 7:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \cdot (q_2 - q_t)^2 \quad \text{Equação 7}$$

Onde: $\frac{dq_t}{dt}$ é a taxa de variação da capacidade de adsorção; k_2 é o coeficiente cinético do modelo de pseudo-segunda ordem; q_2 é o valor da capacidade de adsorção no equilíbrio; q_t é a capacidade de adsorção em um instante t qualquer.

2.4.6.3 Cinética de Ordem Geral

Para se estabelecer uma equação de lei geral para a taxa de adsorção, o processo de adsorção na superfície do adsorvente é assumido como a etapa determinante (lenta) da taxa de adsorção. Sendo assim, foca-se na concentração de adsorvato na solução e na mudança de números efetivos de sítios ativos na superfície do adsorvente durante o processo de adsorção (Shawabkeh& Tutunji, 2003).

A cinética de ordem geral é expressa pela Equação 8:

$$\frac{dq}{dt} = K_N \cdot (q_e - q_t)^n \quad \text{Equação 8}$$

2.4.7 Parâmetros Termodinâmicos

A estimativa dos valores para os parâmetros termodinâmicos da adsorção é de grande utilidade e importância. Dentre outros pontos, permite determinar se o processo é espontâneo, fornecer informações relativas à heterogeneidade da superfície do adsorvente e indicar a natureza do processo (fisissorção ou quimissorção) (Nascimento et al., 2014).

Os parâmetros termodinâmicos mais amplamente explorados nestes estudos são: constante de equilíbrio (K_e), variação da energia de Gibbs (ΔG°), variação da entalpia (ΔH°) e variação da entropia (ΔS°).

Sabe-se que a relação entre a energia livre de Gibbs padrão de um processo e sua constante de equilíbrio é dada pela Equação 9 e 10:

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln(K) \quad \text{Equação 9}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{Equação 10}$$

E a combinação das equações 9 e 10 resulta:

$$\ln(K) = \frac{\Delta H^\circ}{R} - \frac{T\Delta S^\circ}{R} \times \frac{1}{T} \quad \text{Equação 11}$$

Onde R é a constante universal dos gases ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T é a temperatura (Kelvin) e K representa as constantes de equilíbrio de adsorção.

Plotando o gráfico de $\ln(K)$ versus $1/T$ é uma linha reta, em que os coeficientes angular e linear fornecem os valores da ΔH° e da ΔS° .

Valores negativos para Energia Livre de Gibbs (ΔG°) representam um processo termodinamicamente espontâneo, portanto, quanto mais negativo o valor dessa grandeza, maior é a espontaneidade do processo analisado (Oliveira e Franca, 2009). As medidas de ΔH indicam as interações que ocorrem entre o adsorvente e o adsorvido, valores positivos de ΔH indicam uma reação endotérmica e valores negativos indicam a liberação de calor no processo, caracterizando uma adsorção exotérmica. Para grandezas de ΔH com intervalos de 20 a 80 kJ/mol tem-se, prioritariamente, fenômenos de fisissorção, acima tem-se a quimissorção. Valores negativos de ΔS indicam um aumento no grau de organização do sistema, associado à acomodação das partículas do adsorvato em camadas mais ordenadas na superfície do adsorvente.

Capítulo 3

Preparation and characterization of tannery solid waste as an alternative biosorbent for leather dyes

Artigo publicado no periódico: *Journal of Society of Leather Technologists and Chemists* nas edições de Maio/Junho de 2017.

Neste artigo, caracterizou-se o pelo bovino residual através de várias técnicas instrumentais: MEV, EDS, BET/BJH, FTIR, TGA, DSC, determinou-se o ponto de carga zero (pH_{pzc}) do adsorvente e quantificou-se a capacidade de adsorção do corante Azul Ácido 161 (AB-161).

Preparation and characterization of tannery solid waste as an alternative biosorbent for leather dyes

Bianca Mellaand Mariliz Gutterres

Laboratory for Leather and Environmental Studies (LACOURO), Chemical Engineering Department, Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Av. Luiz Englert s/n°, Porto Alegre-RS, Brazil, 90040-040, (+55 51) 3308-3954, bianca@enq.ufrgs.br, mariliz@enq.ufrgs.br

Abstract

In this work, surface of novel sorbent (cattle hair waste - CHW) was characterized and its dye removal ability was tested on aqueous medium of Acid Blue 161 dye. The isoelectric point, functional groups and morphology were investigated. Sorbent surface and chemical composition were characterized using scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The functional group onto CHW was investigated using Fourier transform infra-red spectroscopy (FTIR). The specific surface area and pore size distribution were determined by analyzes of BET/BJH showed values considered low when compared to commercial activated carbon, through SEM, EDS and FTIR was observed the presence of the dye in the adsorbent tested. The percentage of dye removal was 70.82 % (pH 3.0) with maximum amounts of AB-161 dye adsorbed of 7.08 mg.g⁻¹. The obtained results open a promising via to use CHW as efficient eco-friendly sorbent for the treatment of leather wastewater containing dyes.

Keywords: characterization; cattle hair waste; wastewater; dye; adsorption.

3.1. Introduction

The processing steps of the transformation of hide into leather are grouped into the beamhouse (salt shake-off to pickling), the tanning and the finishing (wet finishing, pre-finishing and final finishing) [1]: beamhouse steps are designed to clean the skin collagen from unwanted materials and prepare them for tanning; tanning stabilizes the protein against putrefaction and finally incorporation of an aesthetic appeal is the

objective of post-tanning and finishing [2]. Each of these operations gives rise to characteristic pollutant loads, as high biological oxygen demand (BOD), high chemical oxygen demand (COD) and high concentrations of suspended solids, organic nitrogen, sulfide and chromium [3].

During the beamhouse steps, basically, two technologies of hair removal process can occur: one with hair destruction and another with total or partial hair preservation. The unhairing process use amount of chemical reducing agent to ensure the removal and subsequent dissolution of keratin are also known as hair burning process [4]. The most common reducing agent used is sodium sulfide, because it is cheaper and efficient in the process, however the organic matter of the effluent is increased due to the destroyed hair that cannot longer be removed by filtration. According to [5], the conventional lime-sulfide process leads to the destruction of the hair, causing emissions with high chemical oxygen demand (COD), biological oxygen demand (BOD), and total suspended solid (TSS) loads in the effluent of these industries. Moreover, the use of lime in the unhairing process requires its removal, usually by the addition of ammonium salts, which represents high amounts of nitrogen in the stream of wastewater, one of the main contaminants of liquid effluents [6].

The process with hair preservation is called “*hair saving*” process, instead of dissolving the hair by means of a chemical attack as is done in the traditional system, in this system the hair is immunized with lime and separated from the hide, making it possible to recover the hair intact by means of filtering the float. This system thus involves significant reductions in discharged pollution, especially regarding COD and TKN. Another of the experimented systems consists of replacing sodium sulfide with hydrogen peroxide as an unhairing chemical agent, which aims to decrease the toxicity involved in the process [7], [8].

During finishing steps, many dyes are used for dyeing in water system usually dissolved and remains are released in wastewater. Despite being a contaminant that significantly contributes to the elevation of chemical oxygen demand of wastewaters, at low concentrations they may change significantly the color of the water, causing aesthetic problems in water bodies polluted with industrial effluents. Moreover, in wastewater treatment plants the biological treatment systems may not be efficient for the removal of color, when the objective is the wastewater reuse, especially in tanneries that perform only the leather finishing, because in these cases the wastewater has higher dye concentrations [9].

Adsorption is a process that removes pollutants from the effluent to a solid phase thereby reducing the bioavailability of toxic species to living organisms [10]. It is one of the most effective methods used for removal of dyes and other soluble substances from wastewater. The use of industrial waste as alternative adsorbents has been considered and solid wastes generated in the leather processing operation has been used as alternative adsorbents for the removal of dyes, metals, oils, and surfactants [9], [11],[12], [13], [14], [15].

In this context, the use of leather processing waste, especially cattle hair from unhairing step represents a new alternative adsorbent to remove leather dye in wastewater treatment. The objective of this study was to characterize by SEM, EDS, BET/BJH, FTIR, TGA, DSC and determination of the point of zero charge (pHpzc) the adsorbent and to investigate the adsorption of Acid Blue 161 using the solid waste from tannery, the recovered hair (CHW).

3.2. Materials and Methods

3.2.1. Adsorbent preparation

The cattle hair (CHW) was collected from a tannery that performs unhairing with hair saving way. Previously, the samples were extensive washing out with aqueous, and then oven dried at 372 K for 12 h.

3.2.2. Adsorbent characterization

To verify the textural properties, thermal stability and morphology analyses were performed to characterize the CHW:

Surface morphology was analyzed using scanning electron microscopy (SEM) (Hitachi, Tabletop microscope model TM3000). The adsorbent was also characterized using Fourier transform infra-red spectroscopy (FTIR) (PerkinElmer, Spectrum Two model) to identify compounds present in the sample.

Chemical properties were studied, as the percentage of ashes (NBR 11042:2013), the percentage of volatile matter (NBR ISSO 4684:2014) and total carbon (Shimadzu, model TOC-LCPH) (Table 1). Elementary analyses were performed with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) (Oxford Instruments, model SwiftED3000).

Table 1. Chemical properties of CHW adsorbent

| Characteristic | CHW |
|---------------------------|------------------|
| Ashes (% d. b.) | 0.05 ± 0.01 |
| Total Carbon (% d. b.) | 53.21 ± 2.59 |
| Nitrogen* (% d. b.) | 5.37 ± 0.05 |
| Volatile Matter (% d. b.) | 10.46 ± 0.18 |

*Source: Baur, 2012

The specific surface area was determined from the Brunauer, Emmett and Teller (BET) multipoint method and the pore size distribution were obtained using Barret, Joyner, and Halenda (BJH) method [16].

Thermogravimetric Analysis (TGA) TGA was used to study the thermal stability of the sorbent material (TA Instrument, model TGA Discovery, Nitrogen flow of 25 mL.min⁻¹). Differential Scanning Calorimetry (DSC) was used to measure the heat transferred into or out of a sample in comparison to a reference (TA Instrument, model Q2000, Nitrogen flow of 50 mL.min⁻¹).

Following procedure was used for determination of the point of zero charge (pHpzc): 20.00 mL of 0.050 mol L⁻¹ NaCl solution was added to various 50 mL Falcon tubes containing 50.0 mg of the adsorbent and were covered immediately. The pH (pHi) values of the solutions were adjusted from 1.0 to 10.0 using a 0.10 mol L⁻¹ of HCl and 0.10 mol L⁻¹ NaOH. The suspensions were agitated and equilibrated in a thermostatic shaker at 298 K for 48 h. The suspensions were centrifuged at 35,000 rpm for 10 min. The pHi of the solutions without adsorbent and pHf of the supernatant after contact with the adsorbents were recorded. The value of pHpzc is the point where the plot of ΔpH (pH_f - pHi) versus pHi crosses a line equal to zero [10], [17].

3.2.3. Solutions and reagents

The leather dye, Acid Blue 161 (AB-161; C.I. 15706; CAS: 12392-64-2; C₂₀H₁₃N₂O₅SNacCr, 394.40 g mol⁻¹, λ_{max} = 578 nm), supplied by Lanxess (São Leopoldo, RS, Brazil). Fig. 1 shows its chemical structure. The preparation of stock solution of dye (5.00 g L⁻¹) was done by accurately weighing a calculated amount of the dye and dissolving it in distilled water. The pH of the solutions was adjusted using the Digimed DM-22 pH meter with a 0.10 mol. L⁻¹ NaOH and 0.10 mol. L⁻¹ HCl.

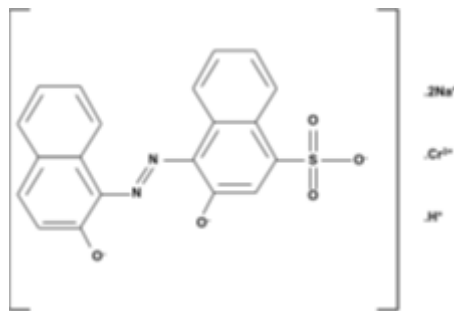


Fig. 1. Chemical structure of Acid Blue 161

Source: Lanxess, 2015.

3.2.4. Batch adsorption experiments

The adsorption trials for evaluation the CHW adsorbent for removal of AB-161 dye from aqueous solutions were carried-out in triplicate using the batch contact adsorption. In the trials fixed amounts of adsorbents (1.0 g) were placed in Schott flasks containing 100.0 mL of dye solutions (100 mg L^{-1}) that were adjusted in pH from 1.0 to 10.0. The mixtures were agitated (150 rpm) by a suitable time (24 h) from 298 K to 323 K in a thermostatic shaker (NT 715, Novatecnica). Subsequently, in order to separate the adsorbents from the aqueous solutions, the solutions were filtered with aid of a vacuum pump (Model 132, Primatec).

UV/visible spectrophotometer (T80 UV-VIS spectrophotometer, PG Instruments, Leicester, LEC, UK) was used to quantify the residual of AB-161 dye in solution after adsorption at a maximum wavelength of 578 nm. When necessary, aliquots of the supernatant were diluted with distilled water before spectroscopic measurement.

The amount of the dye uptake and percentage of dye removal by the adsorbents were calculated by applying Eqs. (1) and (2), respectively:

$$q = \frac{(C_o - C_f) \cdot V}{m} \quad (1)$$

$$\% \text{ removal} = \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \cdot 100 \quad (2)$$

where q is the amount of dye taken up by the adsorbents (mg g^{-1}), C_o is the initial AB-161 concentration put in contact with the adsorbent (mg L^{-1}), C_f is the dye concentration (mg L^{-1}) after the batch adsorption procedure, V is the volume of dye solution (L) put in contact with the adsorbent and m is the mass (g) of adsorbent.

3.3. Results and Discussion

3.3.1. Point of zero charge (pH_{pzc})

The interaction between sorbate and sorbent is affected by the pH of an aqueous medium in two ways: firstly, since dyes are complex aromatic organic compounds having different functional groups and unsaturated bonds, they have different ionization potentials with the pH, resulting in the pH-dependent net charge on dye molecules. Secondly, the surface of sorbent has many functional groups, so the net charge on sorbent, which could be measured in the form of zeta potential or isoelectric point, is also pH-dependent. Therefore, the interaction between dye molecules and sorbent is basically a combined result of charges on dye molecules and the surface of sorbent [18].

The pH of the adsorbate solution is one of the influential factors by the adsorption of dye on an adsorbent [19], [20]. Different dyes have different ranges of suitable pH of adsorption depending on the type of adsorbent used [21].

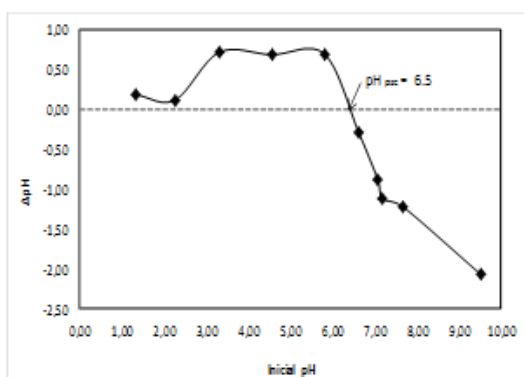


Fig. 2. Point of zero charge for CHW

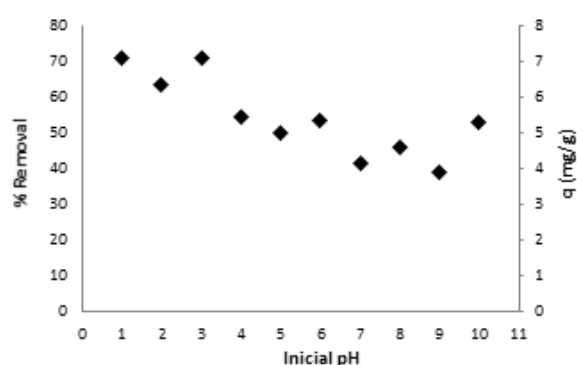


Fig. 3. Dependence of pH on AB-161 sorption capacity.

The pH_{PZC} for CHW was 6.5 (Fig. 2). For pH values lower than pH_{PZC} the adsorbent presents a positive surface charge [22]. The dissolved AB-161 dye is negatively charged in water solutions, so the adsorption of the AB-161 dye takes place when the adsorbent present a positive surface charge, therefore, the electrostatic interaction occurs at pH < 6.5 for CHW. It is observed in Fig.6 that the best removal with CHW adsorbent were in the range from pH 1.0 to 3.0. The percentage of AB-161 dye removal on CHW was 70.91 % (pH 1.0) and 70.82 % (pH 3.0) with maximum amounts of AB-161 dye adsorbed were 7.09 (pH 1.0) and 7.08 mg g⁻¹ (pH 3.0). Although pH 1.0 has presented a better removal efficiency, it was decided to work with

pH 3.0 in further assays because the difference on removal efficiency was minimal and also pH 3.0 is closer to the pH of the wastewater dyes which range from 3.0 <pH <4.0 [23]. Dyes fixation takes place below the isoelectric point, the initial dye application step must be followed by an acid treatment, preferably with formic acid or, if necessary, with acetic acid [24].

3.3.2. Micrographs

Figure 4 shows scanning electron micrographs (SEM) of CHW sorbent before (a) and after (b) adsorption process. It is clear from Fig. 4(a) that the surface texture of the sorbent before sorption was rough and uneven, with cavities of different sizes in the CHW structure. After sorption, there was a decrease in the number of cavities on the sorbent surface (Fig. 4(b)) and appear blank spots on it. This difference indicates the coverage of the cavities by AB-161 dye.

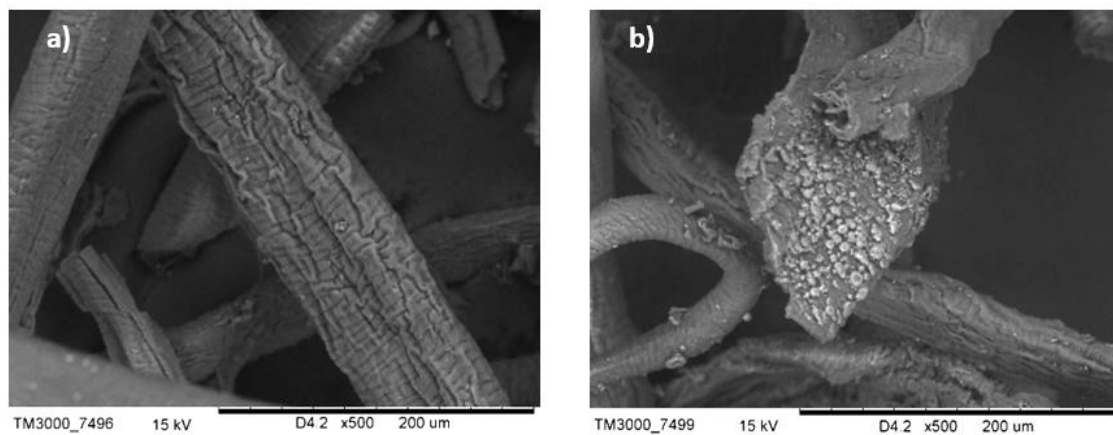


Fig. 4. SEM characterization of the sorbents: (a) 500 × magnification CHW, (b) 500 × magnification CHW + AB-161.

3.3.3. Analyses with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)

The hairs are keratinized structures and its main characteristic is the existence of high sulfur content due to the presence of cystine residues which provides chemical and physical stability to the keratin [25] (Gutterres, 2004). Its structure is shown in Fig. 5.

According to [26]White et al. (1991), a typical analysis of the ‘waste hair’ after a ‘hair saving’ unhairing process using sodium sulphide/lime supported by an unhairing amine/mercaptan agent in moisture free is: total solids: 25-30%, fat 2-4%, total nitrogen 11- 15%, Ca 2-3%, Na 1-2%, S 3-5%. These elements present in the structure of CHW

were detected in the EDS (see Fig. 6 a)), and in presence of Cr from AB-161 dye, after the sorption process with AB -161 dye (see Fig. b)).

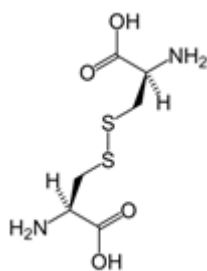


Fig. 5 Cystine structure

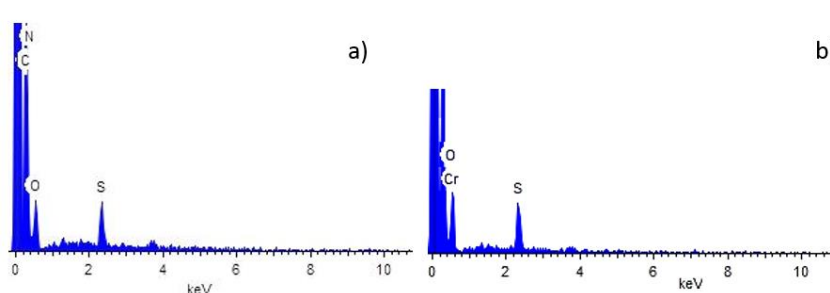


Fig. 6. EDS characterization: a) CHW and b) CHW + AB-161

Source: Gutterres, 2004.

3.3.4. Specific surface area and pore size distribution (BET/BJH)

The hair is very resistant to degradation because during the keratinization process, the cortex keratin is enhanced by disulphide bridges between adjacent cysteine residues leading to the cystine amino acid as final product and generating greater cross-linking. This process adds greater stability to the hair increasing its fibrous properties and consequently, its resistance to hydrolysis [27]. This resistance to degradation and high stability contributed for the CHW do not have significantly altered structure as it can be seen in the Table 2, with low values of specific surface area, average pore volume and pore diameter if compared with commercially activated carbon [20].

Table 2. Specific surface area and pore size distribution of CHW adsorbent

| | CHW | CAC |
|--|--------|----------|
| Specific surface area—BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | 0.9491 | 652.5341 |
| Average pore volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) | 0.0007 | 0.4991 |
| BJH average pore diameter (nm) | 2.91 | 4.74 |

3.3.5. Fourier transform infra-red spectroscopy (FTIR)

Figure 7 shows FT-IR analysis of CHW adsorbent before and after adsorption of AB-161 dye. The spectra (Fig. 7.) taken from the two samples (CHW and CHW+B161) are very similar and are typical of hair, with the presence of the absorption bands of lipids, amides and cystine residues.

Spectra of CHW before and after sorption process exhibit no great difference. Spectra show the characteristic absorption bands of keratin proteins: (i) C–H stretching bands of amides A and B at about 3270,3 and 3050 cm^{-1} , (ii) $\nu(\text{C}=\text{O})$ and $\nu(\text{C}-\text{N})$ stretching, and $\delta(\text{N}-\text{H})$ and $\nu(\text{O}=\text{C}=\text{N})$ deformation bands of amides I, II and III at about 1630, 1520 and 1230 cm^{-1} , (iii) absorption bands due to cystine residues at 1046 and 1072 cm^{-1} , according to the oxidation state of the cysteine [11], 28, [29].

Additionally, visible changes are observed in peaks of (1716 and 1730) cm^{-1} . Such behaviors are caused by interactions with the molecular composition of the groups possibly by dye electrostatic interaction with the amino group of the leather sorbent, proving the chemical nature of adsorption.

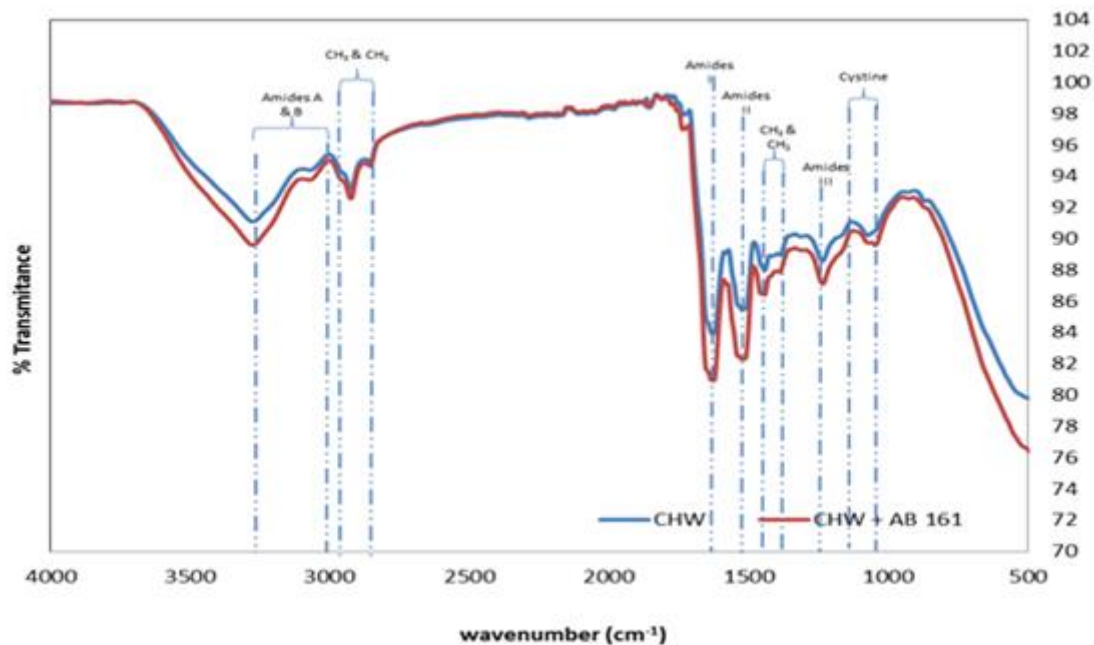


Fig. 7. FT-IR spectra of: (a) CHW; (b) CHW + AB-161.

3.3.6. Thermal Analyses

DSC is commonly used to find the glass transition temperature (T_g) of polymers; however, for cattle hair it has been used to study the thermal stability and morphological phases of the material [30]. DSC analysis of hair was initially done using a 10 $^{\circ}\text{C}$ per minute ramp speed beginning at 30 $^{\circ}\text{C}$ until 250 $^{\circ}\text{C}$.

Figure 8 shows the DSC results for the cattle hair waste (CHW) and for the cattle hair waste with AB-161 dye (CHW + AB 161). The solid line curve represents the CHW and shows at 94 $^{\circ}\text{C}$ a large endothermic peak presumably due to denaturing of cortical cells, and around 240 $^{\circ}\text{C}$ a broad endothermic peak is

observed most likely due to the denature of keratin [31]. The dashed line curve is cattle hair waste with AB-161 dye (CHW dye). This curve presented similar behavior to the previous one, however, the peak of denaturation of cortical cells occurred more quickly, around 85 °C, probably because the presence of water in its structure.

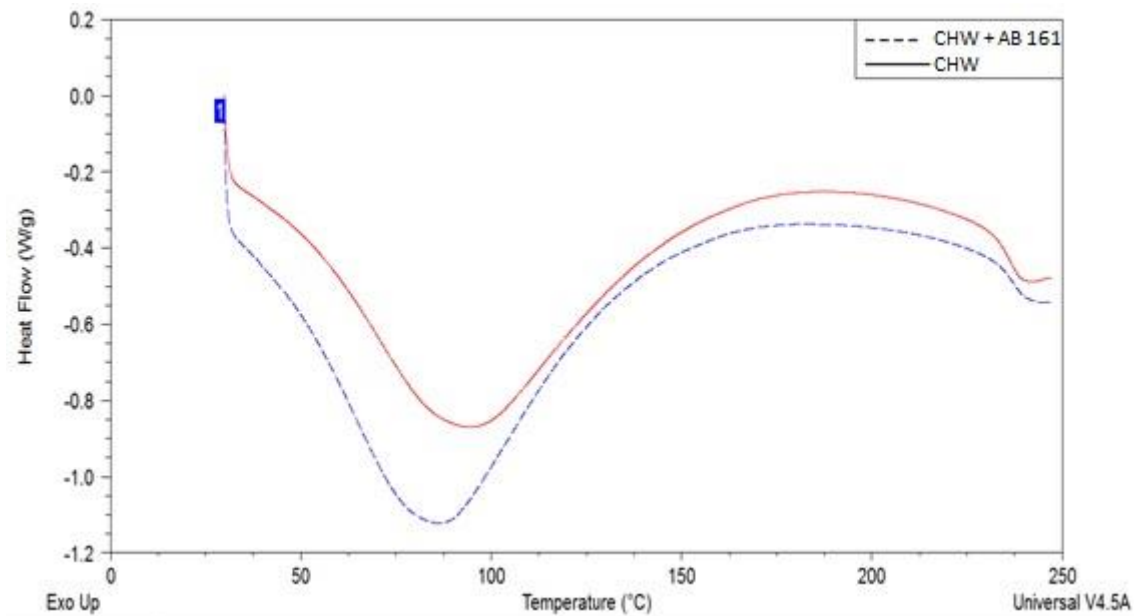


Fig. 8. DSC of CHW with AB-161 dye.

Previous studies with human hair shown an endothermic peak around 100 °C due to water loss from the hair fiber [30], [31] which cannot be observed in this DSC results because the sample used had already been dried prior to absorption tests. Same authors report that the denaturation of helical keratin fraction for human hair occurs between 210 – 250 °C, so the cattle hair waste presented a similar behavior of human hair.

3.3.7. Thermogravimetric Analysis (TGA)

The most common method of TGA is to continuously weigh a sample with a sensitive balance while heating the sample in the presence of air or an inert gas. As the temperature increases, mass loss occurs due to evaporation of water or solvent, decomposition or reaction of the material. A thermogram is produced which is a plot of mass verses temperature with measures the thermal stability of a material and has been used to some degree to analyze cattle hair [30].

TGA analysis of hair was initially done using a 20 °C per minute ramp speed begging at 35 °C until 600 °C. Figure 9 shows the results for the cattle hair waste

(CHW) and for the cattle hair waste with AB-161 dye (CHW + AB 161). In this analysis both samples presented the same behavior, the mass loss from 237 – 575 °C are related to the denaturing of hair keratin and organic degradation.

Another researches [30] reported an initial mass loss step between 25-130 °C in samples of human hair due to the loss of bound water that not occurs in this TGA results because the sample used had already been dried.

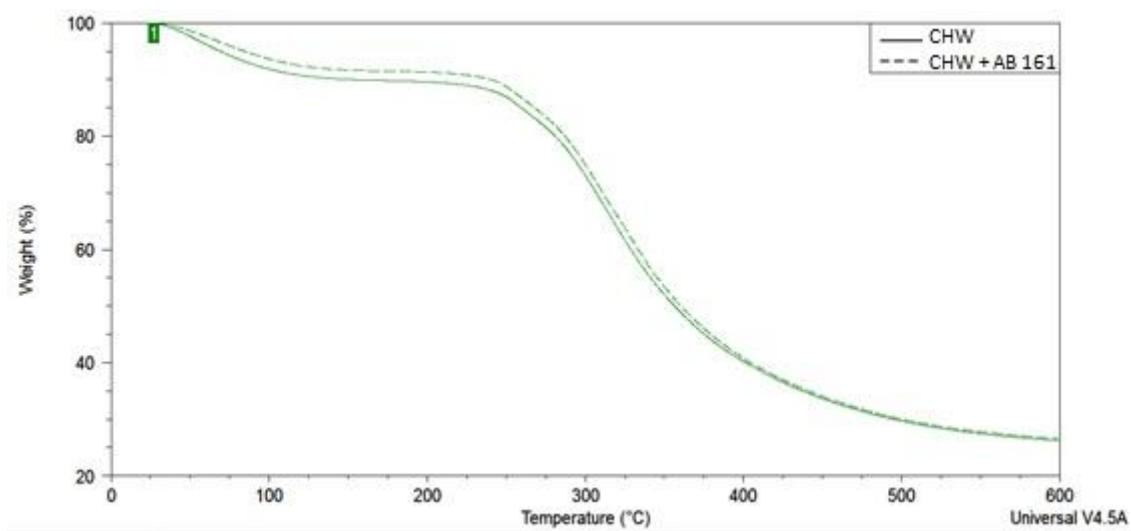


Fig. 9. TGA of CHW with AB-161 dye.

3.4. Conclusions

Through SEM, EDS, BET/BJH, FTIR, TGA, DSC and pHpzc analysis was possible to characterize the proposed adsorbent. Although the analyzes of BET/BJH showed values considered low when compared to commercial activated carbon, through SEM analysis, EDS and FTIR was observed the presence of the dye in the adsorbent tested. The DSC and TGA analysis presented similar values with human hair structure presented by other authors. The point of zero charge (pHpzc) for CHW was 6.5 and the adsorbent showed a good interaction between the AB-161 dye in pH from 1.0 to 3.0. The percentage of AB-161 dye removal on CHW was 70.91 % (pH 1.0) and 70.82 % (pH 3.0) with maximum amounts of AB-161 dye adsorbed were 7.09 (pH 1.0) and 7.08 mg g⁻¹ (pH 3.0). The obtained results open a promising via to use cattle hair waste (CHW) as efficient eco-friendly sorbent for the treatment of leather industrial effluents containing dyes.

3.5. Acknowledgments

We would like to thank to the scholarships provided by Brazilian Federal Agency for the Scholarship (CAPES) and to Financier of Studies and Projects (FINEP) – public call MCTI/FINEP CT-HIDRO 01/2013. We are also grateful to Tannery Fridolino Ritter Ltda for the samples of cattle hair waste.

3.6. References

- [1] M. Gutterres, and B. Mella. Chapter 16: Chromium in Tannery Wastewater, Book Heavy Metals in Water: Presence, Removal and Safety, Londres: Springer Publisher (2014).
- [2] J. R. Rao, N.K. Chandrababu, C. Muralidharan, B. U. Nair, P.G. Rao, T. Ramasami, J. of Clean. Prod., 11, 591 (2003).
- [3] M. Gutterres, J. Benvenuti, J. T. Fontoura, S. Ortiz-Monsalve, J. Society of Leather Technologists and Chemists (JSLTC), 99, 280 (2015).
- [4] V. Valeika, K. Beleska, V. Valeikiene and V. Kolodzeiskis, J. Clea. Prod., 17, 214 (2009).
- [5] S. Jian, T. Wenyi, C. Wuyong, J. Clean. Prod. 19, 325 (2011).
- [6] M. Gutterres, S. R. Bordignon and L. Baur, J. Society of Leather Technologists and Chemists (JSLTC), 95, 35 (2011).
- [7] J. M. Morera, A. Bacardit, L. Ollé, E. Bartolí, M. D. Borràs, Chem., 72, 1681 (2008).
- [8] J. M. Morera, A. Bacardit, M. D. Borràs, S. Banaszak, J. Am. Leather Chem. As. 101, 347 (2006)
- [9] J. S. Piccin, L. A. Feris, M. Cooper and M. Gutterres, J. Chemical & Engineering Data, 58, 873 (2013).
- [10] L.D.T. Prola, E. Acayanka, E. C. Lima, C. S. Umpierres, J. C. P. Vaghetti, W. O. Santos, S. Laminsi, P. T. Njifon, Ind. Crop. Prod., 46, 328 (2013).
- [11] H. Zhang, K. R. Millington, X. Wang, J. Photochem. Photobiol. B 92, 135 (2008).
- [12] A. Gammoun, S. Tahiri, A. Albizane, M. Azzi, M. de la Guardia, J. Environ. Eng. Sci., 6, 553 (2007).
- [13] L. C. A. Oliveira, M. Gonçalves, D. Q. L. Oliveira, M. C. Guerreiro, L. R. G. Guilherme, R. M. Dallago, J. Hazard. Mater., 141, 344 (2007).

- [14] D. Q. L. Oliveira, M. Gonçalves, L. C. A. Oliveira, L. R. G. Guilherme, J. Hazard. Mater., 151, 280 (2008).
- [15] B. Mella, M. J. Puchana-Rosero, D. E. da Silva Costa, M. Gutterres, XXXIII IULTCS, Novo Hamburgo (2015).
- [16] L. T. Arenas, E. C. Lima, A.A., J. C. P. Santos-Junior, T. M. H. Vaghetti, E. V. Benvenuti, Colloids Surf. A, 297, 240 (2007).
- [17] E. C. Lima, F. J. Krug, M. A. Z. Arruda, Spectrochim., 53, 601 (1998).
- [18] Z. Aksu, A. I. Tatli, O. Tun, Chem. Eng. J., 142, 23 (2008).
- [19] L. G. Silva, R. da, Ruggiero, P. M. Gontijo, R. B. Pinto, B. Royer, E. C. Lima, T. H. M. Fernandes and T. Calvete, Chem. Eng. J., 168, 620 (2011).
- [20] N. F. Cardoso, E. C. Lima, B. Royer, M. V. Bach, G. L. Dotto, L. A. A. Pinto, T. Calvete, J. Hazard. Mater., 241, 146 (2012).
- [21] D. C. dos Santos, M. A. Adebayo, S. F. P. Pereira, L. D. T. Prola, R. Cataluña, E. C. Lima, C. Saucier, C. R. Gally, F. M. Machado, Korean J. Chem. Eng., 31, 1470 (2014).
- [22] T. Calvete, E. C. Lima, N. F. Cardoso, J. C. P. Vaghetti, S. L. P. Dias, F. A. Pavan, Environ. Manage., 91, 1695 (2010).
- [23] M. Guetterres, J. B. Passos, D. Friedrich, Tecnicouro, 27, 68 (2005).
- [24] A. G. Püntener, Chapter 11: Leather Dyes, Colorants for Non-Textile Applications. Switzerland: Elsevier Science (2000)
- [25] M. Gutterres, Revista do Couro, 170, 76 (2004).
- [26] H. F. White, N. R. H. Cransto, C. Money, XXI IULTCS, Barcelona, Spain., 263 (1991).
- [27] B. C. Galarza, I. Cavello, C. A. Greco, R. Hours, M. M. Schuldt and C. Cantera, J. Society of Leather Technologists and Chemists (JSLTC), 94, 26 (2010).
- [28] M. Cotte, (Thèse de doctorat), Université Paris 6 (2004).
- [29] E. Wojciechowska, M. Rom, A. Włochowicz, M. Wysocki, A. Weselucha-Birc-zynska, A., J. Mol. Struct. 704, 315 (2004)
- [30] L. M. Dankers, University of Missouri-Rolla, Program of Science in Chemistry, (Master Theses) (2007).
- [31] V. F. Monteiro, A. P. Maciel and E. Longo, J. Therm. Anal. Cal., 79, 289 (2005)

Capítulo 4

Utilization of tannery solid waste as an alternative biosorbent for acid dyes in wastewater treatment

Artigo publicado no periódico: *Journal of Molecular Liquid* sem 01/07/2017.

Neste artigo, testou-se e comparou-se a capacidade de adsorção do pelo bovino residual e do carvão ativado comercial frente aos corantes Azul Ácido 161 (AB-161) e Preto Ácido 210 (AB-210). O adsorvente foi caracterizado por MEV, estereoscópio, BET/BJH, ponto isoelétrico (pH_{pzo}), efeito do pH e de dosagem dos adsorventes. Foram realizados estudos de equilíbrio, cinéticos e avaliação dos parâmetros termodinâmicos em soluções aquosas.

Utilization of tannery solid waste as an alternative biosorbent for acid dyes in wastewater treatment

B. Mella^{1*}, M. J. Puchana-Rosero², D. E. S. Costa¹, M. Gutterres¹

¹ Laboratory for Leather and Environmental Studies (LACOURO), Chemical Engineering Post-graduated Program (PPGEQ), Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Av. Luiz Englert s/n^o, Porto Alegre-RS, Brazil, 90040-040, bianca@enq.ufrgs.br

² Institute of Chemistry, Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Av. Bento Gonçalves 9500, Porto Alegre-RS, Brazil, 91501-970

Abstract

In this work the cattle hair waste (CHW), a solid waste that is generated in the tannery, was tested as an alternative biosorbent of acid dyes, in order to add value to this waste that was discarded and suggesting a life cycle extension for this material from leather processing. Commercially activated carbon (CAC) was used to compare the sorption capacity of CHW. The sorption experiments were performed in laboratory scale with aqueous dye solutions of Acid Blue 161 (AB-161) and Acid Black 210 (AB-210) and were carried out under varying operational parameters including initial pH, adsorbent dosage, contact time, dye concentration and temperature. For the adsorption of the AB-161 and AB-210 dyes, the best kinetic model was described by general order kinetic. Liu isotherm model was well fitted with tested temperatures for AB-161 and AB-210 using CHW adsorbent. The maximum amounts of AB-161 dye adsorbed with CHW adsorbent were 104.78 (323 K) and 26.29 mg g⁻¹ (303 K) for AB-210. From the thermodynamic parameters for the adsorption of AB-161 and AB-210 with CHW and CAC indicated a not spontaneous endothermic process, with a physical reaction that dyes are arranged in orderly manner in the solid phase, resulting in a reduction in the disturbance of system.

Keywords: biosorption, tannery solid waste, cattle hair waste, leather dye, wastewater treatment

4.1 Introduction

Leather industry generates high quantities of wastewater containing dyes and those effluents are difficult to treat by the traditionally physico-chemical and biological processes. Due to high quantities of wastewater and solid wastes generated in the production processes of leather industry there is major environmental concern for proper disposal of this waste and the appropriate treatment of these effluents. Among the several phases of the tanning process, the generated effluent has high loads of nitrogen, BOD, COD, sulphide and chromium is due to the need for multistage extraction and chemical treatments of the raw hide (cleaning of the hide in beamhouse operations and chemical/collagen substrate reaction in tanning and post-tanning steps), performed in a batch aqueous system [1].

In the final stages of leather making dyes and other chemical are added to the wet process to give leather the sensory characteristics of surface and color. This step occurs in an aqueous medium during the wet finishing process, and it is responsible for a significant volume of wastewater generation containing dyes. The presence of dyes, especially azo and metal complexes, inhibits growth of the aquatic life which is necessary for self-purification, acute and chronic toxicities and difficulties in water treatment by biological methods, as well as the azo-structure can be reduced to aromatic amines that have been found to be carcinogenic [2].

Traditionally physico-chemical and biological processes such as flocculation, sedimentation and activated sludge, have been the methods used by wastewater treatment plants in the leather industry [3]. Adsorption process it's one of the most effective methods used for removal of dyes and other soluble substances from wastewater. Activated carbon is the most widely used adsorbent in various industrial sectors due to their highly porous structure, extremely large surface area to volume ratio and high degree of surface reactivity [4]. However, especially due to its production and regeneration cost, the use of adsorption in industrial processes, as tanneries, is limited. Therefore, the use of industrial waste as alternative adsorbents has been considered, and solid waste generated in the leather processing operation has been used as alternative adsorbents for the removal of dyes, metals, oils, and surfactants [5,6,7,8].

Large quantities of solid wastes are generated in beamhouse steps such as: bovine hair, raw trimmings, wet-blue shavings and trimmings and sludge. Alternative methods employ more environmentally friendly technologies in which some of the solid waste

constituents can be used as byproducts or as inputs for other industries. Studies in this area aim to significantly reduce the potential environmental impact of the sector, as well as to decrease production costs associated with the disposal of the wastes generated [9]. Basically, there are two types of hair removal process: one with hair destruction and another with total or partial hair preservation. The unhairing process use amount of chemical reducing agent to ensure the removal and subsequent dissolution of keratin are also known as hair burning process [10]. The most common reducing agent used is sodium sulfide, because it is cheaper and efficient in the process, however the organic matter of the wastewater is increased because the hair is destroyed and cannot be removed by filtration.

The processes which provide the hair preservation have different chemical route, and the recovery of hair takes place by filtration of the liming wastewater. During liming/unhairing process the collagen fiber network is opened and nonstructural proteins are removed [11]. The unhairing process provides the opportunity for using recovered hair for other purposes. Hair can be used in felt manufacture, as organic fertilizer, or as feed for poultry. Hair that is hydrolyzed using thermal, chemical, or biological methods can be applied to generate biogas or recover keratins for cosmetics or pharmaceutical purposes [9].

In this work, the use of a leather waste - cattle hair was (CHW) from unhairing steps - was used to investigate removal capacity of Acid Blue 161 (AB-161) and Acid Black 210 (AB-210) of leather dye from aqueous solutions. To compare the sorption capacity of CHW the commercially activated carbon (CAC) was used. The adsorbents were characterized by scanning electron micrographs (SEM), optical microscopy, specific surface area were determined from the Brunauer, Emmett and Teller (BET) multipoint method and the pore size distribution were obtained using Barret, Joyner, and Halenda (BJH) method and determination of the point of zero charge (pHpzc). Influences of pH, time, temperature and thermodynamic parameters on adsorption capacity were investigated.

4.2 Materials and Methods

Solutions and reagents

The leather dyes used in this work were supplied by Lanxess (São Leopoldo, RS, Brazil). Figure 1 shows their chemical structures and characteristics. The preparation of

stock solution of the dye (5.00 g L⁻¹) was done by accurately weighing a calculated amount of the dye and dissolving it in distilled water. The pH of the solutions was adjusted using NaOH (0.10 M) and HCl (0.10 M) solutions.

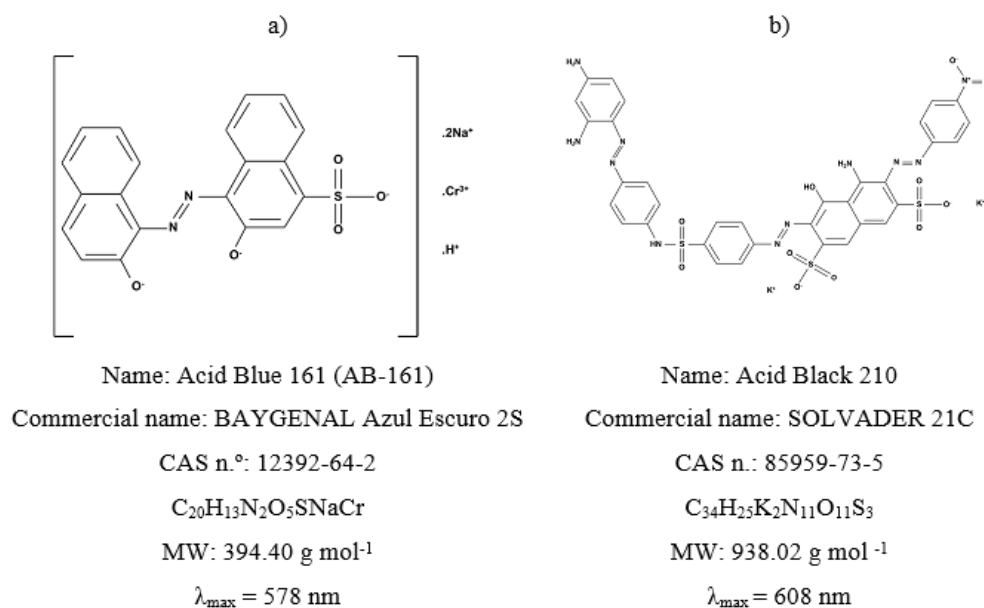


Fig. 1. Chemical structure and characteristics of: a) AB-161 and b) AB-210.

Adsorbent preparation

The cattle hair waste (CHW) was collected from a tannery that performs “hair saving” by hide processing. Previously, the samples were used in preliminary adsorption tests and it was observed that the pH of the adsorbent changed the dye removal efficiency, therefore a pretreatment of adsorbent with buffered solution was necessary. The samples after extensive washing out with aqueous solution and oven dried at 372 K for 12 h. After this cleaning process, the CHW has been grinded and mixed in order to obtain a homogeneous adsorbent sample.

Adsorbent characterization

Surface morphology was analyzed using optical microscopy (Olympus, model SZX16) and scanning electron microscopy (SEM) (Hitachi, Tabletop microscope model TM3000). The specific surface area were determined from the Brunauer, Emmett and Teller (BET) multipoint method and the pore size distribution were obtained using Barret, Joyner, and Halenda (BJH) method. For determination of the point of zero charge (pH_{pzc}) the following procedure was performed: 50.00 mL of NaCl (0.050 M) solution was added to various 50 mL Falcon tubes with 50.0 mg of adsorbent. The pH

values of the solutions were adjusted from 1.0 to 10.0 using NaOH (0.10 M) and HCl (0.10 M) solutions. The suspensions were agitated and equilibrated in a thermostatic shaker at 298 K for 48 h, after that, the suspensions were centrifuged at 3,500 rpm for 10 min. The pH_i of the solutions without adsorbent and pH_f of the supernatant after contact with the adsorbents were recorded. The value of pH_{pzc} is the point where the plot of ΔpH ($pH_f - pH_i$) versus pH_i crosses a line equal to zero [12].

Batch adsorption experiments

The adsorption experiments for evaluation of CHW adsorbent to dye removal from aqueous solutions were carried-out in triplicate using the batch contact adsorption. In the trials fixed amounts of adsorbents (0.5 –3.5 g) were placed in a Schott flasks containing 100.0 mL of dye solutions (100 mg L^{-1}) that were prepared in pH from 1.0 to 10.0. The mixtures were agitated (150 rpm) by a suitable time (24 h) from 298 K to 323 K in a thermostatic shaker (NT 715, Novatecnica). Subsequently, in order to separate the adsorbents from the aqueous solutions, the solutions were filtered with aid of a vacuum pump (Model 132, Primatec).

UV/visible spectrophotometer (T80 UV–VIS spectrophotometer, PG Instruments, Leicester, LEC, UK) was used to quantify the residual dye in solution after adsorption at a maximum wavelength of each dye.

The amount of the dye uptake and percentage of removal of dye by the adsorbents were calculated by applying Eqs. (1) and (2), respectively:

$$q = \frac{(C_o - C_f).V}{m} \quad (1)$$

$$\% \text{removal} = \frac{(C_o - C_f)}{C_o} . 100 \quad (2)$$

Where: q is the amount of dye taken up by the adsorbents (mg g^{-1}), C_o is the initial AB-161 concentration put in contact with the adsorbent (mg L^{-1}), C_f is the dye concentration (mg L^{-1}) after the batch adsorption procedure, V is the volume of dye solution (L) put in contact with the adsorbent and m is the mass (g) of adsorbent.

Kinetic models

Pseudo-first order, Pseudo second-order and general order kinetic model, as shown in Eqs. (3) – (5), respectively, were used to explain the kinetic studies.

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 \cdot t)] \quad (3)$$

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{[k_2(q_e) \cdot t + 1]} \quad (4)$$

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{[k_N(q_e)^{n-1} \cdot t \cdot (n-1) + 1]^{\frac{1}{n}}} \quad (5)$$

Equilibrium models

The equilibrium models tested in this work were: Langmuir, Freundlich and Liu models (see Eqs. (6) – (8)):

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (6)$$

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (7)$$

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot (K_L \cdot C_e)^{n_L}}{1 + (K_L \cdot C_e)^{n_L}} \quad (8)$$

Statistical evaluation of the kinetic and isotherm parameters

Kinetic and equilibrium data were fitted using nonlinear methods using the software Microcal Origin 9.0. A determination coefficient (R^2), an adjusted determination coefficient (R^2_{adj}) and Standard deviation (SD) were jointly used to evaluate the suitability of the models. SD is the differences between the theoretical and experimental amounts of dye adsorbed. The R^2 , R^2_{adj} and SD are depicted in Eqs. (09) – (11), respectively.

$$R^2 = \left(\frac{\sum_i^n (q_{i,\text{exp}} - \bar{q}_{i,\text{exp}})^2 - \sum_i^n (q_{i,\text{exp}} - \bar{q}_{i,\text{model}})^2}{\sum_i^n (q_{i,\text{exp}} - \bar{q}_{i,\text{exp}})^2} \right) \quad (09)$$

$$R^2_{adj} = 1 - (1 - R^2) \cdot \left(\frac{n-1}{n-p-1} \right) \quad (10)$$

$$SD = \sqrt{\left(\frac{1}{n-p} \right) \cdot \sum_i^n (q_{i,\text{exp}} - \bar{q}_{i,\text{model}})^2} \quad (11)$$

where $q_{i,\text{model}}$ is the value of q predicted by the fitted model and $q_{i,\text{exp}}$ is the value of q measured experimentally, and n is the number of experiments performed, and p is the number of parameter of the fitted model.

4.3 Results and Discussion

Characterization of the adsorbent

Fig. 2 shows the scanning electron micrographs of CHW sorbent before (a) after (b) adsorption process. From Fig. 2 (a) is possible to see that the surface texture of the sorbent before sorption was irregular with cavities of different sizes in the CHW structure. After sorption, there was a decrease in the number of cavities on the sorbent surface (Fig. 2(b) and (c)) and appear blank spots on it. This difference indicates the coverage of CHW surface with AB-161 dye and AB-210 dye. The color of CHW changed too, as is possible to observe in Fig 3 (b) and (c) from the optical microscopy.

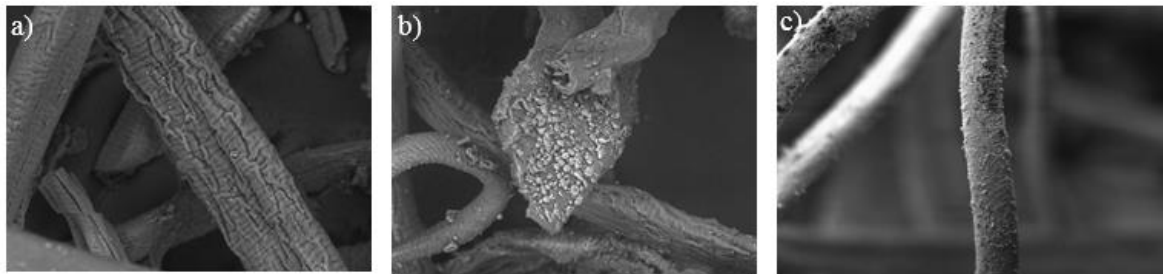


Fig. 2 SEM of CHW (a) before adsorption 500x; (b) after adsorption with AB-161 dye and (c) after adsorption with AB-210 dye.



Fig. 3 Optical Microscopy of CHW (a) before adsorption; (b) after adsorption with AB-161 dye and (c) after adsorption with AB-210 dye.

The hair is very resistant to degradation because during the keratinization process, the cortex keratin is enhanced by disulphide bridges between adjacent cysteine residues leading to the cystine aminoacid as final product and generating greater cross-linking. This process adds greater stability to the hair increasing its fibrous properties and consequently, its resistance to hydrolysis [13]. This resistance to degradation and high stability contributed to the CHW not to have significantly altered structure as can be

seen in the Table 1, with low values of specific surface area, average pore volume and pore diameter when compared with CAC.

Table 1. Textural parameters of CHW and CAC

| | CHW | CAC |
|---|--------|----------|
| Surface area - BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | 0.9491 | 652.5341 |
| Total pore volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) | 0.0007 | 0.4991 |
| Wide pore – BJH (Å) | 29.10 | 47.40 |

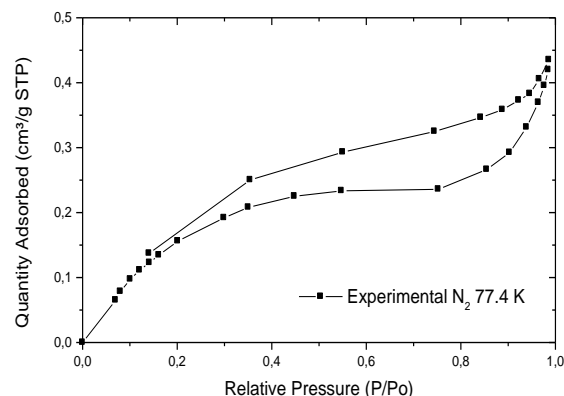


Fig. 4 Adsorption isotherm of N_2 from CHW at 77.4 K

Fig. 4 shows the N_2 adsorption/desorption isotherm of CHW at 77.4 K, presenting a behavior of type IV, according to the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) classification, with H_2 -type hysteresis loop pronounced $p/p_0 > 0.55$, which is characteristic of mesoporous solids. Calculations using the BJH mesopores model confirmed the existence of wide pores (29.10 Å). The characteristic pore width above 20 Å is obtained from the distribution of pore sizes at relative pressure < 0.16 , according to the BJH model.

Effects of pH on adsorption

The interaction between sorbate and sorbent is affected by the pH of an aqueous medium in two ways: first, since dyes are complex aromatic organic compounds with different functional groups they have different ionization potentials with the pH, resulting in the pH-dependent net charge on dye molecules. Secondly, the surface of sorbent has many functional groups, so the net charge on sorbent, could be measured in the form of isoelectric point. Therefore, the interaction between dye molecules and sorbent is basically a combined result of charges on dye molecules and the surface of sorbent [14]. Fig. 5 shows the points of zero charge for each sorbent.

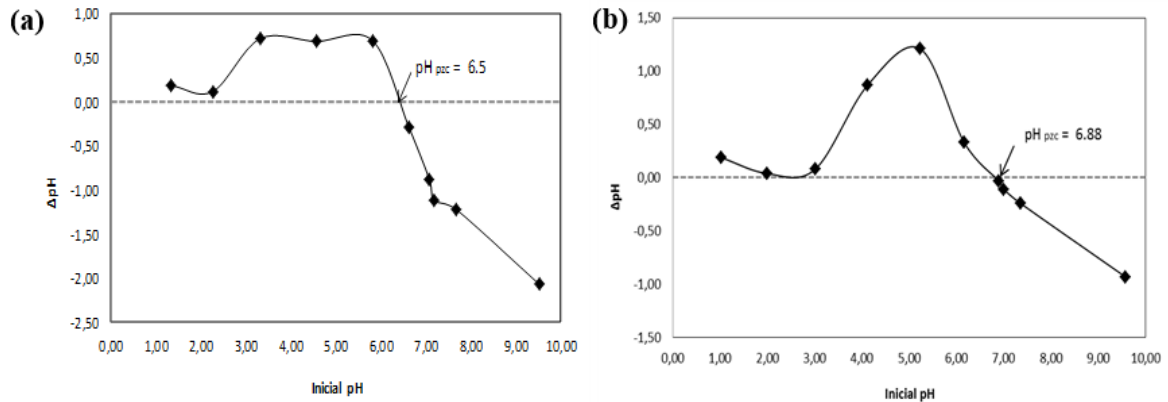


Fig. 5. Points of zero charge for (a) CHW and (b) CAC

Favorable pH for sorption differs with different types of dyes and adsorbents used in the process. The influence of initial pH on percentage removal of dyes solutions (100 mg L^{-1}) using CHW adsorbent were investigated between pH of 1 to 10 (see Fig. 4).

It is observed in Fig.6 that the best removal with CHW adsorbent were in the acid range. For the AB-161, the best pH were in the range of 1.0 to 3.0, with percentages of AB-161 dye removal on CHW was 70.91 % (pH 1.0) and 70.82 % (pH 3.0). Although pH 1.0 has presented a better removal efficiency, it was decide to work at pH 3.0 because the difference on removal efficiency was minimal and also pH 3.0 is closer to the pH of the wastewater dyes which range from $3.0 < \text{pH} < 4.019$. For CAC the percentage of AB-161 dye removal remained constant at around 90%, where the best value obtained was 98.34% at pH 4.0.

For AB-210 the best pH of dye removal was 2.0 for CHW adsorbent, achieving 77.18 % for dye removal CHW and for CAC adsorbent, the best range of pH were 1.0 (96.17 %) and 4.0 (92.76 %).

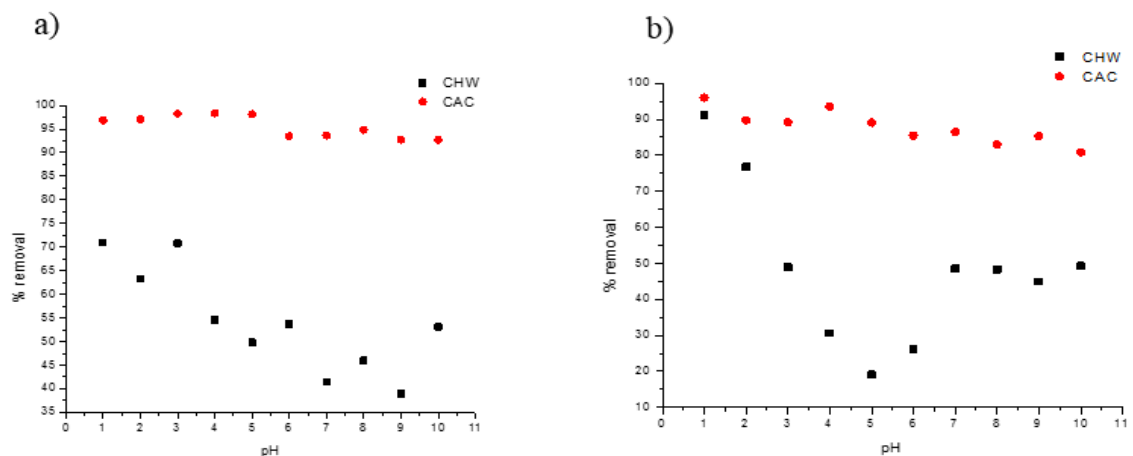


Fig. 6. Dependence of pH on the sorption capacity of: a) AB-161 and b) AB-210

Other studies for the removal of Acid Blue 161 (AB 161) acidic dye from aqueous solution with three dried sorbents: *Trametes versicolor*, a white-rot fungus and chitosan and for all sorbents exhibited the highest dye uptake capacity at an initial pH value of 3.0 [14].

Ortiz-Monsalve tested the decolorization of tannery dyes with *Trametes villosa* SC10. The isolated removed $96.07 \pm 0.56\%$, $90.96 \pm 0.49\%$, $83.90 \pm 0.57\%$ and $95.88 \pm 0.61\%$ of Acid Blue 161, Acid Brown 414, Acid Black 210 and Acid Red 357, respectively [15].

Effect of the adsorbent mass

The study of adsorbent dosages for the removal of dye from aqueous solution was carried-out using quantities of adsorbent for CHW and CAC with a fixed volume of 100 mL and initial dye concentration at 100.0 mg L^{-1} . It is observed in Table 2 the best removal efficiencies for each dye.

Table 2. Influence of the adsorbent mass for dye removal

| AB-161 | | | | AB-210 | | | |
|-----------------|----------------------|-----------------|----------------------|-----------------|----------------------|-----------------|----------------------|
| CHW | | CAC | | CHW | | CAC | |
| <i>mass (g)</i> | <i>% dye removal</i> | <i>mass (g)</i> | <i>% dye removal</i> | <i>mass (g)</i> | <i>% dye removal</i> | <i>mass (g)</i> | <i>% dye removal</i> |
| 0.5730 | 76.6 | 0.0300 | 66.0 | 0.2562 | 44.2 | 0.0528 | 73.4 |
| 1.0080 | 92.6 | 0.0500 | 87.7 | 0.5020 | 46.1 | 0.0711 | 80.8 |
| 1.5062 | 91.2 | 0.0700 | 87.2 | 1.0025 | 71.0 | 0.1003 | 77.6 |
| 2.0063 | 89.8 | 0.1000 | 91.2 | 1.5087 | 88.4 | 0.1521 | 75.5 |
| 2.5005 | 92.4 | 0.1500 | 86.3 | 2.0012 | 92.4 | 0.2007 | 75.2 |
| 3.0234 | 89.9 | 0.2000 | 84.4 | 2.5055 | 96.1 | 0.2510 | 75.6 |

For the tested dyes, the adsorbent dosage that presented higher removal efficiency for AB-161 was 1.0 g and 0.1 g for CHW and CAC, respectively and for AB-210 was 2.5 g (CHW) and 0.07 g (CAC). These dosages were adopted in kinetic assays and isotherms.

Kinetic studies

In order to compare kinetic of adsorption of tested dyes onto CHW and CAC, pseudo-first order, pseudo-second order and general order models were tested. The plots

UTILIZATION OF TANNERY SOLID WASTE AS AN ALTERNATIVE BIOSORBENT
FOR ACID DYES IN WASTEWATER TREATMENT

of the kinetic data and fitting parameters of the models are shown in Table 3 and Fig. 7, respectively.

To check the non-linear kinetic models adjustment, the SD was used. The lower the SD, the smaller the difference between the theoretical q and experimental q values 0. For AB-161 and AB-210 dyes in concentrations of 400.0 mg L^{-1} and 900.0 mg L^{-1} the general order kinetic model, has lowest SD ratio values, suitably explained the adsorption process of tested dyes onto CHW and CAC.

Kinetic studies are very important because they determine the maximum amount of dye that is removed per gram of adsorbent in a certain time. The lowest contact time between the AB-161 dye and the adsorbents to reach the equilibrium were 600 min and 90 min for CHW and CAC, at optimum pH 3.0 and pH 4.0, respectively. For AR-210 the lowest contact time to reach the equilibrium was 120 min and 90 min for CHW and CAC, at optimum pH 2.0 and 4.0, respectively.

The general order kinetic model states that the order of an adsorption process should logically follow the same trend as that of a chemical reaction, where the order of reaction is experimentally measured 0,[17],[18],[19] instead of being restrained by a given model.

Table 3. Kinetic parameters for AB-161 and AB-210 dyes adsorption onto CHW and CAC.

| | AB - 161 | | | | AB - 210 | | | |
|--|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | CHW | | CAC | | CHW | | CAC | |
| | 400 mg L^{-1} | 900 mg L^{-1} | 400 mg L^{-1} | 900 mg L^{-1} | 400 mg L^{-1} | 900 mg L^{-1} | 400 mg L^{-1} | 900 mg L^{-1} |
| <i>Pseudo-first-order</i> | | | | | | | | |
| k_f (min^{-1}) | 0.0435 | 0.0074 | 0.0795 | 0.1212 | 0.1241 | 0.0936 | 0.0695 | 0.0696 |
| q_e (mg g^{-1}) | 21.547 | 36.404 | 162.78 | 250.48 | 6.8655 | 12.4024 | 216.1455 | 336.14 |
| R^2_{adj} | 0.9364 | 0.8371 | 0.9640 | 0.9939 | 0.9629 | 0.9582 | 0.9229 | 0.9148 |
| SD (mg g^{-1}) | 1.7845 | 4.4567 | 9.4331 | 5.4109 | 0.3865 | 0.8177 | 17.8645 | 30.1424 |
| <i>Pseudo-second-order</i> | | | | | | | | |
| k_s (min^{-1}) | 0.0024 | 2.8×10^{-4} | 6.96×10^{-4} | 0.0010 | 0.0362 | 0.01283 | 4.68×10^{-4} | 3.15×10^{-4} |
| q_e (mg g^{-1}) | 23.7871 | 40.4053 | 173.27 | 260.51 | 7.0994 | 12.9478 | 229.5344 | 353.7935 |
| R^2_{adj} | 0.9810 | 0.8948 | 0.9895 | 0.9970 | 0.9893 | 0.9846 | 0.9772 | 0.9674 |
| SD (mg g^{-1}) | 0.9741 | 3.5815 | 5.0922 | 3.7942 | 0.2078 | 0.4988 | 9.7017 | 18.6445 |
| <i>General-order</i> | | | | | | | | |
| k_N [$\text{h}^{-1}(\text{mg}^{-1})\text{n}^{-1}$] | 5.88×10^{-9} | 1.41×10^{-45} | 1.12×10^{-9} | 0.0116 | 0.01036 | 0.0031 | 3.31×10^{-17} | 3.77×10^{-76} |
| q_e (mg g^{-1}) | 36.97 | 170.36 | 222.20 | 254.40 | 7.4432 | 13.5458 | 354.9594 | 1268.47 |
| N | 5.4801 | 20.1320 | 4.5175 | 1.4973 | 2.9378 | 2.6485 | 7.2514 | 25.1452 |
| R^2_{adj} | 0.9916 | 0.9504 | 0.9946 | 0.9986 | 0.9908 | 0.9843 | 0.9954 | 0.9965 |
| SD (mg g^{-1}) | 0.6484 | 2.4583 | 3.6483 | 2.5902 | 0.1925 | 0.5017 | 4.3372 | 4.2655 |

UTILIZATION OF TANNERY SOLID WASTE AS AN ALTERNATIVE BIOSORBENT FOR ACID DYES IN WASTEWATER TREATMENT

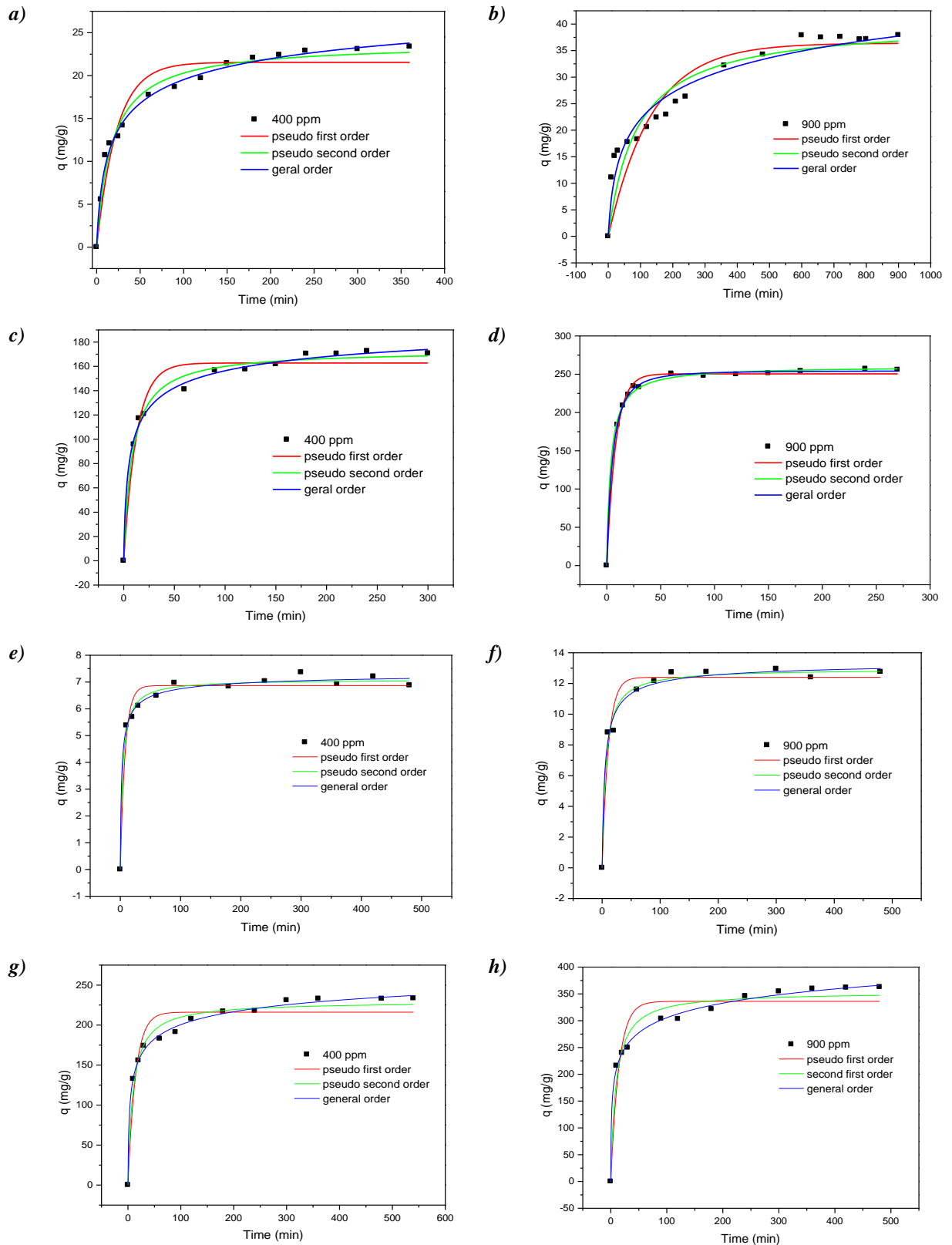


Fig. 7 Kinetic curves. CHW and AB-161 dye (a) 400.0 mg L⁻¹ (b) 900.0 mg L⁻¹; CAC and AB-161 dye (c) 400.0 mg L⁻¹ and (d) 900.0 mg L⁻¹; CHW and AB-210 dye (e) 400.0 mg L⁻¹ and (f) 900.0 mg L⁻¹; CAC and AB-210 dye (g) 400.0 mg L⁻¹ and (h) 900.0 mg L⁻¹.

Equilibrium studies

The equilibrium studies describe the relationship between the amount of adsorbate adsorbed by the adsorbent (q_e) and the adsorbate concentration remaining in solution after equilibrium is reached (C_e). The parameters obtained in the equilibrium models provide useful pieces of information on the surface properties, adsorption mechanism and interaction between the adsorbent and adsorbate [19]. Langmuir, Freundlich and Liu isotherms were used to evaluate and interpret the isothermal data.

The experimental behavior of adsorption were performed in three different temperatures: at 303K, 313K and 313K using optimum experimental conditions previously emphasized (see Table 4 and Fig. 8) with CHW and CAC sorbents.

The model with the best values of R^2_{adj} and the lowest values of SD for the majorities of temperature values should be taken as the best isotherm model to describe the adsorption behavior of an adsorbate on a given adsorbent. SD values should be ≤ 3.0 %, based on this confident limit value for SD, for CAC adsorbent, the isotherm parameters obtained for Langmuir, Freundlich and Liu have no physical meaning for both dye, because the amount adsorbed (q) fitted by the models present an average difference higher than 3.0% of the actual q measured.

Based on the fitted parameters (high R^2_{adj} and the lowest values of SD) the best isotherm model that was well fitted for the three temperatures tested (303K, 313K and 323K) with CHW adsorbent for AB-161 dye was Liu isotherm model, with maximum amounts adsorbed of AB-161 uptake $104.787 \text{ mg g}^{-1}$ at 323 K. It is possible to observe that K values follow an increasing tendency with the increase of the temperatures; consequently, there is an increase in the Q_{max} values.

For the AB-210 dye, none of the three models was well fitted for all tested temperatures. It was not possible to identify a trend between the values of K, Q_{max} and the temperatures. Therefore, for 303K and 313K temperatures tested with CHW adsorbent, Liu was the best isotherm model fitted, with maximum amounts adsorbed of AB-210 uptake $26.2929 \text{ mg g}^{-1}$ at 303 K (see Table 4).

The Liu model predicts that the active sites of the adsorbent cannot have the same energy. Therefore, the adsorbent may have active sites preferred by the adsorbate molecules for occupation [15],[19].

UTILIZATION OF TANNERY SOLID WASTE AS AN ALTERNATIVE BIOSORBENT
FOR ACID DYES IN WASTEWATER TREATMENT

Table 4. Isotherm parameters for AB-161 and AB-210 dyes adsorption onto CHW and CAC.

| | AB-161 | | | | | | AB-210 | | | | | |
|---|--------|---------|---------|------------------------|----------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | CHW | | | CAC | | | CHW | | | CAC | | |
| | 303 | 313 | 323 | 303 | 313 | 323 | 303 | 313 | 323 | 303 | 313 | 323 |
| <i>Langmuir</i> | | | | | | | | | | | | |
| Q_{max} ($mg\ g^{-1}$) | 46.579 | 66.589 | 91.181 | 350.845 | 361.602 | 379.125 | 29.914 | 23.8285 | 37.4729 | 457.086 | 521.219 | 516.454 |
| $K_L(L\ mg^{-1})$ | 0.0099 | 0.0103 | 0.013 | 0.0248 | 0.0279 | 0.1295 | 0.0125 | 0.0357 | 0.0232 | 0.0159 | 0.0141 | 0.0168 |
| R^2_{adj} | 0.9925 | 0.9893 | 0.9942 | 0.9300 | 0.9700 | 0.9834 | 0.9761 | 0.9904 | 0.8803 | 0.9844 | 0.9849 | 0.9612 |
| SD ($mg\ g^{-1}$) | 1.1505 | 1.8703 | 2.0849 | 28.5855 | 19.9694 | 16.5967 | 0.8579 | 0.8676 | 4.2503 | 16.2948 | 18.2516 | 30.6422 |
| <i>Freundlich</i> | | | | | | | | | | | | |
| $K_F(mg\ g^{-1})$ ($mg\ L^{-1/n_F}$) | 6.1945 | 8.0595 | 9.3369 | 96.1070 | 151.7626 | 178.1067 | 3.0126 | 4.8432 | 4.6575 | 122.713 | 110.628 | 121.968 |
| n_F | 3.4165 | 3.2237 | 2.8102 | 5.2772 | 7.7209 | 8.5370 | 2.7626 | 3.7239 | 2.8606 | 5.3415 | 4.5233 | 4.7861 |
| R^2_{adj} | 0.9420 | 0.9738 | 0.9776 | 0.9958 | 0.9702 | 0.9584 | 0.8997 | 0.9468 | 0.9549 | 0.9414 | 0.9765 | 0.9530 |
| SD ($mg\ g^{-1}$) | 3.2008 | 2.9200 | 4.1148 | 7.0063 | 16.7330 | 26.6855 | 1.7571 | 1.8077 | 2.6074 | 31.6153 | 22.7735 | 34.1438 |
| <i>Liu</i> | | | | | | | | | | | | |
| Q_{max} ($mg\ g^{-1}$) | 4.3905 | 76.4934 | 104.787 | 2073.7211 | 417.2387 | 392.0555 | 26.2929 | 23.2085 | 29.9804 | 444.888 | 588.271 | 591.462 |
| K_g ($L\ mg^{-1}$) | 0.0010 | 0.0074 | 0.0097 | 7.427×10^{-7} | 0.0551 | 0.1307 | 0.01575 | 0.0378 | 1.000 | 0.0160 | 0.0110 | 0.0127 |
| n_L | 1.1498 | 0.7599 | 0.7907 | 0.2187 | 0.4948 | 0.7385 | 1.3617 | 1.0927 | 0.3497 | 1.1410 | 0.6968 | 0.6659 |
| R^2_{adj} | 0.9931 | 0.9931 | 0.9974 | 0.9954 | 0.9947 | 0.9841 | 0.9835 | 0.9890 | 0.5632 | 0.9835 | 0.9894 | 0.9676 |
| SD ($mg\ g^{-1}$) | 1.1057 | 1.4948 | 1.4145 | 7.3446 | 8.3825 | 16.4682 | 0.7133 | 0.8205 | 8.1180 | 16.7961 | 15.3022 | 28.3116 |

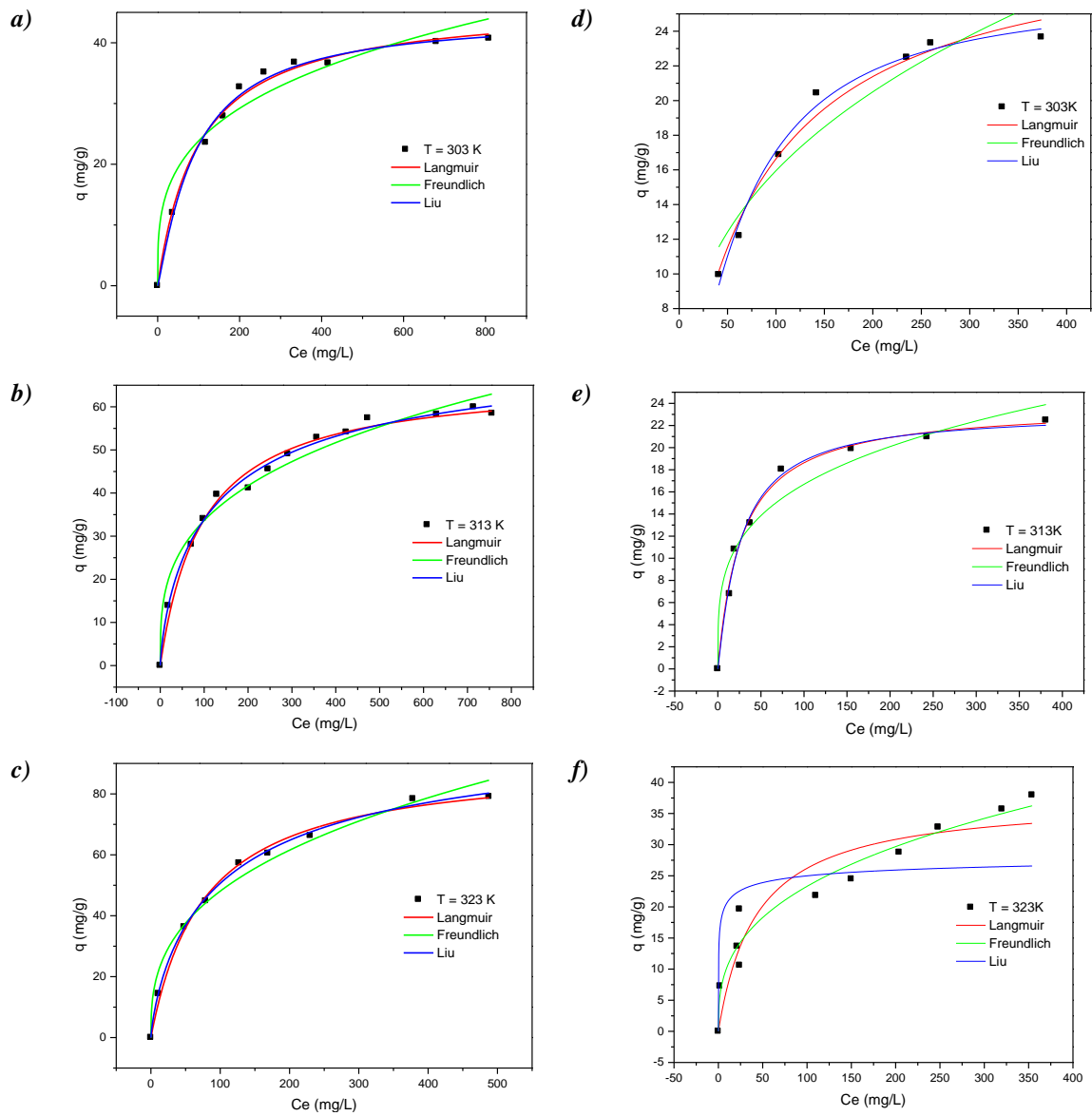


Fig. 8 Isotherm curves of AB-161 dye on CHW at a) 303K, b) 313K and c) 323 K and isotherm curves of AB-210 dye on CHW at d) 303K, e) 313K and f) 323 K;

Thermodynamic studies

Thermodynamic parameters of the adsorption process; Gibb's free energy change (ΔG° , kJ mol^{-1}), enthalpy change (ΔH° , kJ mol^{-1}) and entropy change (ΔS° , $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) were determined using Equations 12, 13 and 14.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S \quad (12)$$

$$\Delta G^\circ = -RTL \ln(K) \quad (13)$$

The combination of Equations 12 and 13 gives Equation 14:

$$\ln(K) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} \quad (14)$$

where R is the universal gas constant (8.314 J K⁻¹ mol⁻¹), T is the absolute temperature (Kelvin) and K represents the equilibrium adsorption constants of the isotherm fits. It has been observed different isotherm models gave different adsorption equilibrium constants (K) [20]. The ΔH° and ΔS° values were calculated from the linearized plot of Vant Hoff 's equations of Ln(K) versus 1/T.

The magnitude of ΔH can give an idea about the interactions that occurs between the adsorbent and adsorbate. It's possible to see in Table 5 that positive values of ΔH indicate an endothermic and physical reaction where ΔH values with ranges from 20 to 80 kJ/mol indicate a physisorption phenomena with electrostatic interaction [21][22]. Negative values of ΔS demonstrate that dyes are arranged in orderly manner in the solid phase, resulting in a reduction in the disturbance of system [23].

It is noted that for all the temperatures employed, the adsorption process is not spontaneous because the value of the Gibbs free energy were all positive and when there is an increase in the temperature there is also an increase in the value of ΔG° [24].

Table 5. Thermodynamic parameters for the adsorption of AB-161 and AB-210 with CHW and CAC

| | AB-161 | | | | | | AB-210 | | | | | |
|--|----------|-------|-------|----------|--------|-------|----------|--------|--------|---------|-------|-------|
| | CHW | | | CAC | | | CHW | | | CAC | | |
| | 303 | 313 | 323 | 303 | 313 | 323 | 303 | 313 | 323 | 303 | 313 | 323 |
| K (L mol ⁻¹) | 1.55 | 2.84 | 4.17 | 88.13 | 121.96 | 157.6 | 1.101 | 2.26 | 4.93 | 60.08 | 71.64 | 82.83 |
| ΔG° (kJ mol ⁻¹) | 81.88 | 83.25 | 84.62 | 58.65 | 59.80 | 60.95 | 122.09 | 124.11 | 126.13 | 36.47 | 37.25 | 38.02 |
| ΔH° (kJ mol ⁻¹) | 40.35 | | | 23.67 | | | 60.95 | | | 13.07 | | |
| ΔS° (J. K ⁻¹ .mol ⁻¹) | - 137.06 | | | - 115.43 | | | - 201.80 | | | - 77.23 | | |
| R ² | 0.9879 | | | 0.9976 | | | 0.9982 | | | 0.9986 | | |

4.4 Conclusions

The obtained results open a promising via to use CHW as efficient eco-friendly sorbent for the treatment of leather industrial effluents containing dyes. The lowest contact time between the AB-161 dye and the adsorbents to achieve the equilibrium were 600 min (CWH) and 90 min (CAC), at pH 3.0 and pH 4.0, respectively. For AR-210 the lowest contact time to reach the equilibrium was 120 min and 90 min for CHW and CAC, at optimum pH 2.0 and 4.0, respectively. For AB-161 and AB-210 dyes in concentrations of 400.0 mg L⁻¹ and 900.0 mg L⁻¹ the general order kinetic model, has lowest SD ratio values, suitably explained the adsorption process of tested dyes onto

CHW and CAC. Liu isotherm model gave the best fit of isothermal data for both dyes, with maximum amounts adsorbed for AB-161 uptake $104.7877 \text{ mg g}^{-1}$ (323 K) and for the AB-210 of $26.2929 \text{ mg g}^{-1}$ (303 K).

The thermodynamic parameters for the adsorption of AB-161 and AB-210 with CHW and CAC indicated a not spontaneous endothermic process, with a physical reaction by electrostatic interaction, where the low values of specific surface area, average pore volume and pore diameter of CHW do not negatively influence the adsorption process. Also by thermodynamic parameters, it is possible to suggest that the dyes are arranged in orderly manner in the solid phase, resulting in a reduction in the disturbance of system.

4.5 Acknowledgments

We would like to thank to the scholarships provided by Brazilian Federal Agency for the Scholarship (CAPES) and to Financier of Studies and Projects (FINEP) – public call MCTI/FINEP CT-HIDRO 01/2013. We are also grateful to Tannery Fridolino Ritter Ltda for the samples of cattle hair waste.

4.6References

- [1] Cooper, M., Gutterres, M. and Marcílio, N (2011) Environmental Developments and Researches in Brazilian Leather Sector. *JSLTC*, 95:243– 249.
- [2] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., et al. (2001) Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.*77:247–255.
- [3] Gutterres, M. and Mella, B. (2014_ Chapter 16: Chromium in Tannery Wastewater, Book Heavy Metals in Water: Presence, Removal and Safety, Londres: Springer Publisher.
- [4] Crini, G. (2006) Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, *Biores. Technol.* 97:1061–1085.
- [5] Zhang, M. and Shi, B.I. (2004) Adsorption of dyes from aqueous solution by chromium containing leather waste, *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, 88:236–241.
- [6] Gammoun, A., Tahiri, S., Albizane, A., et al. (2007) Decontamination of water polluted with oil through the use of tanned solid wastes, *J. Environ. Eng. Sci.*, 6, 553–559.

- [7] Oliveira, D.Q.L., Gonçalves, M., Oliveira, L.C.A., et al. (2008) Removal of As(V) and Cr(VI) from aqueous solutions using solid waste from leather industry, *J. Hazard. Mater.*, 151:280–284.
- [8] Piccin, J.S., Feris, L. A., Cooper, M. et al. (2013) Dye Adsorption by Leather Waste: Mechanism Diffusion, Nature Studies, and Thermodynamic Data, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58:873–882.
- [9] Andrioli, E., Petry, L., Gutterres, M. (2015) Environmentally friendly hide unhairing: Enzymatic-oxidative unhairing as an alternative touse of lime and sodium sulfide, *Proc. Safety Environ. Protec.*, 93:9-17.
- [10] Valeika, V., Beleska, K., Valeikiene, V. et al. (2009) An Approach to Cleaner Production: From Hair Burning to Hair Saving Using a Lime-Free Unhairing System. *J. Cleaner Produc.* 17:214-221.
- [11] UNEP/IE. Cleaner production in leather tanning, a workbook for trainers. 1^a ed. United Nations, IV3-23, 1996.
- [12] Lima, E. C., Krug, F. J., Arruda, M.A.Z. (1998) Direct determination of lead in sweet fruitflavored powder drinks by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim.*, 53:601–611.
- [13] Galarza, B. C.; Cavello, I.; Greco, C. A. et al. (2010) Alternative Technologies for Adding Value to Bovine Hair Waste, *JSLTC*, 94:26-32.
- [14] Aksu, Z., Tatlı, A. I., Tun, O. (2008) A comparative adsorption/biosorption study of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters, *Chem. Eng. J.* 142:23–39.
- [15] Ortiz-Monsalve, S. (2015) Estudos de descoloração de corantes para couro pelo isolado nativo *Trametes villosa* SC10. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre.
- [16] Prola, L.D.T., Acayanka, E., Lima, E.C., et al. (2013) Comparison of *Jatropha curcas* shells in natural form and treated by non-thermal plasma as biosorbents for removal of Reactive Red 120 textile dye from aqueous solution, *Ind. Crop. Prod.*, 46:328–340.
- [17] Adebayo, M. A.; Prola, L. D. T.; Lima, E. C.; et al. (2014) Development of a new adsorbent from agro-industrial waste and its potential use in endocrine disruptor compound removal. *J. Hazard. Mater.*, 271-311.

- [18] Ribas M. C., Adebayo, M. A. ; Prola, L.D.T. et al. (2014) Comparison of a homemade cocoa shell activated carbon with commercial activated carbon for the removal of reactive violet 5 dye from aqueous solutions *Chem. Eng. J.*, 248:315–326.
- [19] Vaghetti, J.C.P.; Lima, E.C.; Royer, B.; et al. (2009) Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.*, 162:270–280.
- [20] Cardoso N. F., Lima E. C., Royer B., et al. (2012) Comparison of *Spirulina platensis* microalgae and commercial activated carbon as adsorbents for the removal of Reactive Red 120 dye from aqueous effluents. *J. Hazard. Mater.*, 241:146-153.
- [21] Pinheiro, M. H. T.; Lemos, V. P.; Dantas, K. G. F et al., (2013) Especificação e Quimissorção de Pb(II) em rejeito de caulim. *Quim. Nova.*, 36:272-278.
- [22] Piccin, J.S.; CADAVAL JR., T. R. S. ; Pinto, Luiz A. A. ; DOTTO, G. L. . Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations. In: Bonilla-Petriciolet, Adrián, Mendoza-Castillo, Didilia Ileana, Reynel-Avila, Hilda Elizabeth (Eds.). (Org.). *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. 1ed.: , 2017, v. 1, p. 1-1.
- [23] Piccin, J. S. (2013) Resíduo Sólido da Indústria Coureira como Adsorbente Alternativo de Corantes. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [24] Silva, A. B. S. (2014) Estudo da adsorção de íons de cobre(II) em carboximetilquitosana: cinética de adsorção, isothermas e parâmetros termodinâmicos. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Industrial), Universidade Estadual de Goiás, Anápolis.

Capítulo 5

Activated carbon produced from tannery solid waste applied for tannery wastewater treatment

Artigo submetido para publicação no periódico: *Environmental Science and Pollution Research* 11/09/2017.

Neste artigo, produziu-se carvão ativo a partir do pelo bovino residual através do tratamento químico com H_3PO_4 e testou-se como um adsorvente alternativo para efluentes de curtume. O adsorvente foi testado em soluções aquosas preliminarmente, caracterizado com técnicas de análise elementar (C:H:N), DRX, Potencial Zeta (ZP), MEV, estéreo microscópio, BET/BJH, FTIR e quantificou-se a capacidade de remoção dos corantes estudados (AB-414 e AO-142) em efluentes produzidos em laboratório.

Este artigo foi produzido a partir de testes com corantes diferentes dos estudados anteriormente (AB-161, AB-210 e AR-357) devido à quantidade de publicações no grupo de pesquisa que já foram feitas com os mesmos corantes e empregando outros materiais adsorventes (Piccin et al., 2016; 2016a; Puchana-Rosero et al., 2016; 2016a; Gomes et al., 2016; Ortiz-Monsalve et al., 2017)

Activated carbon produced from tannery solid waste applied for tannery wastewater treatment

B. Mella*, J. Benvenuti, R. F. Oliveira and M. Gutterres

Laboratory for Leather and Environmental Studies (LACOURO), Chemical Engineering Department, Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Av. Luiz Englert s/n°, Porto Alegre-RS, Brazil, 90040-040, (+55 51) 3308-3954, bianca@enq.ufrgs.br

Abstract

The removal of toxic compounds (azo dyes) from wastewater were investigated by an environmentally friendly char activated with H_3PO_4 produced from solid waste generated in the tannery process, the cattle hair (CHW), suggesting a life cycle extension for this material from leather processing. Preliminary tests with aqueous solutions containing AB-414 and AO-142 removed 71.06 % and 73.05 %, respectively. Zeta potential (ZP), functional groups (FTIR), elemental composition, sorbent surface area and pore size distribution (BET/BJH) were characterized. The specific surface area showed low values when compared to commercial activated carbon, but average pore diameter was higher, which facilitates the adsorption of larger and complex molecules, such as those present in real wastewaters. Through SEM and FTIR was observed the presence of the toxic compounds studied in the AC-CHW after sorption process, where the results indicated that the functional groups of $-CH=CH-$ participated in removal process for this compounds. The removal percentage obtained from the area under the curve of the adsorption band. AC-CHW removed 51.94 % and 49.73 % of the effluents containing AB-414 and AO-142, respectively. The obtained results open a promising via to use AC-CHW as efficient eco-friendly sorbent for the treatment of leather wastewater.

Keywords: activated carbon, adsorption, dye, leather solid waste, tannery wastewater.

5.1. Introduction

The leather process generates high quantities of solid and liquid wastes (hides and skins, fats, shaving and trimmings, buffing dust, process effluents, sludge). The most common way to manage solid wastes is by disposing of them on land sites (Yılmaz et al., 2007). Alternative methods employ more environmentally friendly technologies in which some of the solid waste constituents can be used as byproducts or as inputs for other industries. Studies in this area aim to reduce the potential environmental impact of the sector, as well as to decrease the costs associated with the disposal of the wastes generated (Andrioli et al., 2015).

During beamhouse steps, the unhairing processes which hair preservation have different chemical route, and the recovery of hair is takes place by filtration of the liming wastewater and the recovered hair can be used for other purposes, as in felt manufacture, as organic fertilizer, or as feed for poultry. Hair that is hydrolyzed using thermal, chemical, or biological methods can be applied to generate biogas or recover keratins for cosmetics or pharmaceutical purposes (Andrioli et al., 2015).

Adsorption technique is popularly used for wastewater treatment for many reasons: simply operation, low initial costs and good performance (Prola et al., 2013; Kacan, 2016; Tomic et al., 2014; Puchana-Rosero et al., 2016; Mella et al., 2017). Adsorption is a fully sustainable alternative that friendly uses solid wastes, such as the residual sludge, for production of adsorbent material—leading to a reduction in environmental contamination (Kacan, 2016; da Silva et al., 2011; Das et al., 2013).

Activated carbon materials, especially commercial activated carbon (CAC), are characterized by their high porosity, large specific surface areas and superficial surface containing functional groups (Jiang et al., 2003) also possess a high adsorption capacity. Physical and chemical activation methods introduce the surface oxygen functional groups to the carbon (Smisek and Cerney, 1970).

Usually the use of activated carbon increases the cost of the treatment process, for this reason, its economical drawback the interest to enforce cheaper raw materials for the production of activated carbon has incited (Rengarag et al., 2002). In literature, there are few studies related to production of char from tannery wastes. Yılmaz et al., 2007 and Sekaran et al., 1998 produced chairs from chromium- and vegetable-tanned shavings and buffing dust; Puchana-Rosero et al., 2016 activated carbon obtained from

the sludge of tannery-treatment effluent plant. Char produced from solid wastes is an attractive byproduct to be used in sorption of many contaminants from wastewater.

The majority of adsorption research focus in aqueous solutions containing the adsorbate of interest as “synthetic effluent”, without considering the complexity of real effluents in the optimization of the process. As Piccin et al. (2016) said, studies with a single component or a limited number of components are of interest when considered from the perspective of obtaining information with respect to the mechanisms and nature of the process, they are not applicable for real treatments. Thus, the great difference of this work is to apply the produced activated carbon in a complex effluent.

In this context, the production of activated carbon using tannery solid waste, especially cattle hair from unhairing steps, represents a new alternative sorbent to remove compounds from real wastewaters. The objective of this study was to investigate the adsorption of leather dyes using the activated carbon produced from cattle hair waste (AC-CHW) in real wastewaters. The new adsorbent was characterized by elemental composition, X-ray diffraction (XDR), SEM, optical microscopy, FTIR, BET/BJH and zeta potential (ZP). The adsorbent was used for treatment dye aqueous solutions and tannery wastewater produced in laboratory scale.

5.2. Experimental

5.2.1. Solutions and Reagents

The leather dyes and tanning agent used in this work were supplied by Lanxess (São Leopoldo, RS, Brazil). Figure 1 a) and b) shows their chemical structures and characteristics.

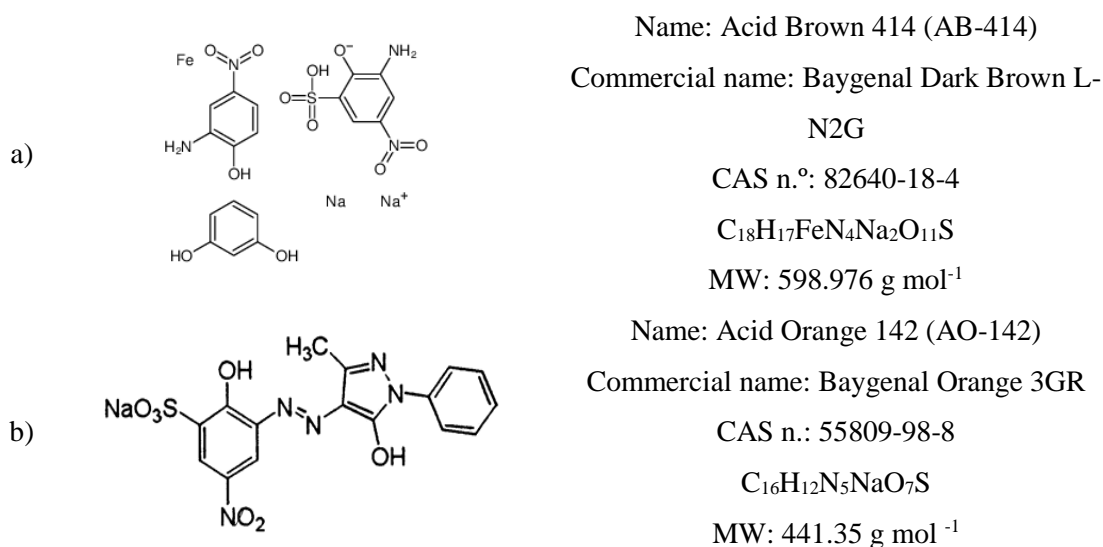


Fig. 1. Chemical structure chemical and characteristics of: a) AB-414 dye and b) AO-142 dye

5.2.2. Chars preparation

The activated carbon was prepared from cattle hair waste (CHW) collected from a tannery that performs “*hair saving*” by hide processing. The hair samples were extensively washed out with aqueous solution and oven dried at 372 K for 12 h. After that, about 35 g of CHW samples were heated for 40 min at 400°C in a muffle furnace and, posteriorly, an acidic treatment with H₃PO₄ (1:1) for 12h at 75°C was carried out to release the inorganic contents of the carbon material according to the previous reports (dos Santos et al., 2014; dos Santos et al., 2015). The sample was filtered and oven dried at 100°C for 24 hours (See Fig. 2). The activated carbon obtained was assigned as AC-CHW.

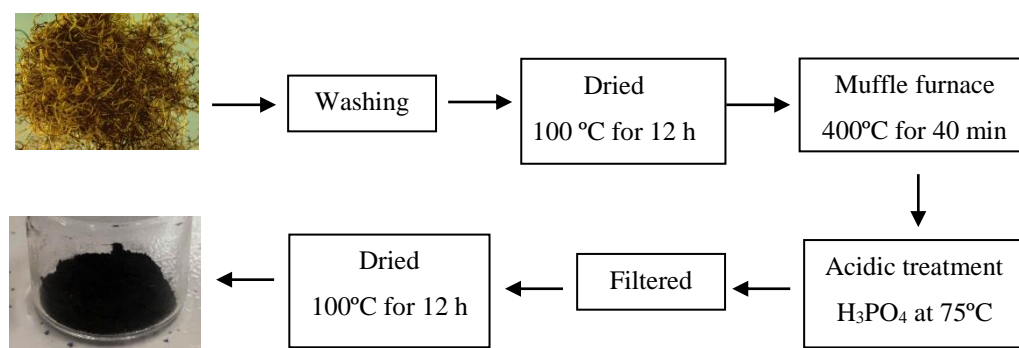


Fig. 2. Production of cattle hair waste activated carbon.

5.2.3. Chars characterization

Surface morphology was analyzed using scanning electron microscopy (SEM) (Zeiss EVO MA10) and optical microscopy (Olympus, model SZX16). Elementary analyses were performed with X-ray diffraction (XDR) (Bruker, model D2 Phaser) and the percentage of carbon, hydrogen, and nitrogen (C:H:N) in the chair was investigated (PerkinElmer, model SO PE 2400 series II). The adsorbent was also characterized using Fourier transform infra-red spectroscopy (FTIR) (PerkinElmer, MIR_FTIR Frontier model). The porosity and surface area of the chair was analyzed with nitrogen gas at 77 K using an adsorption analyzer (TriStar II 3020 V1.03). The AC-CHW was pretreated by degassing under vacuum (2–10 mbar) at 383 K for 18 h to remove moisture from the sample. Zeta potential (ZP) was performed on equipment brand Malvern Zetasizer ® nanoZS-style.

5.2.4. Batch adsorption experiments

Previous tests with the activated carbon produced from cattle hair waste (AC-CHW) were used in preliminary adsorption tests with aqueous solutions to verify the affinity of the proposed adsorbent with the compound to be adsorbed. Trials with 0.1 g amounts of adsorbents were placed in Falcon tubes containing 10.0 mL of dye solutions (100mg L^{-1}). The mixtures were agitated (150 rpm) for 24 h at 30°C in a thermostatic shaker (NT 715, Novatecnica).

The adsorption trials for evaluation of AC-CHW adsorbent for toxic material removal from tannery wastewaters were carried-out in triplicate using the batch contact adsorption. In the trials fixed amounts of adsorbents (0.1 g) were placed in a Falcon tubes containing 10 mL of wastewaters samples. The mixtures were agitated (150 rpm) by a suitable time (24 h) from 30°C in a thermostatic shaker (NT 715, Novatecnica). Subsequently, in order to separate the adsorbent from the wastewaters, the solutions were filtered.

UV/visible spectrophotometer (T80 UV–VIS spectrophotometer, PG Instruments, Leicester, LEC, UK) was used to quantify the residual contaminants in solution after adsorption process. The spectra of the tannery wastewater before and after treatment with AC-CHW were recorded between 200 and 800 nm on UV–vis spectrophotometer. The removal percentage was obtained from the area under the curve of the adsorption band.

5.2.5. Tannery Effluents

Leather processing consists in transforming skin or hide (green or conserved) into leather and it includes its finishing, defined according to the final leather article to be manufactured. In wet end operations, leather chemicals are used for neutralization of the wet blue, adjusting pH of the leather surface, throughout the entire cross-section of leather to specific suitable values for further diffusion of the main retanning agents, fatliquors, dye leveling, and dye penetration. Wet blue leather (chromium-tanned leather) from bovine hide was used in the experiments (about 500 g). The wet end formulation used is presented in Table 1.

To obtain wastewater with similar characteristics to those of wastewater generated in tannery industry, the tanning and wet end processes were carried out using a laboratoryscale tannery drum.

Table 1. Wet end formulation process

| Percentage (%) | Product | Temperature (°C) | Time (min) | Remarks |
|----------------|---|------------------|------------|----------------|
| 200 | Water | 30 | 30 | Drain |
| 0.2 | Surfactant(<i>Eusapon</i>) | | | |
| 100 | Water | 40 | 60 | 5,2 < pH < 5,5 |
| 1.0 | Sodium formiate | | | |
| 0.5 | Sodium bicarbonate | | | |
| 1.0 | Neutralizant Agent (<i>Sellasol</i>) | | | |
| 200 | Water | 25 | 10 | Drain |
| 150 | Water | 25 | 60 | Crossing |
| 2.0 | Retanning Agent(<i>Relugan</i>) | | | |
| 4.0 | Retanning Agent(<i>Basyntan</i>) | | | |
| 3.0 | Mimosa | | | |
| 1.0 | Tanning Auxiliary(<i>Tamol</i>) | | 120 | |
| 2.0 | Dye | | 50 | pH = 3,5 |
| 150 | Water | 60 | | |
| 6.0 | Synthetic Oil(<i>Lipodermliker</i>) | 60 | | |
| 1.0 | Formic Acid | | 20 | Drain |
| 200 | Water | 25 | 10 | Drain |
| 100 | Water | 60 | 30 | |
| 1.0 | Tanning Auxiliary(<i>Tamol</i>) | | | |
| 1.5 | Dye | | | |
| 1.0 | Formic Acid | | 15 | Drain |
| 100 | Water | 25 | 10 | Drain |

5.3. Results and Discussion

5.3.1 Preliminary tests with aqueous solutions

Previously, the activated carbon produced from cattle hair waste (AC-CHW) was used in preliminary adsorption tests with aqueous solutions to verify the affinity of the proposed adsorbent with the compound to be adsorbed. Thus, aqueous solutions with 100 ppm of dye concentration were prepared. In the trials 0.1 g amounts of adsorbents were placed in Falcon tubes containing 10.0 mL of dye solutions (100mg L⁻¹). The

mixtures were agitated (150 rpm) for 24 h at 298 K in a thermostatic shaker (NT 715, Novatecnica).

The removal percentage was obtained from the area under the curve of the adsorption band (Fig. 3). AC-CHW removed 71.06 % and 73.05 % of aqueous solutions containing AB-414 and AO-142, respectively.

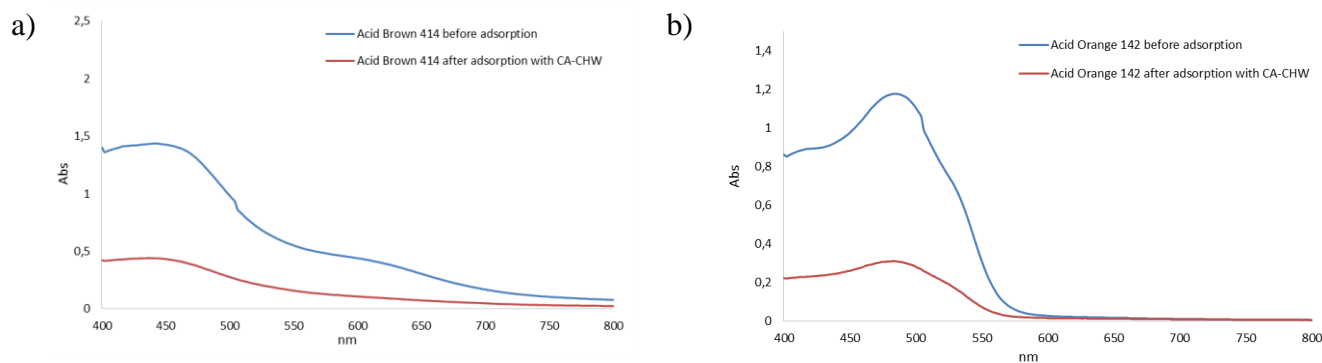


Fig. 3 Absorption spectra and area under the bands between 400 to 800 nm before and after AC-CHW adsorption with aqueous solutions of a) AB-414 and b) AO-142 dyes

5.3.2 Elemental composition and X-ray diffraction (XDR)

The bio-char have high carbon content (54.41 %), low hydrogen content (4.23 %) and medium nitrogen content (11.09 %) (Table 2). Other studies using leather wastes to produce useful products found similar elemental composition from the char produced. Chromium-tanned char with 44.3% of C, 3.1% of H and 14.2% of N, Vegetable-tanned with 52.4 % of C, 0.9 % of H and 6.6 % of N and buffing dust with 42.8 % of C, 6.1% of H and 11 % of N (Yılmaz et al., 2007).

The XRD evidences an amorphous structure of the AC-CHW (see in Fig. 4).

Table 2. Elemental composition of AC-CHW

| Items | wt % |
|-------|-------|
| C | 54.41 |
| H | 4.23 |
| N | 11.09 |

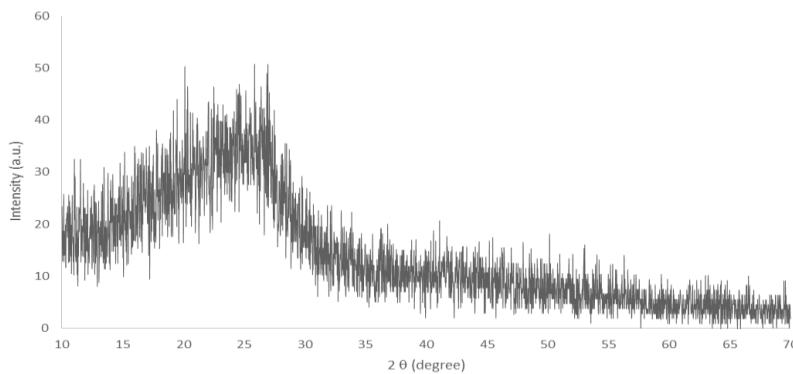


Fig. 4. XDR of AC-CHW

5.3.3 Micrographs

Scanning electron microscopy (SEM) technique was used to observe the surface physical morphology of the samples (see Figure 5). It is clear from the presented figures that AC-CHW is an amorphous structure with the presence of heterogeneous surface particles, full of roughness with an irregular structure and different size of pores, characteristics very particular of activated carbon compounds.

Activated charcoal produced from organic waste usually presents an irregular, thick-walled surface with high porosity, where these distortions on the outer surface may provide favorable conditions for the retention of ions in the adsorbent interstices (Kilic et al., 2011).

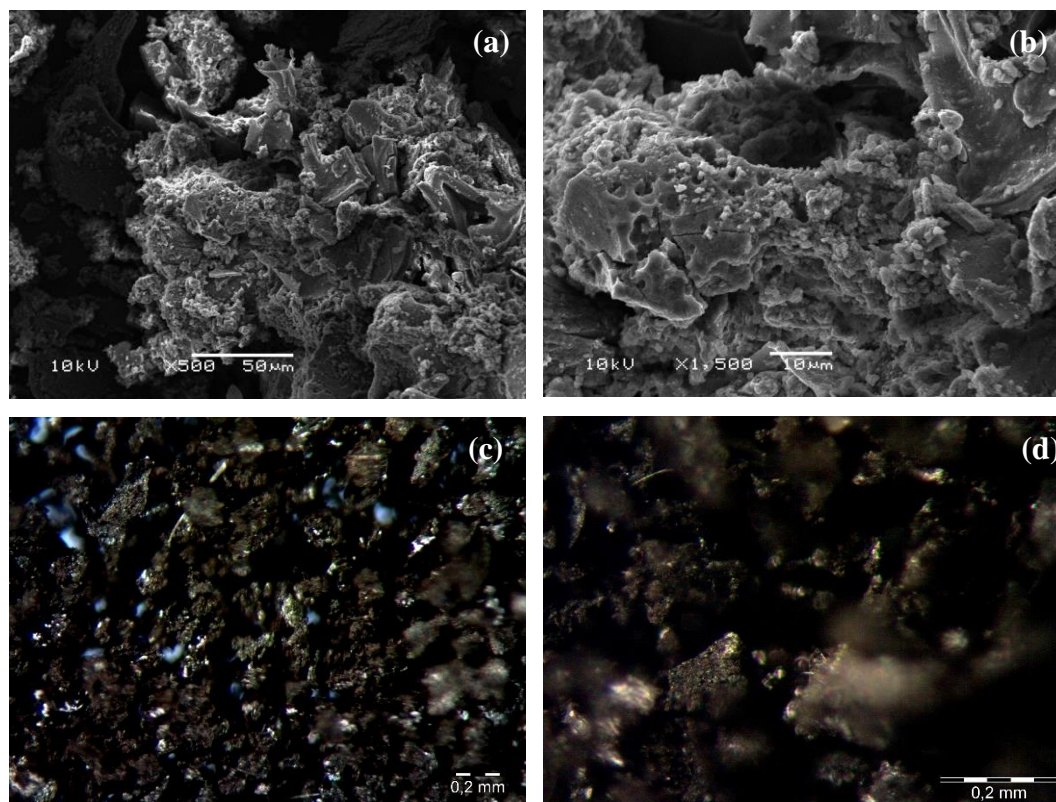


Fig. 5. Micrographs of AC-CHW: (a) SEM at 500 × magnification, (b) SEM at 1.5k × magnification and optical microscopy by different magnifications (c) and (d)

5.3.4 Nitrogen isotherms

The adsorption–desorption isotherms of N₂ at 77 K for the activated carbon prepared is presented in Fig. 6. According to the classification of physisorption isotherms recommended by the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), the shape of the adsorption isotherms for N₂ at 77.4 K is a typical type III

isotherm, which indicates the activated carbon produced is an essentially mesoporous solid (140.703 Å) (see Table 3).

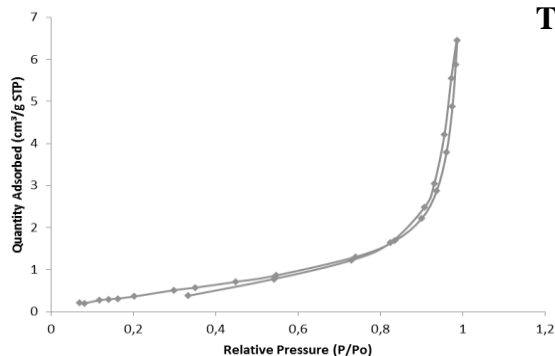


Table 3. Physical and chemical properties of the adsorbents

| | AC- CHW | CAC |
|---|------------|---------|
| Specific surface area—BET (m ² g ⁻¹) | 1.635 | 652.534 |
| Average pore volume (cm ³ g ⁻¹) | 0.010 | 0.499 |
| BJH average pore diameter (Å) | 140.703 | 4.74 |

Fig. 6 Adsorption isotherm of N₂ from AC-CHW at 77.4 K

5.3.5 Fourier transform infra-red spectroscopy (FTIR)

The FTIR analysis of the char before and after sorption were performed to obtain information about their chemical structure and main functional groups. As observed in Fig. 7, the main difference between the spectrum for the AC-CHW before and after sorption lies in the intense absorption bands in the range from 973 cm⁻¹, which corresponds to -CH=CH-, this suggest that these functional groups are responsible to adsorb the compounds studied onto prepared activated carbon. Another strong peak located in all the samples at approximately 1600 cm⁻¹ is assigned to the vibration of C=C bonds in aromatic hydrocarbons (Alvarez et al., 2014; Wen et al., 2012). Another peak at 2930 cm⁻¹ reveals the presence of C-H stretching (Doke and Khan, 2017).

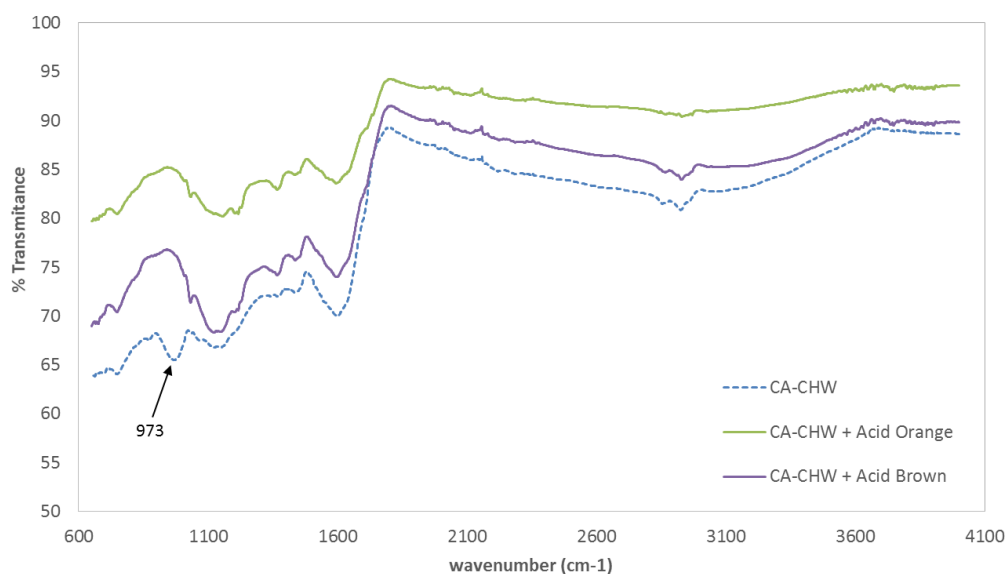


Fig. 7 FTIR spectrum of AC-CHW before and after sorption with Acid Orange and Acid Brown dyes.

5.3.6 Zeta potential (ZP)

The zeta potential of adsorbents is also an important parameter to evaluate the adsorbability. Fig. 8 shows that the zeta potential decreased with the increase of pH values, where the zero charge of AC-CHW appeared at pH 3.65. For pH values lower than 3.65 the adsorbent presents a positive surface charge and with pH's higher than 3.65 the adsorbent has more negatively charged surface.

According to Steenberg's classification (Mattson and Mark, 1971) carbon activated at 200 - 400 °C, called L carbons, generally develop acidic surface oxides and lower solution pH values. They adsorb bases (favorably), are hydrophilic, and exhibit a negative zeta potential.

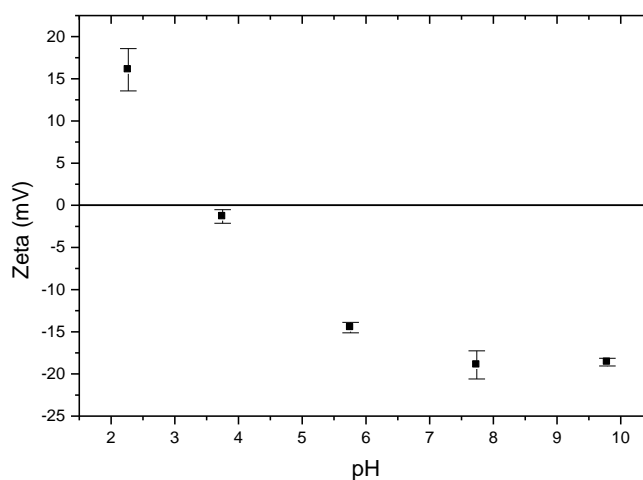


Fig. 8 Zeta potential of AC-CHW.

Leather dyes dissolved in water solutions have negatively charge, so the adsorption of the studied dyes takes place when the adsorbent presents a positive surface charge, therefore, the electrostatic interaction occurs at $\text{pH} < 3.65$ for AC-CHW (Mella and Gutterres, 2017).

5.3.7. Tannery wastewater

AC-CHW was utilized for treatment of tannery wastewater containing dyes. The spectra of the tannery wastewater before and after treatment with CHW were recorded between 200 and 800 nm on UV-vis spectrophotometer (Fig. 9). The removal percentage was obtained from the area under the curve of the adsorption band (diluted 5 times). AC-CHW removed 51.94 % and 49.73 % of the effluents containing AB-414 and AO-142, respectively.

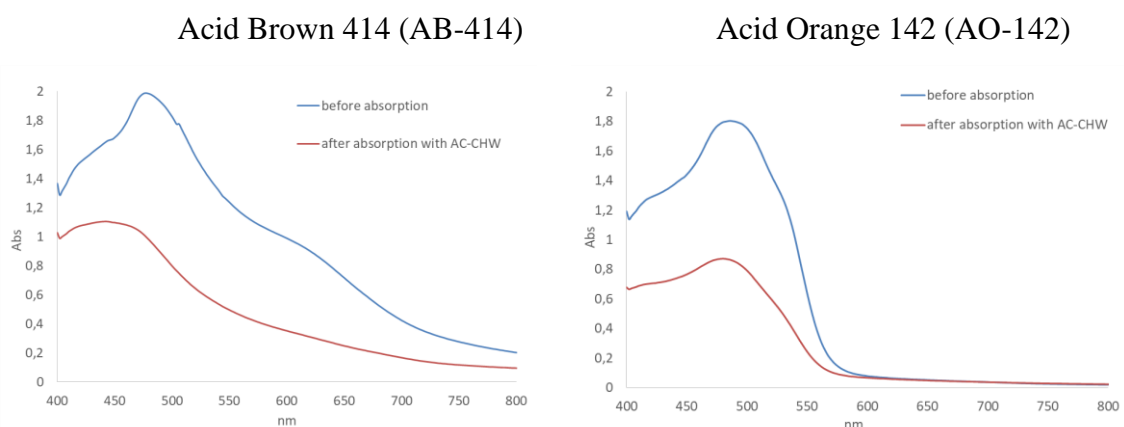


Fig. 9 Absorption spectra and area under the bands between 400 to 800 nm before and after AC-CHW dye adsorption in effluents with a) AB-414 and b) AO-142

5.4. Conclusions

The obtained results open a promising via to use the activated carbon produced by cattle hair waste (CHW) as efficient eco-friendly sorbent for the treatment of leather industrial effluents containing dyes. Preliminary tests with aqueous solutions containing AB-414 and AO-142 removed 71.06 % and 73.05 %, respectively. The bio-char presented 54.41 % carbon content, 4.23 % hydrogen content and 11.09 % of nitrogen content. XRD analyses evidences an amorphous structure of the AC-CHW. The BET showed low values when compared to commercial activated carbon, but average pore diameter (BJH) was higher, which facilitates the adsorption of larger and complex molecules, such as those present in real wastewaters. Through SEM and FTIR was observed the presence of the toxic compounds studied in the AC-CHW after sorption process, where the results indicated that the functional groups of $-CH=CH-$ participated in removal process for this compounds. Zeta potential (ZP) showed zero charge of AC-CHW at pH 3.65, which favorate the removal of these compounds because the real tannery wastewater has a pH lower than 4.0. The removal percentage was obtained from the area under the curve of the adsorption band. AC-CHW removed 51.94 % and 49.73 % of the effluents containing AB-414 and AO-142, respectively.

5.5. Acknowledgments

We would like to thank to the scholarships provided by Brazilian Federal Agency for the Scholarship (CAPES) and to Financier of Studies and Projects (FINEP) – public

call MCTI/FINEP CT-HIDRO 01/2013. We are also grateful to Tannery Fridolino Ritter Ltda for the samples of cattle hair waste.

5.6. References

- [1] Yılmaz, O.; Cem Kantarli, I.; Yuksel, M.; Saglam, M.; Yanik, J., *Resources, Conservation and Recycling* 49 (2007) 436–448.
- [2] Andrioli, E., Petry, L., Gutterres, M.; *Proc. Saf. Env. Protec.* 93 (2015) 9-17.
- [3] Prola, L.D.T., Acayanka, E., Lima, E.C., Umpierres, C.S., Vagheti, J.C.P., Santos, W.O., Laminsi, S., Njifon, P.T., *Ind. Crop. Prod.* 46, (2013), 328–340.
- [4] E. Kacan, *J. Environ. Manage.* 166 (2016) 116–123.
- [5] N.M. Tomic, Z.D. Dohcevic-Mitrovic, N.M. Paunovic, D.Z. Mijin, N.D. Radic, B.V.Grbic, S.M. Askrabic, B.M. Babic, D.V. Bajuk-Bogdanovic, *Langmuir* 30 (2014) 11582–11590.
- [6] M.J. Puchana-Rosero, M. A. Adebayo, E. C. Lima, F. M. Machado, P. S. Thue, J. C.P. Vagheti, C. S. Umpierres, M. Gutterres, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 504 (2016) 105–115
- [7] L.G. da Silva, R. Ruggiero, P.M. Gontijo, R.B. Pinto, B. Royer, E.C. Lima, T.H.M.Fernandes, T. Calvete, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 620–628.
- [8] S.K. Das, M.M.R. Khan, T. Parandhaman, F. Laffir, A.K. Guha, G. Sekarana, A.B.Mandal, *Nanoscale* 5 (2013) 5549–5560.
- [9] Jiang, Z., Lin, Y., Sun, X., Tain, F., Sun, F., Liang, C., You, W., Han, C., Li, C., *Langmuir* 19 (2003) 731–736.
- [10] Smisek, M., Cerney, S., 1970. *Active carbon: manufacture, properties and applications.* Elsevier, Amsterdam.
- [11] Rengarag, S., Moon, S.H., Sivabalan, S., Arabindoo, B., Murugesan, V., *Waste Manag.* 22 (2002) 543–548
- [12] SEKARAN, G.; SHANMUGASUNDARAM, K.A.; MARIAPPAN, M., *J. Haz. Mat. B*, 63 (1998) 53–68.
- [13] D. dos Santos, M.A. Adebayo, S.F.P. Pereira, L.D.T. Prola, R. Cataluña, E.C. Lima, C. Saucier, C. Gally, F. Machado, *Korean J. Chem. Eng.* 31 (2014) 1470–1479.
- [14] D.C. dos Santos, M.A. Adebayo, E.C. Lima, S.F.P. Pereira, R. Cataluña, C. Saucier, P.S. Thue, F.M. Machado, *J. Braz. Chem. Soc.* 26 (2015) 924–938.
- [15] M. Kilic, E. Apaydin-Varol. And A. E. Pütün, *J. Haz. Mat.*, 189 (2011) 397-403.

- [16] J. Alvarez, G. Lopez, M. Amutio, J. Bilbao, M. Olazar, *Bioresour. Technol.* 170 (2014) 132–137.
- [17] G. Wen, Z. Pan, J. Ma, Z. Liu, L. Zhao, J. Li, *J. Hazard. Mater.* 239–240 (2012) 381–388.
- [18] K. M. Doke and E. M. Khan, *Arabian J. Chem.* 10 (2017) S252–S260
- [19] J.S. Mattson, H.B. Mark Jr., *Activated Carbon*, Marcel Dekker, New York, 1971.
- [20] B. Mella and M. Gutierrez, *J. Soc. Leather Technol. Chem.* 101 (2017) 143–148

Capítulo 6

Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

6.1 Conclusões

O pelo (CHW) proveniente da depilação “*hair saving*” mostrou-se um bom adsorvente alternativo para remoção de corantes utilizados em curtumes quando comparado ao carvão ativado comercial (CAC). A partir dos estudos realizados pode-se concluir:

- ✓ Através das análises de MEV, EDS, BET/BJH, FTIR, TGA, DSC e pH_{pzc} foi possível caracterizar o adsorvente proposto. Embora as análises de BET/BJH tenham apresentado valores de área superficial e volume de poros considerados baixos quando comparados ao carvão ativado comercial, através da análise MEV, EDS e FTIR observou-se a presença do corante Azul Ácido 161(AB-161) no adsorvente testado. As análises de DSC e TGA apresentaram valores semelhantes com estrutura de pelos humanos apresentados por outros autores (Dankers, 2007; Monteiro et al., 2005)
- ✓ O ponto de carga zero (pH_{pzc}) para CHW foi 6,5 e o adsorvente mostrou uma boa interação entre o corante Azul Ácido 161(AB-161) em valores de pH de 1,0 a 3,0.

A porcentagem de remoção de corante AB-161 com o CHW foi de 70,91 % (pH 1,0) e 70,82 % (pH 3,0). Para o corante Preto Ácido 210 (AB-210) a melhor eficiência de remoção foi 77,18 % em pH 2,0. Os resultados obtidos abrem uma via promissora para utilizar resíduo de pelos de bovinos (CHW) como adsorvente ambientalmente correto e eficiente para o tratamento de efluentes industriais de couro contendo corantes.

✓ Nos estudos cinéticos o equilíbrio com o corante AB-161 foi atingido em 600 minutos para o CHW e em 90 minutos para o CAC, com valores ótimos de pH de 3,0 e 4,0, respectivamente. Para o corante AB-210, o equilíbrio foi atingido em 120 minutos para o CHW e em 90 minutos para o CAC, com valores ótimos de pH de 2,0 e 4,0, respectivamente.

✓ O comportamento de equilíbrio segue o modelo da isoterma de Liu para ambos os corantes, com capacidade máxima de adsorção obtida para o AB-161 de 104,78 mg.L⁻¹ na temperatura de 50°C e de 26.29 mg.L⁻¹ para o corante AB-210 na temperatura de 30°C;

✓ Nos ensaios cinéticos realizados com os corantes Azul Ácido 161 e Preto Ácido 210 em concentrações de 400 mg L⁻¹ e 900 mg L⁻¹ o modelo de ordem geral apresentou menores valores de desvio da idealidade e maiores R² tanto para os adsorventes CHW como para o CAC.

✓ Os parâmetros termodinâmicos de adsorção dos corantes AB-161 e AB-210 indicam que há uma interação física entre os corantes e os adsorventes (CHW e CAC) e o processo é endotérmico não espontâneo.

O carvão ativo (AC-CHW) produzido a partir do pelo residual apresentou valor elevado de diâmetro de poro quando comparado ao CAC, que favorece a adsorção de moléculas maiores e mais complexas, como as presentes no efluente real de curtumes;

✓ Os ensaios de MEV e estéreo microscópio mostraram que o carvão produzido possui uma estrutura amorfa, rugosa, com cavidades irregulares antes do processo de adsorção, após o processo notou-se uma diminuição dessas cavidades;

✓ Através da análise de FTIR foi observada a presença dos componentes presentes no efluente no AC-CHW após a adsorção, onde os resultados indicaram que os grupos funcionais de -CH = CH- participaram ativamente no processo de remoção destes compostos.

✓ O potencial Zeta (ZP) mostrou carga zero de AC-CHW a pH 3,65, favorecendo a remoção desses compostos pois o efluente real de curtumes tem um pH inferior a 4,0.

✓ Quando aplicado no efluente real, o AC-CHW removeu 51,94 %, 49,73 % e 76,21 % dos efluentes contendo Marrom Ácido 414 (AB-414) e Laranja Ácido(AO-142), respectivamente.

A partir deste trabalho, pode-se concluir que o pelo residual proveniente da etapa de depilação se mostrou um possível adsorvente alternativo ao carvão ativo comercial para remoção de corantes em soluções aquosas de corantes utilizados em tingimentos no processamento do couro. Já o carvão ativo produzido a partir do pelo residual necessita de maiores estudos a fim de aprimorar sua etapa de produção otimizando as características importantes que influenciam na adsorção, portanto, a utilização do resíduo *in natura* segue como a melhor alternativa de sólido sorvente.

6.2 Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestões para trabalhos futuros, observa-se a importância da realização de estudos complementares. Neste contexto, propõe-se:

- Propor um estudo de regeneração dos adsorventes propostos;
- Utilizar os adsorventes estudados para a remoção de outros contaminantes;
- Aplicar o trabalho em outras escalas e associar com outras etapas de tratamento de efluentes;
- Avaliar a mistura do adsorvente pelo com carvão ativado;
- Realizar uma avaliação ambiental econômica com relação às rotas propostas: resíduo *in natura* e carvão ativo de pelo.

Referências Bibliográficas

ABQTIC, Guia Brasileiro do Couro, 2017.

ADAMSON, A.W.; GAST, A.P. Physical chemistry of Surfaces. 6^a ed. New York: John Wiley e Sons, p. 808, 1997.

ALLEN, N. Color Chemistry: Synthesis, Propertier and Applications of Organic Dyes and Pigments, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 67, 1992, p. 385-386.

ANDRIOLI, E. Depilação enzimática-oxidativa de peles para curtimento. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

ANDRIOLI, E. and GUTTERRES, M. Associated use of Enzymes and Hvdrogen Peroxide for Cowhide Hair Removal, JALCA, 109, p. 41 – 48, 2014.

ANDRIOLI, E., PETRY, L., GUTTERRES, M. Environmentally friendly hide unhairing: Enzymatic-oxidative unhairing as an alternative touse of lime and sodium sulfide, Proc. Safety Environ. Protec., 93: 9-17, 2015.

AQUIM, P. M. Gestão em Curtumes: Uso Integrado e Eficiente da Água. Tese. (Doutorado em Engenharia Química), Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

BASF. Vade-mécum do Curtidor. 4^o edição, revisada e ampliada, 2004.

BENVENUTI, J. Sílicas híbridas com impressão molecularpara adsorção de compostos de taninos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

BHARATHI, K.S. and RAMESH, S.T., Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review, Applied Water Science, 3, p. 773 – 790, 2013.

- CALVETE, T. Casca de pinhão - in natura e carvão ativo- Adsorvente para remoção de corantes em efluentes aquosos. Tese (Doutorado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- CBI - Centre for the Promotion of Imports from developing countries, Market Information Database, EU legislation: Azo dyes in textile and leather products, disponível em <http://www.cbi.eu.com>
- CHRISTIE, R. M., Colour Chemistry, The Royal Society of Chemistry, 2001.
- COBAS, M., SANROMÁN, M.A., PAZOS, M. Box-Behnken methodology for Cr(VI) and leather dyes removal by aneco-friendly biosorbent: *F. vesiculosus*. *Bioresour. Technol.* 160, p.166–174, 2014.
- COONEY, D O. Adsorption design for wastewater treatment, CRC Press, Boca Raton, 1999.
- CRETESCU, I., SOREANU, G., HARJA, M., A low-cost sorbent for removal of copper ions from wastewaters based on sawdust/fly ash mixture. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12, p. 1799 – 1810, 2015.
- CRINI, G., Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, *Biores. Technol.*, 97, 1061–1085, 2006.
- CRUZ-RIZO, A.; GUTIÉRREZ-GRANADOS, S.; SALAZAR, R.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M., Application of electro-Fenton/BDD process for treating tannery wastewaters with industrial dyes, *Separation and Purification Technology*, 172, p. 296–302, 2017.
- COOPER, M.; GUTTERRES, M.; MARCÍLIO, N. Environmental Developments and Researches in Brazilian Leather Sector. *SLTC Journal*, v.95, p. 243-249, 2011.
- COVINGTON, A. D. Tanning chemistry: the science of leather. Royal Society of Chemistry, 2009.
- DANKERS, L. M., University of Missouri-Rolla, Program of Science in Chemistry, Master Theses. 2007.
- 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. Seleção, isolamento e otimização dos meios de cultivo de microrganismos produtores de enzimas para aplicação ao processamento de peles na etapa de depilação/caleiro. Tese(Doutorado em Engenharia Química), Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012c.

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

DI BERNARDO and DANTAS, A. Di B. Métodos e Técnicas de Tratamento de Águas, Rima:São Carlos, 2005.

FATHIMA, N.N., ARAVINDHAN, R., RAO, J.R., AND NAIR, B.U. Stabilized protein waste as a source for removal of color from wastewaters. *J. Appl. Polym. Sci.* 120, 1397, 2011.

FLOQI, T.; VEZI, D.; MALOLLARI, I. Identification and evaluation of water pollution from Albanian tanneries. Disponível em: www.sciencedirect.com. *Desalination* 213. Pages 56–64, 2007.

FOUST, A.S.; CLUMP, C.W.; WENZEL, L.A. *Princípios de Operações Unitárias*. Rio de Janeiro: LTC, 1982

FUCK, W. F. Influência do teor de cromo e do tipo de óleo na formação de cromo hexavalente no couro. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

FUCK, W. F. Tingimento de Couro com Corantes Fúngicos. Exame de Qualificação de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

FURLAN, F. R., Avaliação da eficiência de processo de coagulação-floculação e adsorção no tratamento de efluentes têxteis. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

GALARZA, B. C.; CAVELLO, I.; GRECO, C. A.; HOURS, R.; SCHULDT, M. M. and CANTERA, C. S. Alternative Technologies for Adding Value to Bovine Hair Waste, *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 94, p. 26 – 32, 2009.

GAMMOUN, A., TAHIRI, S., ALBIZANE, A., ET AL. Decontamination of water polluted with oil through the use of tanned solid wastes, *J. Environ. Eng. Sci.*, 6, p. 553–559, 2007.

GANEM, R. S. Curtumes:Aspectos Ambientais, Biblioteca Digital da Câmara dos Deputados, Brasília – DF, 2007.

GARDÈRE, H. AND QUINTANA, M., O tingimento de Couros, *Revista do Couro*, 211, p. 51 – 53, 2010.

GILES, C.H; MACEWANS, T.H; NAKHWA, 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 areas of solids, *Journal of the Chemical Society*, p. 3973-3993, 1960

GOMES, C. S, Otimização da operação de adsorção no tratamento de efluentes de tingimento do couro. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

GOMES, C.S.; PICCIN, J.S.; GUTTERRES, M. Optimizing adsorption parameters intannery-dye-containing effluent treatmentwith leather shaving waste, *Process Safety and Environmental Protection*, 99, p. 98–106, 2016.

GUTTERRES, M.; PASSOS, J. B.; FRIEDRICH, D. Uso da Água e Caracterização das Correntes Parciais Residuais de Curtumes. *Tecnicouro* 211, v. 27, n.3, p. 68-72, 2005.

GUTTERRES, M, A Estrutura de Colagênio da Pele, *A Ciência Rumo à Tecnologia do Couro*, v. 1, p. 262-269, 2008;

- GUTTERRES, M.; PASSOS, J. B.; AQUIM, P. M.; SEVERO, L. S. and TRIERWEILER, J. O. Reduction of Water Demand and Treatment Cost in Tanneries Through Reuse Technique, JALCA, 103, p. 138 – 143, 2008.
- GUTTERRES, M. Apostila Tecnologia do Couro I e II, 2010 (graduação), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- GUTTERRES, M. e MELLA, B. CHAPTER 16: Chromium in Tannery Wastewater, Livro Heavy Metals in Water: Presence, Removal and Safety, The Royal Society of Chemistry, 2014.
- GUPTA, V.K., SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal-A review. Journal of Environmental Management 90 (8), 2313-2342, 2009.
- HUNGER, K. Industrial Dyes Chemistry, Properties, Applications, Kühn & Weyh, 2003.
- HARO, N. K., Remoção de Bisfenol-A por adsorção. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013
- HEIDERMAN, E. Fundamentals of leather manufacture. Eduard Roether KG, 1993
- HEMA, M. and ARIVOLI, S. Int. J. Phys. Sci, 2, 2007.
- 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.
- INGLEZAKIS, J. V.; LOIZIDOU, D. M.; GRIGOROPOULOU, P. H.. Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb²⁺, Cr³⁺, Fe³⁺ and Cu²⁺ on natural clinoptilolite. Water Research. 36, 2784-2792, 2002.
- IULTCS. IUE 6-Typical pollution values related to conventional tannery processes. Disponível em: <<http://www.iultcs.org/environment.asp>>, 2012.
- JORFI, S.; BARZEGAR, G.; AHMADI, M.; SOLTANI, R. D. C.; HAGHIGHIFARD, N. A. J.; TAKDASTAN, A.; SAEEDI, R.; ABTAHI, M., Enhanced coagulation-photocatalytic treatment of Acid red 73 dye and real textile wastewater using UVA/synthesized MgO nanoparticles, Journal of Environmental Management, 177, p. 111-118, 2016.

LABANDA, J.; SEBATÉ, J.; LLORENS, J. Experimental and modeling study of the adsorption of single and binary dye solutions with an ion-exchange membrane adsorber, *Chemical Engineering Journal*, 166, p. 536–543, 2011.

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

LIU, Y., XU, H., YANG, S.F., TAY, J.H., A general model for biosorption of Cd^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} by aerobic granules, *J. Biotechnol.*, 102, 233–239, 2003.

MACHADO, F.; AYYAPPAN, C.A.; LIMA, E.C.; DIAS, S.L.P; PROLA, L.D.T.; SAUCIER, C.; JAURIS, I. M. ; ZANELLA, I. ; FAGAN, S. B. Adsorption of Alizarin Red dye by Carbon Nanotubes: An Experimental and Theoretical Investigation. *Journal of Physical Chemistry. C*, 120, p. 18296-18306, 2016.

MELO, C.R. Síntese de zeólita tipo 5a a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009

MELLA, B.; Puchana-Rosero. M, J ; Costa, D. E. S. ; Gutterres, Mariliz . Dye Adsorption with Tannery Solid Waste. In: XXXIII INTERNATIONAL UNION OF LEATHER TECHNOLOGISTS AND CHEMISTS SOCIETIES, 2015, Novo Hamburgo, 2015.

MELLA, B.; ORTIZ-MONSALVE, S. and GUTTERRES, M. Characterization of cattle hair waste as adsorbent for leather dyes, XXXIV INTERNATIONAL UNION OF LEATHER TECHNOLOGISTS AND CHEMISTS SOCIETIES, Chennai, 2017.

METZ, L. E. G., Avaliação ambiental dos resíduos sólidos oriundos da produção de couros no Rio Grande do Sul. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2016.

MEZZARI, I. A., Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

MONTANHER, S.F.; OLIVEIRA, E.A.; ROLLEMBERG, M.C. Utilization of Agro-residues in the metal ions removal from aqueous solutions. In: LEWINSKY, A.A. (Ed).

Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis. Nova York: Nova Science Publishers, 51-78, 2007.

MONTEIRO, V. F., MACIEL, A. P. AND LONGO, E., J. Therm. Anal. Cal., 79, 289, 2005.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C., ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais, Fortaleza, 2014.

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., GONÇALVES, M., OLIVEIRA, L.C.A. and GUILHERME, L.R.G., Removal of As(V) and Cr(VI) from aqueous solutions using solid waste from leather industry, J. Hazard. Mater., p. 151 - 284, 2008.

OLIVEIRA, R. F. Estudo da Adsorção de Cromo Hexavalente em Altas Concentrações. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

ORTIZ-MONSALVE, S., Estudos de descoloração de corantes para couro pelo isolado nativo *Trametes villosa* SC10. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

PASSOS, J. B., Reúso de água: uma proposta de redução do consumo de águas em curtumes. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, 2007.

PERRY R. H., GREEN, D. W., MALONEY, J. O., Chemical Engineer handbook. MacGraw-Hill, 1984.

PICCIN, J. S.; GUTTERRES, M.; SALAU, N. P. G.; DOTTO, G. L., Mass transfer models for the adsorption of Acid Red 357 and Acid Black 210 by tannery solid wastes. Adsorption Science & Technology, v. 35, p. 300-316, 2016a.

PICCIN, J. S.; GOMES, C. S.; MELLA, B.; GUTTERRES, M. Color removal from real leather dyeing effluent using tannery waste as an adsorbent, Journal of Environmental Chemical Engineering, 4, p. 1061–1067, 2016.

PICCIN, J. S. Resíduo sólido da indústria coureira como adsorventes alternativos de corantes. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

PROLA, L.D.T., ACAYANKA, E., LIMA, E.C., et al. Comparison of *Jatropha curcas* shells in natural form and treated by non-thermal plasma as biosorbents for removal of Reactive Red 120 textile dye from aqueous solution, *Ind. Crop. Prod.*, 46, 328–340, 2013.

PUCHANA-ROSETO, M.J; ADEBAYO, M. A.; LIMA, E. C.; MACHADO, F. M.; THUE, P. S.; VAGHETTI, J. C. P.; UMPIERRES, C. S. and GUTTERRES, M., Microwave-assisted activated carbon obtained from the sludge of tannery-treatment effluent plant for removal of leather dyes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, p. 504 – 115, 2016a.

PUCHANA-ROSETO, M.J; LIMA, E. C.; Ortiz-Monsalve, S.; Mella, B.; da Costa, D. E.; Poll, E.; Gutterres, M. Fungal biomass as biosorbent for the removal of Acid Blue 161 dye in aqueous solution, *Environ Sci Pollut Res*, p. 1 – 10, 2016.

PUCHANA-ROSETO, M.J. Uso de adsorventes a base de lodo de curtume e biomassa fúngica para remoção de corantes da indústria coureira. Tese Doutorado em Química. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

PÜNTENER, A. G. Chapter 11: Leather Dyes, Colorants for Non-Textile Applications, 2000.

RAJAMANI, S.; CASEY, P.; SALAZAR, J. M.; GUTTERRES, M.. Desafíos ambientales en la industria del cuero Latinoamericana. *Tecnología del Cuero*, v. 24, p. 16, 2012.

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.

RIBAS, M. C.; ADEBAYO, M. A.; PROLA, L. D. T.; LIMA, E. C.; CATALUÑA, R.; FERIS, L. A.; PUCHANA-ROSETO, M. J.; MACHADO, F. M.; PAVAN, F. A.; CALVETE, T. Comparison of a homemade cocoa shell activated carbon with

commercial activated carbon for the removal of reactive violet 5 dye from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal* 248, p. 315–326, 2014.

RIBAS, M. C., Remoção de Corantes Têxteis pelo Processo de Adsorção Utilizando Carvão Ativado Produzido a partir de Subprodutos Agroindustriais – Estudos em Batelada e Coluna de Leito Fixo. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

ROBINSON, T., McMullan, G., Marchant, R., et al. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.* 2001; 77: 247–255.

ROCHA, W. D., Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2006

ROOSTAEI, N.; TEZE, F. H. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. *Journal of Environmental Management*, v. 70, n° 2, p. 157-164, 2004.

RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SAUCIER, CAROLINE; ADEBAYO, MATTHEW A.; LIMA, E.C.; CATALUÑA, RENATO; THUE, P. S.; PROLA, LIZIE D.T.; PUCHANA-ROSETO, M.J.; MACHADO, F.; PAVAN, F ; DOTTO, G.L. Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents. *Journal of Hazardous Materials*, 289, p. 18-27, 2015.

SEKARAN, G., SHANMUGASUNDARAM, K.A., AND MARIAPPAN, M. Characterization and utilisation of buffing dust generated by the leather industry. *J. Hazard. Mater.*, 63, p.53, 1998.

SELVI, A. et al. Studies on the application of natural dye extract from *Bixa orellana* seeds for dyeing and finishing of leather. *Industrial Crops and Products*, v. 43, p. 84–86, 2013.

SHAWABKEH, R. A.; TUTUNJI, M. F. Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay. *Appl. Clay Sci.*, 24, 111, 2003.

SOUZA, F. R. Aplicação de Enzimas no Processamento de Couro: Comparação entre processos químicos e coenzimáticos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

SOUZA, F. R e GUTTERRES, M., Application of Enzymes in Leather Processing: a comparison Between Chemical and Coenzymatic Process, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 29, p. 473 - 481, 2012.

WINTER, C. Caracterização de filmes poliméricos utilizados em acabamento de couros. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

WINTER, C.; SCHULTZ, M. E. R. and GUTTERRES, M., Evaluation of Polymer Resins and Films Formed by Leather Finishing, *Latin American Applied Research*, 45, p. 213-217. 2015.

ZANELA, O. sorção de nitrato em carvão ativado tratado com CaCl_2 : Estudo de ciclos de sorção/regeneração. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

YILMAZ, O., KANTARLI, I.C., YUKSEL, M., SAGLAM, M., AND YANIK, J. Conversion of leather wastes to useful products. *Res. Conserv. Recycl.* 49, p. 436, 2007.

ZHANG, M. and SHI, B.I. Adsorption of dyes from aqueous solution by chromium containing leather waste, *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, 88, 236–241, 2004.

Anexo A

Demais Trabalhos Produzidos durante o Doutorado

Artigos Publicados

MELLA, B.; BARCELLOS, B. S. C.; DA SILVA COSTA, D. E.; GUTTERRES, M. Treatment of leather dyeing wastewater with associated process of coagulation-flocculation/adsorption/ozonation. *Ozone - Science & Engineering*, v. Jun, p. 2-8, 2017.

JULIANA FONTOURA, GUILHERME ROLIM; **BIANCA MELLA**; MARCELO FARENZENA; MARILIZ GUTTERRES, Defatted microalgal biomass as biosorbent for the removal of Acid Blue 161 dye from tannery effluent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 1, p. 2017.

PICCIN, J. S.; GOMES, C. S.; **MELLA, B.**; GUTTERRES, M. Color removal from real leather dyeing effluent using tannery waste as an adsorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, p. 1061-1067, 2016.

PUCHANA-ROSETO, M. J.; LIMA, E. C.; ORTIZ-MONSALVE, S.; **MELLA, B.**; DA COSTA, D.; POLL, E.; GUTTERRES, M.. Fungal biomass as biosorbent for the removal of Acid Blue 161 dye in aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research International*, v. 1, p. 1, 2016.

Artigos aceitos para Publicação

PUCHANA-ROSETO, M.J. LIMA, E.C.; **MELLA, B.**; DA COSTA, D.; POLL, E.; GUTTERRES, M. A coagulation-flocculation process combined with adsorption using activated carbon obtained from sludge for dye removal from tannery wastewater. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 2017 v. pp

Artigos enviados para Publicação

MELLA, B.; ORTIZ-MONSALVE, S. and GUTTERRES, M. Green biosorbents based on fungal biomass applied for leather wastewaters, *Process Biochemistry*, 2017.

Orientações de Trabalho de Conclusão (TCC)

Cibele Cristina Pinto Lauxen Kehl. Remoção de nitrogênio amoniacal por adsorção em carvão ativado. 2015

Congressos

MELLA, B.; Ortiz-Monsalve, S ; Gutterres, M . Characterization of cattle hair waste as adsorbent for leather dyes. In: XXXIV INTERNATIONAL UNION OF LEATHER TECHNOLOGISTS AND CHEMISTS SOCIETIES, 2017, Chennai, India.

MELLA, B.; Costa, D. E. S. ; Gutterres, M. Remoção de Corante de Soluções Aquosas através dos Processos Combinados de Adsorção e Ozonização. In: 10º Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental, 2016, Porto Alegre.

BARCELLOS, B. S. C.; QUADROS, A. V.; **MELLA, B.**; Gutterres, M. Tratamento de Lixiviado de Aterro de Resíduos Industriais por Ozonização e Processo Combinado. In: 10º Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental, 2016, Porto Alegre.

MELLA, B.; AQUIM, P. M. ; Gutterres, Mariliz . Adsorbent Characterization from Tannery Solid Waste. In: XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2016, Fortaleza/CE.

MELLA, B.; Puchana-Rosero. M, J ; Costa, D. E. S. ; Gutterres, Mariliz . Adsorção de Corantes com Resíduos Sólidos de Curtumes. In: Oktoberforum, 2015, Porto Alegre/RS.

MELLA, B.; Puchana-Rosero. M, J ; Costa, D. E. S. ; Gutterres, Mariliz . Dye Adsorption with Tannery Solid Waste. In: XXXIII INTERNATIONAL UNION OF LEATHER TECHNOLOGISTS AND CHEMISTS SOCIETIES, 2015, Novo Hamburgo/RS.