



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



Utilização de Digestato da Biodigestão Anaeróbia como adsorvente do Corante Vermelho Ácido 357

Autor: Guilherme Felipe Friedrich

Orientadora: Profa. Dra. Mariliz Gutterres Soares

Co-orientadora: MSc. Vânia Queiroz

Porto Alegre, outubro de 2022.

PÚBLICA

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Indústria do couro	3
2.2 Tingimento do couro	4
2.3 Remoção de corantes de efluentes	6
2.3.1 Adsorção aplicada ao tratamento de efluentes	8
2.4 Digestato: um adsorvente alternativo	10
3 Materiais e Métodos	12
3.1 Corante Vermelho Ácido 357	12
3.2 Digestato	13
3.3 Caracterização do Adsorvente	14
3.3.1 Estrutura Cristalina	14
3.4 Experimentos de Adsorção	15
3.4.1 Influência do pH	17
3.4.2 Influência da quantidade de adsorvente	18
3.4.3 Influência do tempo de contato	18
3.4.4 Influência da concentração inicial de corante	19
4 Resultados e Discussão	20
4.1 Caracterização do Sólido adsorvente	20
4.2 Ensaio de Adsorção	23
4.2.1 Determinação do pH ideal	23
4.2.2 Determinação da dosagem de adsorvente	24
4.2.3 Determinação do tempo de contato	26
4.2.4 Determinação da isoterma de reação	27
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	29
6 Referências	30

Agradecimentos

À minha esposa Caroline e aos meus pais, pela paciência, apoio, carinho e amor incondicional.

À minha coorientadora, doutoranda Vânia, pelo incentivo, pelos ensinamentos, presteza e disponibilidade sempre.

À minha orientadora, Dr^a Mariliz Gutterres Soares, pela oportunidade, confiança e dedicação.

Aos amigos de graduação pelo companheirismo e disponibilidade.

Resumo

Em curtumes, na etapa de tingimento, é necessário fazer uma ou várias adições de corantes para que a textura fibrosa de couro seja tingida em profundidade, com intensidade e uniformidade na superfície. No entanto, apenas uma porcentagem do corante fixa-se no couro, resultando em efluentes coloridos residuais. A presença de corantes dificulta o tratamento dos efluentes por métodos físicos e químicos convencionais e a cor inviabiliza a reutilização no processo produtivo. Nos ecossistemas, os corantes são uma ameaça para o meio ambiente e a saúde humana. A adsorção é uma operação de tratamento para aumentar a qualidade final ou viabilizar o reuso de águas. Uma de suas maiores vantagens é a possibilidade de uso de materiais de baixo custo no tratamento de efluentes. Este estudo propõe avaliar a capacidade de adsorção do Corante Vermelho Ácido 357 utilizando como adsorvente alternativo o material residual de processo de digestão anaeróbia (digestato). Neste trabalho foram realizados experimentos com diferentes condições iniciais visando avaliar a influência do pH, a quantidade de adsorvente e tempo de contato no processo de adsorção do corante pelo digestato. Os resultados indicaram que o digestato é capaz de adsorver o corante estudado. A máxima capacidade de adsorção e o percentual de remoção foram obtidos em pH próximo a 1, ficando em torno de 150 mg.g⁻¹ e 50% quando se utilizou uma solução inicial de corante a 500 mg.L⁻¹ e tempo de 4 horas, respectivamente. Em valores de pH superiores, esses resultados caem a valores de aproximadamente metade do percentual de remoção, independente das condições testadas. Os valores obtidos indicam que é necessário otimizar o processo de adsorção visando tornar o adsorvente alternativo mais eficiente.

Palavras-chave: Digestato; Adsorção; Curtumes; Corantes.

Lista de Figuras

Figura 1: Métodos de remoção de corantes	7
Figura 2: Fórmula estrutural do corante Vermelho Ácido 357	12
Figura 3: Digestato utilizado como adsorvente	13
Figura 4: Esquema dos experimentos	16
Figura 5: Espectro de FTIR obtido para o digestato	20
Figura 6: Estrutura da amostra de digestato por difração de raios-X(DRX)	21
Figura 7. Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ do digestato	22
Figura 8. Influência do pH na Adsorção do corante Vermelho 357 na concentração de 500 mg. L ⁻¹ , tempo de contato de 4 h e com 1,33 mg adsorvente.mL ⁻¹ solução corante ...	23
Figura 9. Influência da dosagem de adsorvente na Adsorção do corante Vermelho 357 na concentração de 500 mg. L ⁻¹ , sem ajuste de pH e tempo de contato de 4 h	25
Figura 10. Influência da dosagem de adsorvente na Adsorção do corante Vermelho 357 na concentração de 150 mg. L ⁻¹ , sem ajuste de pH e tempo de contato de 4 h	25
Figura 11. Ensaio de avaliação da cinética de adsorção do corante Vermelho 357 na concentração de 150 mg. L ⁻¹ , sem ajuste de pH e com 6 mg adsorvente. mL ⁻¹ solução corante	27
Figura 12. Ensaio de avaliação da isoterma de reação para a adsorção do corante Vermelho 357 sem ajuste de pH, tempo de contato de 4 h e com 6 mg adsorvente. mL ⁻¹ solução corante	28

Lista de Tabelas

Tabela 1. Principais grupos cromóforos e auxocromos presentes em moléculas de corante	5
Tabela 2. Estudos envolvendo corante Vermelho Ácido 357.....	7
Tabela 3 – Capacidade de adsorção de poluentes em efluentes em curtumes	9

1 Introdução

A indústria do couro e seus produtos desempenham um papel relevante na economia mundial, com um valor comercial global de aproximadamente US\$ 100 bilhões por ano. A indústria do couro é especialmente importante na economia de vários países em desenvolvimento, tendo Brasil, China e Índia os maiores rebanhos bovinos do mundo (HANSEN et al., 2021).

Na etapa de tingimento do couro, são utilizados corantes em quantidades necessárias para que o tingimento ocorra de maneira adequada e uniforme e ao final são gerados efluentes com concentrações remanescentes de corantes. Além dos aspectos visuais negativos de percepção de cor, a presença de corantes nos efluentes dificulta o tratamento depurador através dos métodos convencionais devido à origem sintética das moléculas corantes, estabilidade química, presença de compostos fenólicos e complexos metálicos que inibem processos biológicos (PICCIN, 2013). Outro fator crítico, é a não viabilidade do reuso da água de tingimento nas demais etapas de fabricação do couro, pois a presença dos corantes causaria um tingimento indesejável no couro. Desta forma, inúmeras pesquisas têm buscado a utilização de métodos avançados de tratamento de efluentes através de processos oxidativos, ozonização, técnicas eletrolíticas e ultrassônicas, filtração por membranas, fotocatalise, adsorção, entre outros métodos para o tratamento de efluentes de curtumes contendo corantes (PICCIN, 2013).

A adsorção apresenta-se como um dos métodos promissores para o tratamento de efluentes de curtumes, especialmente aqueles que contenham corantes ou outras substâncias solúveis com característica recalcitrante. O uso de resíduos em lugar de adsorventes convencionais, pode reduzir custos, viabilizando a aplicação da técnica para o tratamento de efluentes de curtumes, assim como de outras atividades industriais. Nessa linha, os digestatos, resíduos de biodigestão anaeróbia em que há geração de biogás, apresentam-se como uma alternativa a ser estudada. O seu uso como material adsorvente apresenta compatibilidade econômica e ambiental, tornando esse material atraente (YAO et al., 2020).

O grupo de pesquisas do LACOURO (Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente), do Departamento de Engenharia Química da UFRGS, desenvolve pesquisas visando o tratamento de efluentes da indústria coureira e tem realizado várias pesquisas em digestão anaeróbia de resíduos de curtumes, como o trabalho desenvolvido por Agustini (2018), bem como para tratamento de efluentes de tingimento (GOMES, 2014; ORTIZ-MONSALVE, 2015; PICCIN, 2013). Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar a adsorção do corante Vermelho Ácido 357 em soluções aquosas utilizando como adsorvente o material sólido residual de processo de digestão anaeróbia (digestato) proveniente de um estudo anterior realizado no LACOURO que avaliou a produção de biogás e metano a partir de resíduos da indústria coureira associados ou não à outros substratos (AGUSTINI et al., 2018).

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- ✓ Avaliar a capacidade de adsorção do corante Vermelho Ácido 357 de soluções aquosas pela utilização do digestato da digestão anaeróbia como adsorvente;
- ✓ Testar e avaliar a influência de diferentes condições de pH inicial do meio aquoso;
- ✓ Testar e avaliar a influência da quantidade de adsorvente;
- ✓ Testar e avaliar a influência do tempo de contato;
- ✓ Testar e avaliar a influência da concentração iniciais de corante no meio aquoso.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Indústria do couro

O couro é um produto com crescente demanda no mundo. O Brasil está entre os cinco maiores produtores de couro bovino no mundo, possuindo um rebanho bovino estimado em 224,6 milhões de cabeças em 2021, segundo os dados do IBGE, representando 22,4 % do rebanho mundial e a produção anual brasileira de couro é de aproximadamente 395 mil toneladas (IBGE ,2021a; IBGE 2021b; SECEX, 2022).

As exportações de couros e peles no Brasil no ano de 2022 (até agosto) em porcentagem do valor FOB em US\$ são lideradas pelo estado do Rio Grande do Sul (28,3 %), seguido pelo Paraná (15,6 %), São Paulo (15,4 %) e Goiás (14,7 %), mesma ordem do ranking dos anos 2021 e 2020. O valor acumulado registrado até final de agosto de 2022 foi de US\$ 858.259.042 e 95.127.010 m², e sendo 94.869.587 m² de couro bovino distribuídas em 51 % de couro acabado, 40,1 % de couro *wet blue* e 8,9 % *crust*, indicando a importância desse ramo da indústria (SECEX, 2022).

No Brasil as exportações de couro acabado em 2022 foram de 13 milhões de metros quadrados, representando um valor FOB de US\$ 189 milhões, com queda de 21,4 % em área, mas ganho positivo em índice FOB (+7,7 %) quando comparado ao ano anterior (SECEX, 2022).

O couro é um material durável e flexível obtido a partir da conversão de peles e couros de animais por curtimento. Do curtimento resulta um material não putrescível, resistente ao ataque bacteriano, à degradação química e à deformação mecânica (MAINA et al., 2019).

O processo responsável por transformar a pele salgada ou verde em couro pode ser agrupado em três fases principais: ribeira, curtimento e acabamento:

a) Ribeira – Compreende operações em meio aquoso que visam limpar e preparar a pele para o curtimento, sendo elas: pré-descarne, remolho, depilação/caleiro, descarne, divisão, desencalagem, purga, píquel;

b) Curtimento – Operação na qual o agente curtente é adicionado e reage com a proteína da pele, conferindo resistência à putrefação e estabilização química e hidrotérmica ao material;

c) Acabamento – Etapas em que o couro recebe produtos que irão conferir suas características finais, tais como cor, firmeza e maciez, conforme sua posterior aplicação. Compreende operações como a desacidulação, recurtimento, tingimento e engraxe (ORTIZ-MONSALVE, 2015), além das operações de pré-acabamento e de acabamento final por meio de aplicações de composições de produtos que formam camadas de revestimento sobre o couro.

2.2 Tingimento do couro

Os couros acabados e semi-acabados são submetidos aos processos de tingimento nas etapas de acabamento molhado. Esta operação visa conferir características estéticas do produto, como cor, saturação, uniformidade e estabilidade (GOMES et al., 2016).

O tingimento de couro é um processo complexo devido à natureza heterogênea da pele. A concentração de corante no efluente é variável e depende da tecnologia de curtimento e tingimento aplicada, da capacidade da empresa e do tipo de couro e corante selecionados. Na maioria das vezes, visando garantir uma maior fixação, os corantes são aplicados em excesso. Além disso, problemas de difusão e afinidade podem provocar o aproveitamento incompleto dos corantes, restando uma porção remanescente no efluente (PÜNTENER, 2000).

Diferentemente da maioria dos compostos orgânicos, os corantes possuem cor porque absorvem luz no espectro visível (400 a 700 nm), possuem pelo menos um grupo cromóforo e possuem um sistema conjugado, isto é, uma estrutura com ligações duplas e simples alternadas que causa ressonância de elétrons (BAFANA et al., 2011).

As moléculas de corante são compostas por dois componentes principais: os grupos cromógenos e os auxocromos. Os cromógenos, grupos que conferem cor, podem não ter afinidades químicas necessárias para fazer o corante fixar-se às fibras. São necessários

grupos auxiliares, auxocromos, que são em geral grupos formadores de sal de cromo $-NH_2$ e $-OH$ e seus derivados ou radicais solubilizantes como $-COOH$ ou SO_3H (ZANETTI, 2021). A Tabela 1 apresenta os principais grupos cromóforos e auxocromos presentes em moléculas de corante.

Tabela 1. Principais grupos cromóforos e auxocromos presentes em moléculas de corante

Grupos Cromóforos	Grupos Auxocromos
Alceno $-C=C-$	$-H$
Alcino $-C\equiv C-$	Metila $-CH_3$
Carbonílico $-C=O$	Hidroxila $-OH$
Carboxílico	Carboxílico $-COOH$
Azo $-N=N-$	Amina primária $-NH_2$
Nitro $-NO_2$	Amina secundária $-NHR$
Nitroso $-N=O$	Amina terciária $-NR_2$
Nitrato	Metoxila $-OCH_3$
	Sulfônico $-SO_3H$

Fonte: ZANETTI, 2021.

Os corantes podem ser classificados quanto à estrutura química ou de acordo com a aplicação. Quanto à estrutura química, são classificados de acordo com o grupo cromóforo, sendo os principais: azo, carbonílico, etileno, nitro e nitroso. Quanto à aplicação eles podem ser: ácidos, básicos, diretos, dispersos, mordentes, reativos e de cuba (GOMES, 2014).

Os corantes utilizados no tingimento do couro geralmente são solúveis em meio aquoso e possuem estrutura molecular não saturada, ou seja, são eletricamente instáveis (GUTTERRES, 2020c).

Os corantes mais usados pela indústria coureira são os que possuem o grupo cromóforo azo ($-N=N-$), por fornecerem alta intensidade e cores brilhantes (ZANETTI, 2021). Os corantes azóicos possuem grupos funcionais azo em diversas proporções (monoazo, diazo, triazo etc.) ligados usualmente a radicais fenil e naftil, que por sua vez podem estar ligados a diversos outros grupos funcionais, como amina, nitro, sulfonato, hidroxila e metila. Os corantes azo são resistentes à biodegradação em condições aeróbias e a sua

recalcitrância é atribuída à presença da ligação azo e de grupos sulfonados que são considerados xenobióticos (ORTIZ-MONSALVE, 2015).

2.3 Remoção de corantes de efluentes

Para garantir a qualidade e propriedades físicas e químicas desejadas, diversos produtos químicos são adicionados no processo de acabamento molhado, para que ocorra a reação e efeitos desejados com o couro. Produtos químicos como recurtentes sintéticos e naturais, óleos, tensoativos e os próprios corantes resultam na geração de efluentes relativamente tóxicos e de alta complexidade. De acordo com estudos prévios, o volume de efluente gerado no processo de tingimento pode chegar a 7 L por kg de couro processado com concentrações de corante acima de 0,5 g. L⁻¹ (PICCIN et al., 2016).

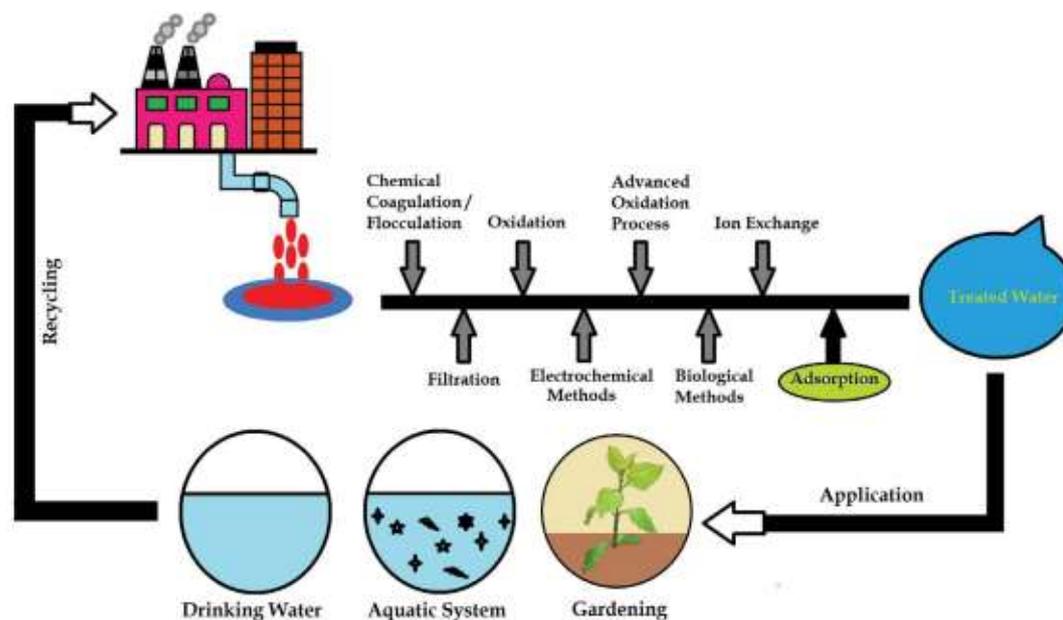
Os efluentes de curtumes possuem composição bastante variada, devido às diferentes etapas do processo e à vasta gama de propriedades e acabamentos possíveis de serem dados à pele curtida (MULLAI et al., 2017).

A descarga de efluentes contendo corantes sem tratamento adequado causa poluição visual associada à cor das águas residuais, inibição da fotossíntese aquática, a depleção de oxigênio dissolvido e a toxicidade que afeta a flora, a fauna e seres humanos (MULLAI et al., 2017).

A remoção de cor de efluentes é necessária, porém, pode ter muitos impeditivos. Efluentes de curtume possuem composição complexa e os corantes usados possuem considerável estabilidade química.

O tratamento dos efluentes contendo corantes é um desafio que motiva a aplicação de novas tecnologias, como processos eletroquímicos, ozonização, e emprego de materiais adsorventes alternativos (ORTIZ-MONSALVE, 2019). A Figura 1 mostra em que ponto as técnicas de tratamento costumam ser inseridas, no caso da escolha de uma ou mais delas.

Figura 1: Métodos de remoção de corantes



Fonte: SENTHIL KUMAR et al., 2019.

O grupo de pesquisas do LACOURO da UFRGS realiza pesquisas envolvendo o tratamento de efluentes da indústria coureira contendo corantes. A Tabela 2 mostra alguns trabalhos envolvendo o corante Vermelho Ácido 357.

Tabela 2 – Estudos envolvendo corante Vermelho Ácido 357.

Referência	Técnica de remoção	Concentração inicial de corante (mg. L ⁻¹)	Melhor condição	Remoção (%)
Piccin, 2013	Adsorção, uso de resíduos de couro	440	6 g. L ⁻¹ adsorvente; pH 3; 35 °C; 120 min	75
Gomes, 2014	Adsorção, uso de resíduos de couro	131,25	12,34 g. L ⁻¹ adsorvente; pH 2,3; 27,5 rpm; 60 min	87,4
Ortiz-Monsalve, 2015	Biológica, uso do isolado nativo <i>Trametes villosa SC10</i>	100	pH 4,5; 200 rpm; 240 h	97
Menezes, 2021	Ozonização	167	pH neutro; 60 mg.L ⁻¹ bicarbonato; 30 min	91

Fonte: Elaborado pelo autor Friedrich, 2022.

Piccin (2013) estudou a técnica de adsorção utilizando como adsorvente farelo de rebaixamento. Para isso reproduziu em escala de bancada a etapa de acabamento molhado do couro e fez testes experimentais com esse efluente. Gomes (2014) utilizando o mesmo adsorvente alternativo otimizou o processo estudado por Piccin (2013).

Ortiz-Monsalve (2015) trabalhou com degradação de corantes em solução aquosa utilizando fungos de podridão branca. Nesse estudo foi identificado o nativo *Trametes villosa SC10*, que apresentou o melhor potencial de remoção de corante.

Menezes (2021) estudou a utilização da ozonização, associada ou não ao uso de bicarbonato, para degradação do corante de soluções aquosas.

2.3.1 Adsorção aplicada ao tratamento de efluentes

Os processos de adsorção, especialmente aqueles que utilizam materiais adsorventes alternativos, tem despertado interesse de diversos pesquisadores. As maiores vantagens dos processos de adsorção para o tratamento de efluentes contaminados por corantes são a baixa necessidade de investimento inicial, simplicidade de projeto e operação, redução do uso de energia e melhor eficiência em relação a processos convencionais (PICCIN et al., 2016).

A adsorção é uma alternativa sustentável que utiliza de forma amigável os resíduos sólidos para a produção de material adsorvente, levando a uma redução na contaminação ambiental (PUCHANA-ROSETO et al., 2016).

Apesar da adsorção não ser uma tecnologia altamente aplicada na indústria coureira, este processo tem sido cada vez mais estudado em nível de pesquisa como possível técnica de tratamento de contaminantes presentes em efluentes de curtumes, especialmente cromo, corantes, polifenóis, compostos naftalênicos e amônia. A Tabela 3 apresenta resultados da literatura relativos à capacidade de adsorção de alguns contaminantes da indústria coureira (PICCIN, 2013).

Tabela 3 – Capacidade de adsorção de poluentes em efluentes em curtumes.

Adsorvente	Adsorbato	Capacidade de adsorção (mg g ⁻¹)	Referência
Fibras de colágeno com Fe(III)	Amarelo Ácido 11	485,2	Gu <i>et al.</i> , 2008
Couro curtido ao cromo	Amarelo Ácido 11	980,4	Zhang e Shi (2004)
	Vermelho Direto 31	1369,0	
Quitosana	Preto Ácido 1	1078,0	Cheng <i>et al.</i> (2009)
Turfa	Preto Ácido 1	24,5	Sepúlveda <i>et al.</i> (2004)
Zeólita	Amônia	19,9	Shao-lan <i>et al.</i> (2009)
Bentonita modificada com Al(OH) ₃	Cr(III)	~120,0	Volzone e Garrido (2008)
Argila Betuminosa	Cr(III)	49,8	Tahir e Naseem (2007)
	Cr(III)	41,2	Fahim <i>et al.</i> (2006)
Carvão Ativado	Cr(VI)	116,9	Mohan <i>et al.</i> (2007)
	Ácido Naftalênico Sulfônico	183,5	Song <i>et al.</i> (2006)

Fonte: Piccin, 2013.

Muitos fatores influenciam significativamente a adsorção de corantes, incluindo temperatura, pH, concentração de corante e de material adsorvente. Cada um desses fatores pode modificar a forma como uma molécula de corante encontrará um sítio no material adsorvente onde será retida (GOMES *et al.*, 2016).

Com relação ao efeito do pH, sua influência está relacionada a capacidade do adsorvente de se ionizar no meio, efeito que muda a forma como o adsorvente interage com o adsorbato (GOMES, 2014).

Quanto a temperatura, em geral a adsorção é maior com uma diminuição da temperatura, pois a ligação do adsorbato ao sítio ativo é exotérmica. Porém, nem sempre isso é verídico, já que o aumento da temperatura também provoca aumento da taxa de difusão no meio líquido e pode levar a um aumento na adsorção (GOMES, 2014).

Uma característica muito importante do adsorvente é a estrutura de seus poros. O volume total de poros, seu tamanho e forma determinam a capacidade de adsorção de um material (GOMES, 2014).

2.4 Digestato: um adsorvente alternativo

A gestão inadequada de materiais residuais orgânicos causa uma série de impactos negativos ao meio ambiente, especialmente quando substâncias se infiltram no solo e causam contaminação por produtos químicos tóxicos e nocivos ou patógenos. Além disso, a poluição pode se espalhar com as águas correntes e subterrâneas e, assim, causar poluição do solo expandida. Resíduos orgânicos também produzem odor fétido, gases venenosos, difusão de partículas, entre outros (YAO et al., 2020).

Digestatos são materiais residuais provenientes da digestão anaeróbia de matéria orgânica em reatores visando a produção de biogás. O aproveitamento energético de resíduos sólidos industriais através do biogás tem se tornado uma questão importante e reconhecida na matriz energética brasileira, representando uma fonte de energia renovável valiosa (AGUSTINI, 2018).

A produção de biogás reduz a quantidade de resíduos sólidos, mas ao final tem-se ainda um resíduo remanescente do processo de digestão anaeróbia (digestato). À medida que a digestão anaeróbica para produção de biogás se consolida no mercado de energias renováveis o desafio de gerir os seus resíduos é crescente. Estudos para a reutilização do digestato têm sido cada vez mais recorrentes (SIMIONI, 2021).

A composição final do digestato é dependente do inóculo utilizado, do substrato, das condições de operação e da configuração do biorreator (LU; XU, 2021). De maneira geral, o digestato é composto por matéria orgânica parcialmente degradada, biomassa microbiana, macro e micronutrientes. Este subproduto possui alta estabilidade biológica e baixo risco de patógenos. O digestato normalmente é separado nas fases sólida e líquida

nas proporções de 10% para 90% principalmente para facilidade no manuseio, gestão e transporte (SIMIONI, 2021).

Embora o digestato da digestão anaeróbica dos resíduos de curtume seja altamente estável e mineralizado, ele ainda precisa ser destinado de maneira adequada. A descarga direta de digestato sem tratamento adequado também representa uma ameaça à qualidade do ambiente receptor e levaria a uma emissão substancial de gases de efeito estufa. Tratamentos extensivos do digestato antes do descarte final são necessários, mas podem ser caros. Esforços têm sido feitos para reutilizar o digestato e atender ao apelo da economia circular das sociedades modernas (SIMIONI, 2021; YAO et al., 2020).

A utilização de materiais residuais como digestatos, presentes em grandes quantidades e disponíveis a baixo custo, representa vantagens econômicas e ambientais. Por se tratar de um resíduo rico em nutrientes, os estudos da literatura relatam principalmente atividades experimentais de aplicação de digestato como fonte de nitrogênio e fósforo para fertilização de terras agrícolas (SIMIONI, 2021). Nesse contexto, o digestato constitui um valioso e potencial adsorvente orgânico. No entanto, quase nenhuma pesquisa se concentrou nas propriedades de adsorção do digestato para remoção de corantes (YAO et al., 2020)

O trabalho desenvolvido por YAO et al. (2020) é um dos poucos que avalia o uso de digestato como adsorvente de corantes. Nesse estudo, experimentos de adsorção foram realizados utilizando digestato resultante da biodigestão da fração biodegradável de uma estação de tratamento de resíduos sólidos urbanos. Utilizando soluções aquosas de corantes usuais da indústria têxtil foram avaliadas diferentes razões de digestato e solução de corante.

3 Materiais e Métodos

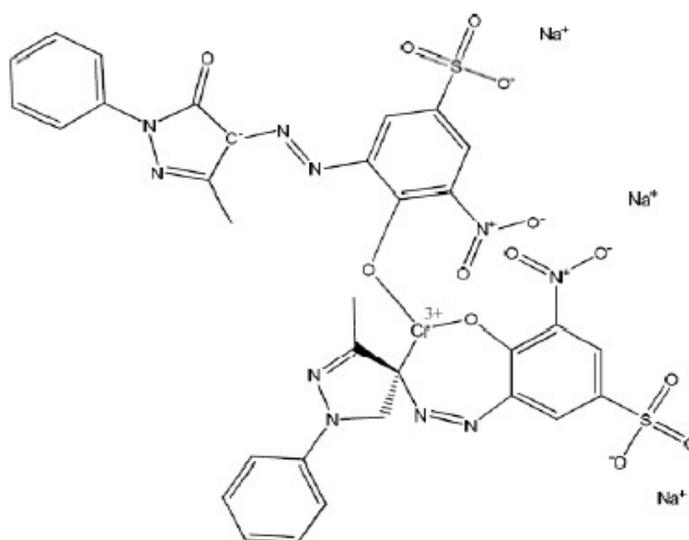
Os experimentos e análises foram realizados no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO) e a caracterização do adsorvente foi realizado na Central Analítica, ambos do Departamento de Engenharia Química, na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

3.1 Corante Vermelho Ácido 357

O corante vermelho ácido 357 é um dos corantes utilizados no acabamento do couro. Os corantes ácidos possuem excelente fixação à fibra de colágeno e em geral são de baixo custo (ORTIZ-MONSALVE, 2019).

De nome comercial Baygenal Vermelho GT, o corante vermelho ácido 357 é um composto diazo-sulfonado cromo complexado de fórmula molecular $C_{32}H_{20}CrN_{10}O_{14}S_2 \cdot 3Na$ que possui caráter aniônico, peso molecular $956,7 \text{ g. mol}^{-1}$, pureza de 55% e solubilidade 60 g. L^{-1} em água (dados do fabricante). A sua fórmula estrutural pode ser observada na Figura 2.

Figura 2: Fórmula estrutural do corante Vermelho Ácido 357



Fonte: PINHEIRO, 2021.

3.2 Digestato

Os ensaios de adsorção foram realizados utilizando um material sólido, resíduo do processo de digestão anaeróbia (digestato) proveniente de um estudo anterior de Agustini (2018) realizado no LACOURO. Os experimentos que deram origem ao digestato foram realizados para analisar a influência de um terceiro co-substrato (silicone, resíduos de pêlo de gado, biomassa de microalgas) na biodigestão da mistura de aparas de couro e lodo. Neste trabalho foi utilizado somente o digestato que continha silicone como co-substrato.

A biodigestão foi realizada em biorreatores de escala de bancada de 300 mL, incubados em uma estufa para cultura bacteriológica modelo DL-CBE18L da marca DeLeo a 35 °C até a produção diária de biogás ser inferior a 0,5 mL. Os biorreatores continham 25 mL de lodo de estação de tratamento de efluentes (ETE) de um curtume de ribeira e de lodo de ETE de um curtume que utiliza sais de cromo na etapa de curtimento, 1 g de aparas de couro curtido ao cromo, 200 mL de solução nutritiva (2 g. L⁻¹ de extrato de levedura, 1 g. L⁻¹ de peptona, 7 g. L⁻¹ de KH₂PO₄ e 3 g. L⁻¹ de KH₂PO₄) e 1 g de silicone comercial. O digestato resultante utilizado neste trabalho como adsorvente apresenta-se como sólido em pó (Figura 3), conservado em temperatura ambiente, com umidade de 20,63 %.

Figura 3: Digestato utilizado como adsorvente.



Fonte: Elaborado pelo autor Friedrich, 2022.

3.3 Caracterização do Adsorvente

3.3.1. Estrutura Cristalina

A identificação da estrutura cristalina da amostra foi realizada por meio da técnica de Difração de raios-X. Nessa análise um feixe de raios-X é incidido sobre a amostra e uma parte deste feixe será rescindido pelo cristal com o mesmo comprimento de onda, porém numa direção diferente devido às interações radiação-matéria (RODRIGUES, 2005).

O difratograma para a amostra de adsorvente foi obtido na faixa de temperatura entre 5 a 70° em um difratômetro D2 Phaser da marca Bruker com radiação K α de cobre, tensão de 30 kV, corrente de 10 mA, tamanho do passo de 0,05, tempo por passo de 1 segundo e faixa de varredura de 5° até 90°. O teste foi realizado na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFRGS, campus Saúde (CA/DEQUI/UFRGS).

O digestato também foi caracterizado usando a espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em um equipamento Perkin Elmer, modelo Frontier. Os espectros foram obtidos com resolução de 4 cm⁻¹ com 32 varreduras na faixa de número de onda entre 4000 a 400 cm⁻¹.

A área superficial, diâmetro médio dos poros, distribuição de tamanho de poros e volume total de poros do adsorvente foram analisadas mediante a construção de uma isoterma de adsorção-dessorção com gás Nitrogênio a 77 K, utilizando um analisador de adsorção Quantachrome modelo NOVA 4200e, na faixa de pressão relativa (p/p₀) entre 0,001 e 0,99. Antes de se realizar o ensaio de superfície as amostras foram desgaseificadas a 300 °C sob vácuo para promover a completa remoção de água e outros contaminantes adsorvidos na amostra.

A determinação da área superficial foi calculada utilizando-se o método Brunauer-Emmett-Teller (BET), conforme Equação (1).

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (1)$$

Sendo, V a quantidade de N_2 fisissorvido no equilíbrio, p a pressão na fase gasosa, V_m a quantidade de N_2 fisissorvido necessário para haja a formação de uma camada monomolecular sobre a superfície do material em análise e c é uma constante relacionada à entalpia de condensação e vaporização (BRUNAUER et al, 1938). Esta equação descreve bem as isotermas em uma faixa de pressões relativas de $0,05 < p/p_0 < 0,30$.

Através do valor de V_m estimado, a área superficial pode ser calculada a partir da Equação (2). Sendo N_A o número de Avogadro e a_m a área ocupada pela molécula de N_2 .

$$S_{BET} = V_m N a_m \quad (2)$$

A distribuição do tamanho de poros e o volume de poros foram determinados pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (BARRETT et al., 1951). A equação de Kelvin (3) é utilizada para cálculo do raio de poros através de vários valores de pressão relativa.

$$r_p = r_k + t_k \quad (3)$$

Em que r_k é o raio de Kelvin e t_k é uma constante de correção que leva em consideração a camada já adsorvida nas paredes dos poros.

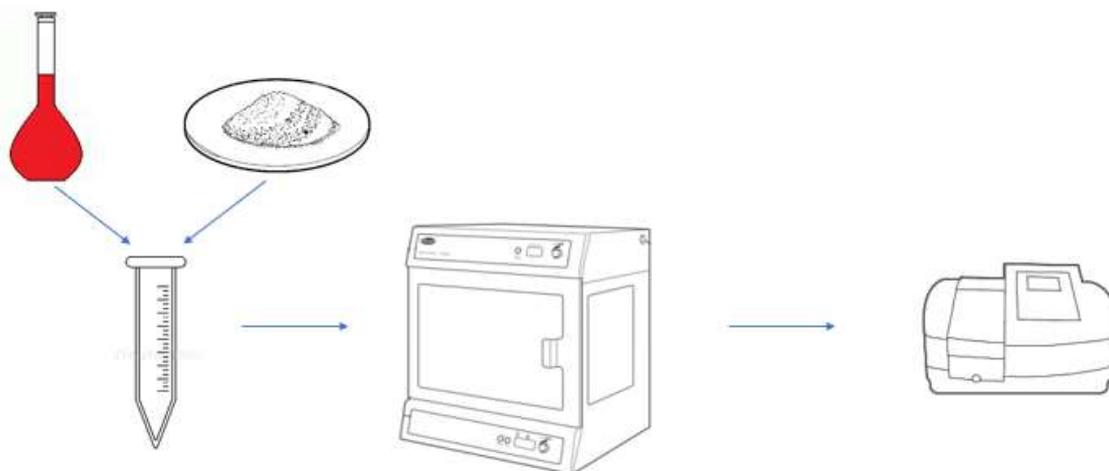
3.4 Experimentos de Adsorção

Os ensaios de adsorção foram todos executados em tubos do tipo *falcon* de 15 mL com tampa, o material foi mantido em agitação em incubadora tipo Shaker refrigerada (Solab, SL – 223) a 200 rpm e à temperatura de 30 °C. Após transcorrido o tempo pré-determinado para cada experimento, as soluções foram analisadas por espectroscopia de absorção molecular em um espectrofotômetro visível (Thermo Scientific, Genesys 30) a 494 nm, até a densidade óptica próxima a 1. Caso a solução aquosa tivesse atingido concentração de corante extrapolando esse valor, foram realizadas diluições conforme necessidade e os resultados multiplicados pelo fator de diluição visando manter a linearidade da resposta. Este comprimento de onda foi o utilizado para correlacionar

absorbância e concentração do corante a partir de uma curva de calibração que consta no Apêndice A, no intervalo de 5 a 30 mg.L⁻¹.

A Figura 4 representa um esquema de como os experimentos foram realizados.

Figura 4: Esquema dos experimentos.



Fonte: Elaborado pelo autor Friedrich, 2022.

Para todos os ensaios, a porcentagem de remoção de corante foi calculada segundo a Equação (4).

$$R = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100 \quad (4)$$

Onde R é a porcentagem de remoção, C_i é a concentração inicial (mg.L⁻¹) e C_f é a concentração final (mg.L⁻¹).

A Equação (5) foi utilizada para os cálculos da concentração de corante na fase sólida, também chamada de capacidade de adsorção:

$$q_t = \frac{(C_i - C_f)}{m_s} * V \quad (5)$$

Onde q_t é a concentração de corante na fase sólida no tempo t (mg.g^{-1}), C_i é a concentração inicial de corante (mg.L^{-1}), C_f é a concentração de corante no tempo t do experimento (mg.L^{-1}), m_s é a massa de adsorvente utilizado (g) e V é o volume da solução (L).

3.4.1 *Influência do pH*

O pH inicial da solução aquosa de corante era de 6,3. Foram realizados testes para avaliar a influência do pH na adsorção. Para essa avaliação foram realizados ensaios mantendo-se fixa a concentração de adsorvente utilizada e variando-se o valor do pH. O ajuste de pH das soluções foi realizado pela adição de ácido clorídrico 0,1 mol. L⁻¹ e hidróxido de sódio 0,1 mol. L⁻¹. Foram testados os seguintes valores de pH: 1; 3; 5; 7; 9; 11 e 13, e sua mensuração foi efetuada com um pHmetro de bancada marca Digimed, modelo DM-22.

Foi utilizado um volume de 6 mL de uma solução de corante a 500 mg. L⁻¹ e 8 mg de adsorvente, resultando em uma relação de 1,33 mg de adsorvente por mL de solução de corante. Os testes foram realizados em duplicada e o tempo de adsorção foi de 4 horas. Por fim foi realizado o teste de Tukey para comparação média.

A concentração de 500 mg. L⁻¹ de corante foi utilizada levando em consideração o estudo de Piccin (2013) que, em seu trabalho utilizando resíduos sólidos de curtumes para adsorção do corante vermelho, realizou o tingimento do couro em escala de bancada e obteve uma concentração de corante similar para o efluente gerado.

3.4.2 Influência da quantidade de adsorvente

Para a avaliação da influência da dosagem de adsorvente foram realizados ensaios com diferentes quantidades de digestato mantendo-se fixo o volume da solução de corante nas concentrações testadas de 500 mg. L⁻¹ e 150 mg. L⁻¹, sem ajuste de pH. Piccin (2013) e Menezes (2021) utilizaram valores similares de concentração da solução de corante, respectivamente. Esses valores são condizentes com as concentrações usualmente encontradas nos efluentes de curtumes.

As quantidades de adsorventes testadas foram: 1; 6; 8 e 10 mg por mL⁻¹ de solução de corante, totalizando 4 ensaios para cada concentração inicial da solução de corante. Assim como na análise da influência do pH, o tempo de contato nos ensaios de adsorção foi de 4 horas.

3.4.3 Influência do tempo de contato

Visando avaliar o impacto da cinética na adsorção, foi realizado o ensaio da capacidade de adsorção ao longo do tempo. Esta análise foi realizada variando o tempo de contato adsorvente-adsorbato, e mantendo constante a concentração do corante e a quantidade de digestato. Não foram realizados ajustes de pH nas soluções e a relação adsorvente-adsorbato utilizada foi de 6 mg. mL⁻¹ de solução de corante na concentração de 150 mg. mL⁻¹. Os tempos avaliados foram: 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 120, 180 e 240 minutos.

3.4.4 Influência da concentração inicial de corante nas soluções aquosas

Para a avaliação do comportamento das interações entre as moléculas de adsorvente foram realizados ensaios para construção da isoterma de adsorção.

Isotermas de adsorção são equações matemáticas usadas para descrever, em termos quantitativos, a adsorção de solutos por sólidos, a temperaturas constantes. Uma isoterma de adsorção mostra a quantidade de um determinado soluto adsorvida por uma superfície adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do soluto.

Os testes foram realizados com a relação fixa de adsorvente de 6 mg. mL⁻¹ da solução de corante nas concentrações de 50, 150, 300 e 500 mg. L⁻¹, sem ajuste de pH. O tempo utilizado para os ensaios foi de 4 horas.

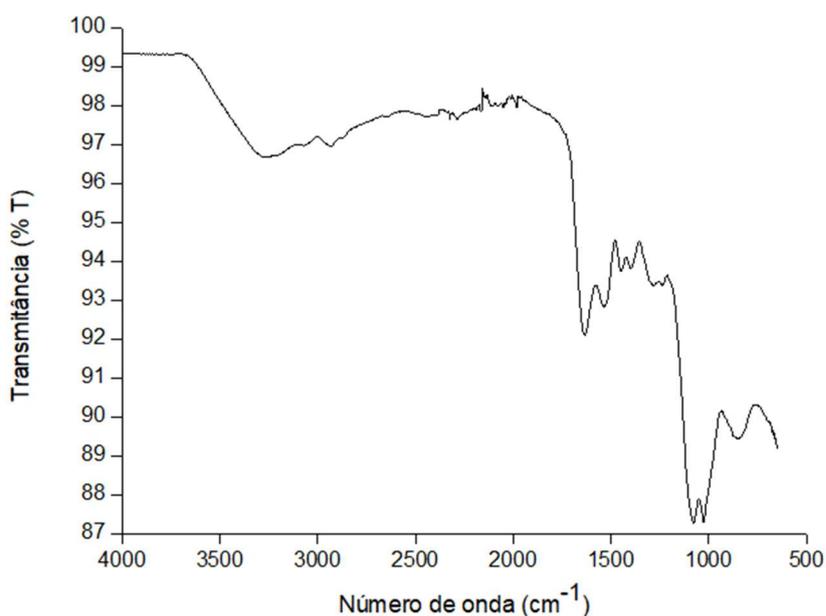
4 Resultados e Discussão

Os resultados dos ensaios realizados e as discussões serão expostos neste capítulo.

4.1 Caracterização do Sólido adsorvente

O espectro obtido pela técnica de FTIR para o digestato estudado é apresentado na Figura 5.

Figura 5: Espectro de FTIR obtido para o digestato.



Fonte: Elaborado pelo autor Friedrich, 2022.

A partir do espectro é possível determinar a natureza dos grupos funcionais presentes na amostra do adsorvente.

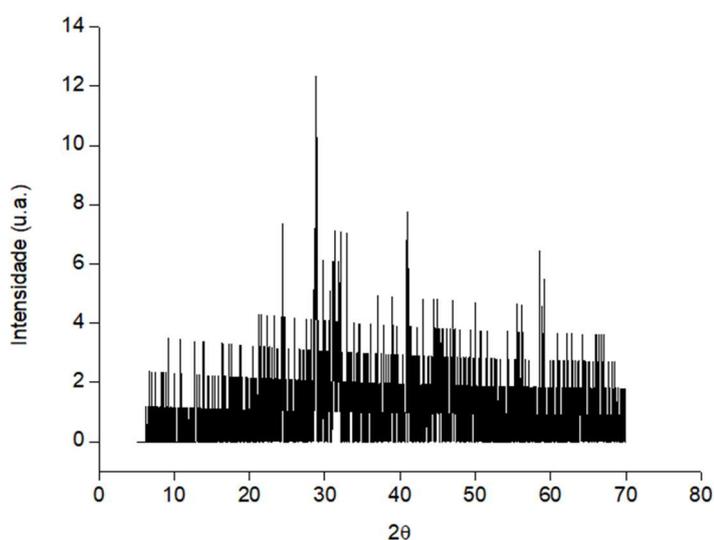
O pico em aproximadamente 3300 cm⁻¹ é relativo ao grupamento O-H e a deformação angular, em 1540 cm⁻¹, é referente ao N-H, que correspondem ao estiramento simétrico de grupos presentes no colágeno do resíduo de couro. Os estiramentos em 1655, 1540 e 1235 cm⁻¹ são relativos ao grupamento C=O de amida (PINHEIRO, 2021; PICCIN,

2013; STAN et al., 2017). Mesmo após o processo de digestão anaeróbica, o digerido ainda contém uma alta carga de nitrogênio, característica do couro.

Os estiramentos próximos a 800 cm^{-1} são atribuídos aos grupos Si-C, Si-O e Si-O-CH₃ e as bandas entre 1000 e 1100 cm^{-1} são referentes as ligações Si-O-Si presentes no silicone (HE et al., 2019, SHEN et al., 2014).

A Figura 6 apresenta o difratograma de raios X para a amostra de digestato.

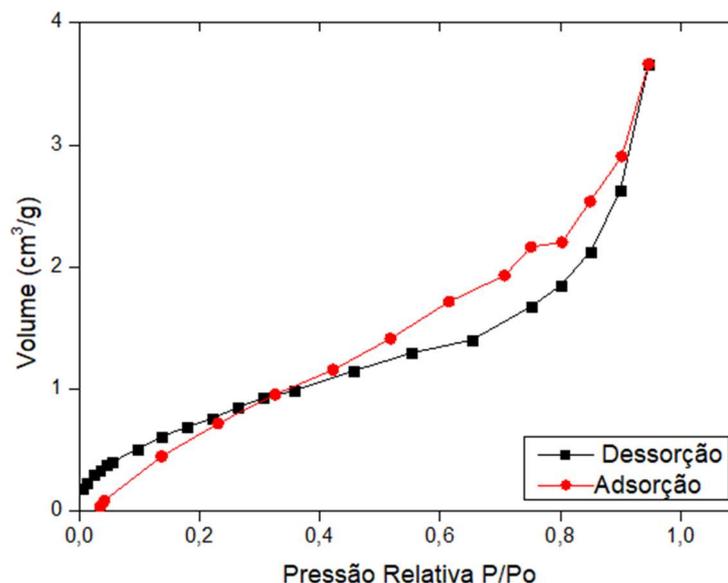
Figura 6: Estrutura da amostra de digestato por difração de raios-X (DRX).



Fonte: Elaborado pelo autor Friedrich, 2022.

O difratograma não apresentou pico agudo, o que revela que o digestato tem baixa cristalinidade. Os picos em 2θ igual a 25, 34, 36 42, são referentes ao Cr₂O₃ presente nas aparas do couro devido ao processo de curtimento.

Por fim, mediante a construção de uma isoterma de adsorção-dessorção com gás Nitrogênio a 77 K (Figura 7), obteve-se uma área superficial do digestato de $3,078\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, volume de poros de $0,008\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ e raio do poro de $0,6109\text{ nm}$.

Figura 7: Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ do digestato.

Fonte: Elaborado pelo autor Friedrich, 2022.

A área superficial do digestato foi menor em comparação aos materiais normalmente utilizados para a adsorção, como o carvão ativado, com área superficial de 500 a 1200 m².g⁻¹ (Perez, 2019). No entanto, quando comparado a materiais alternativos, verifica-se maior similaridade de área superficial. Surra et al. (2019) utilizou como adsorvente resíduo de milho impregnado de líquido de digestão anaeróbia (digestato), previamente ativado por um processo de carbonização sob atmosfera de N₂, e obteve valores de área superficial de 8,0 m².g⁻¹. Para o adsorvente em estudo neste trabalho, os valores de área superficial encontrados podem ser justificados devido a matéria prima que deu origem ao digestato, já que os farelos de couro curtidos com cromo naturalmente não possuem uma grande área superficial (GUTTERRES; OSÓRIO, 2004). Além disso o digestato não passou por nenhum tipo de tratamento ou ativação para aumento de área superficial.

Segundo a IUPAC (INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY, 2014) com esse valor de raio de poro o adsorvente empregado se enquadra na faixa de diâmetro de materiais microporosos (d<2 nm). A isoterma pode ser classificada como do

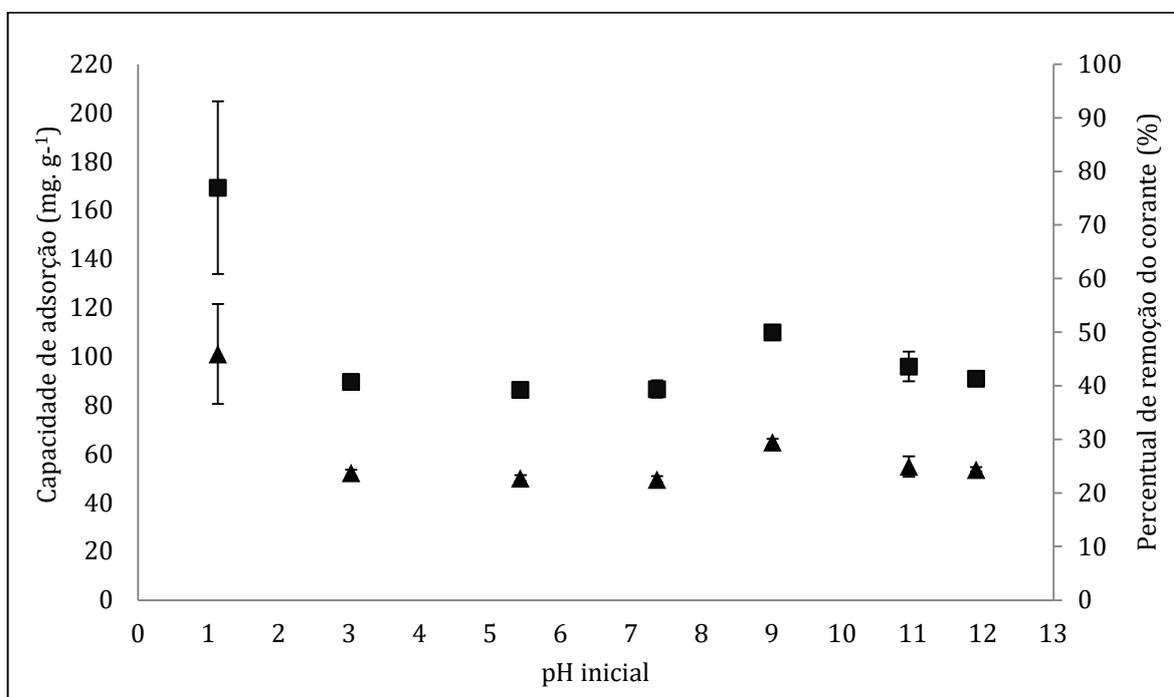
tipo I, característica de materiais com microporos e histerese do tipo H3 que não exhibe adsorção limitante a P/P_0 alto (SING et al., 1985).

4.2 Ensaios de Adsorção

4.2.1 Determinação do pH ideal

O pH da solução aquosa afeta as características da superfície do adsorvente e as propriedades químicas do corante, sendo um critério importante na adsorção de corantes (NGULUBE et al., 2017). A Figura 8 apresenta os resultados de capacidade de adsorção e percentual de remoção para o corante Vermelho Ácido 357 pelo digestato como adsorvente.

Figura 8. Influência do pH na Adsorção do corante Vermelho 357 na concentração de 500 mg. L^{-1} , tempo de contato de 4 h e com $1,33 \text{ mg adsorvente. mL}^{-1}$ solução corante. (-▲-) Percentual de remoção do corante, (-■-) Capacidade de adsorção.



Fonte: Elaborado pelo autor Friedrich, 2022.

Nos dados apresentados na Figura 8, a capacidade de adsorção e o percentual de remoção tiveram diferença significativa apenas em pH próximo a 1, isto é, em condições extremamente ácidas. Nessa condição atingiu-se valores de remoção média de 45 % e capacidade de adsorção de 150 mg. g⁻¹.

Esse comportamento corrobora com Piccin (2013) que descreve que a carga do adsorvente geralmente se torna negativa em pH mais alto, enquanto em baixo pH a carga da superfície fica positiva, logo, em soluções ácidas a superfície do adsorvente fica protonada, atraindo os corantes aniônicos, como é o caso do corante Vermelho Ácido 357.

Nos demais valores de pH, a adsorção do corante não teve influência significativa comparativamente entre os pH, obtendo-se valores de aproximadamente 25 % de remoção e capacidade de adsorção de 100 mg. g⁻¹.

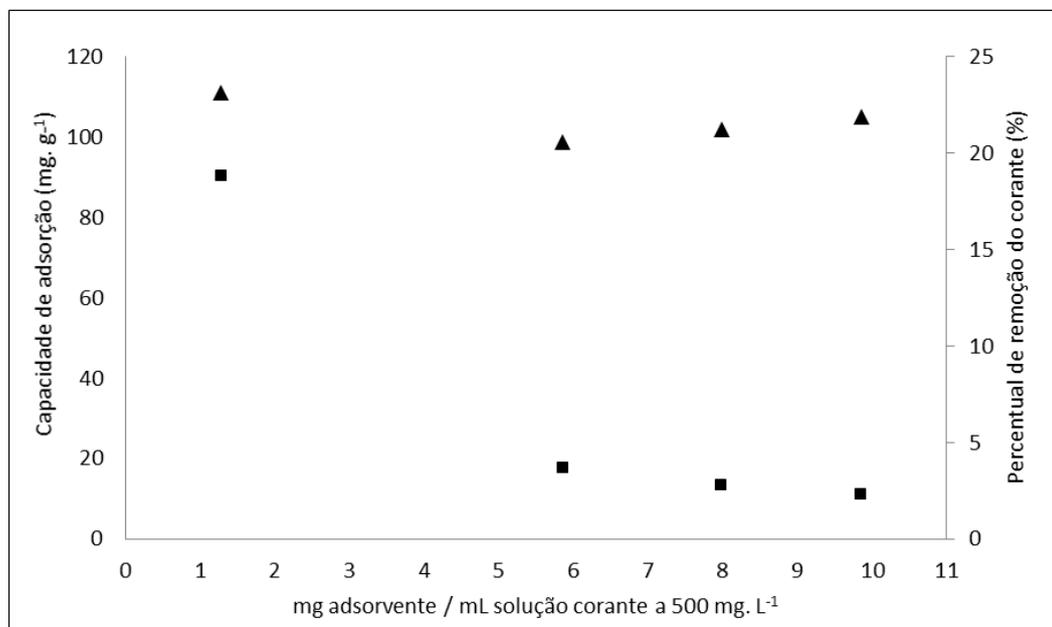
Para confirmação se os valores apresentavam diferenças significativas entre si, foi realizado o teste de Tukey de comparação de média. Como resultado, obteve-se que somente o primeiro valor de pH apresentava valor diferente significativamente em relação aos demais. Dessa forma, considerando que o ajuste a valores de pH próximo a 1 não seriam viáveis, para os estudos seguintes foi optado por utilizar a solução de corante em seu pH original. Sem nenhum ajuste, o valor de pH da solução de corante é de aproximadamente 6,3, levemente ácido.

4.2.2 Determinação da dosagem de adsorvente

Para descobrir a melhor quantidade de adsorvente, isto é, a quantidade otimizada que garanta uma boa porcentagem de remoção do corante, foi realizado o estudo da dosagem de adsorvente. Intuitivamente e de forma geral, uma maior quantidade de adsorvente aumenta o percentual de remoção, já que aumentam os números de sítios ativos disponíveis. Esse aumento, no entanto, tende a atingir um limite a partir do qual deve se avaliar a viabilidade de maior oferta de adsorvente, levando em consideração uma possível redução da capacidade de adsorção, limitada pela quantidade de corante a ser

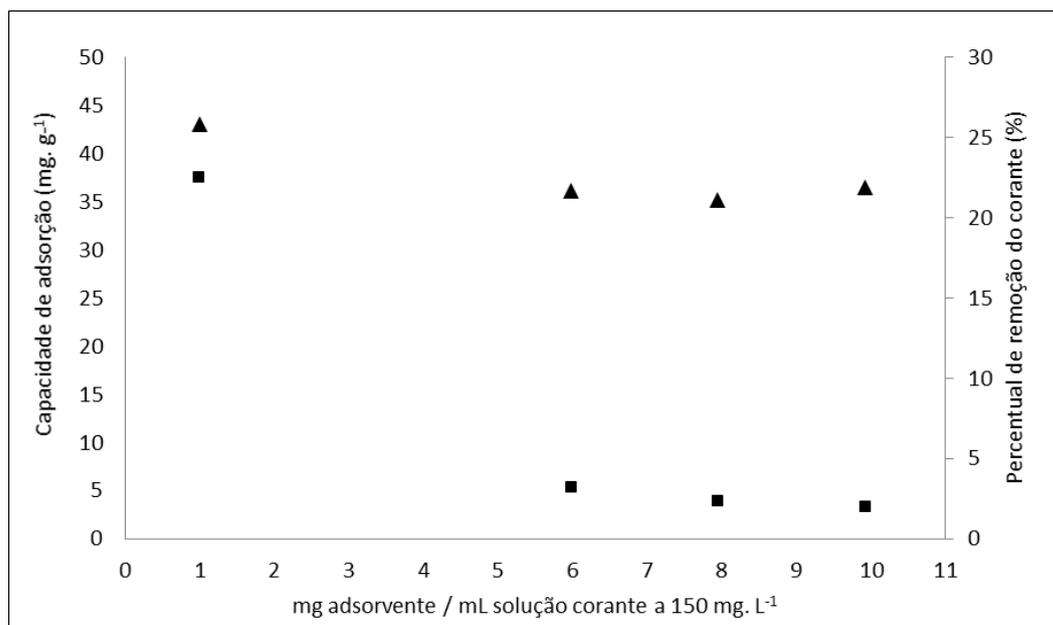
adsorvida por massa de adsorvente. As Figuras 9 e 10 apresentam os resultados obtidos no estudo da dosagem do adsorvente.

Figura 9. Influência da dosagem de adsorvente na Adsorção do corante Vermelho 357 na concentração de 500 mg. L^{-1} , sem ajuste de pH e tempo de contato de 4 h. (-▲-) Percentual de remoção do corante, (-■-) Capacidade de adsorção.



Fonte: Elaborado pelo autor Friedrich, 2022.

Figura 10. Influência da dosagem de adsorvente na Adsorção do corante Vermelho 357 na concentração de 150 mg. L^{-1} , sem ajuste de pH e tempo de contato de 4 h. (-▲-) Percentual de remoção do corante, (-■-) Capacidade de adsorção.



Fonte:

Elaborado pelo autor Friedrich, 2022.

Através das figuras 9 e 10 observa-se, vê-se que os percentuais de remoção apresentaram pequena variação, independentemente da quantidade de adsorvente e da concentração inicial da solução de corante. Os percentuais de remoção ficaram em torno de 20-25 %. Dessa forma, a capacidade de adsorção atingiu valores superiores para a concentração inicial de solução de corante de 500 mg. L⁻¹, tendo como valor máximo 90 mg.g⁻¹ em relação aos 38 mg.g⁻¹ atingidos com a solução inicial de corante de 150 mg. L⁻¹. Valores superiores de concentração de corante na fase sólida ocorreram devido ao maior número de moléculas de corante disponíveis para adsorção na solução de 500 mg. L⁻¹ do que na solução de 150 mg. L⁻¹.

Embora os resultados referentes aos percentuais de remoção serem similares para as diferentes quantidades de adsorvente, nos próximos experimentos foram utilizados a relação de 6 mg de adsorvente por mL⁻¹ de solução de corante, visando minimizar os erros experimentais acarretados pela escala.

YAO et al. (2020) utilizando uma solução de 50 mg.L⁻¹ de corante, eles avaliaram diferentes corantes da indústria têxtil, usando digestato da biodigestão de resíduos sólidos urbanos. Nesse estudo foi obtida uma capacidade de adsorção, similar aos valores do presente trabalho, para o corante Vermelho Ácido 66, 17,03 mg. g⁻¹. Dos corantes avaliados o único que apresentou capacidade de adsorção superior foi o corante Azul de metileno (105,59 mg. g⁻¹).

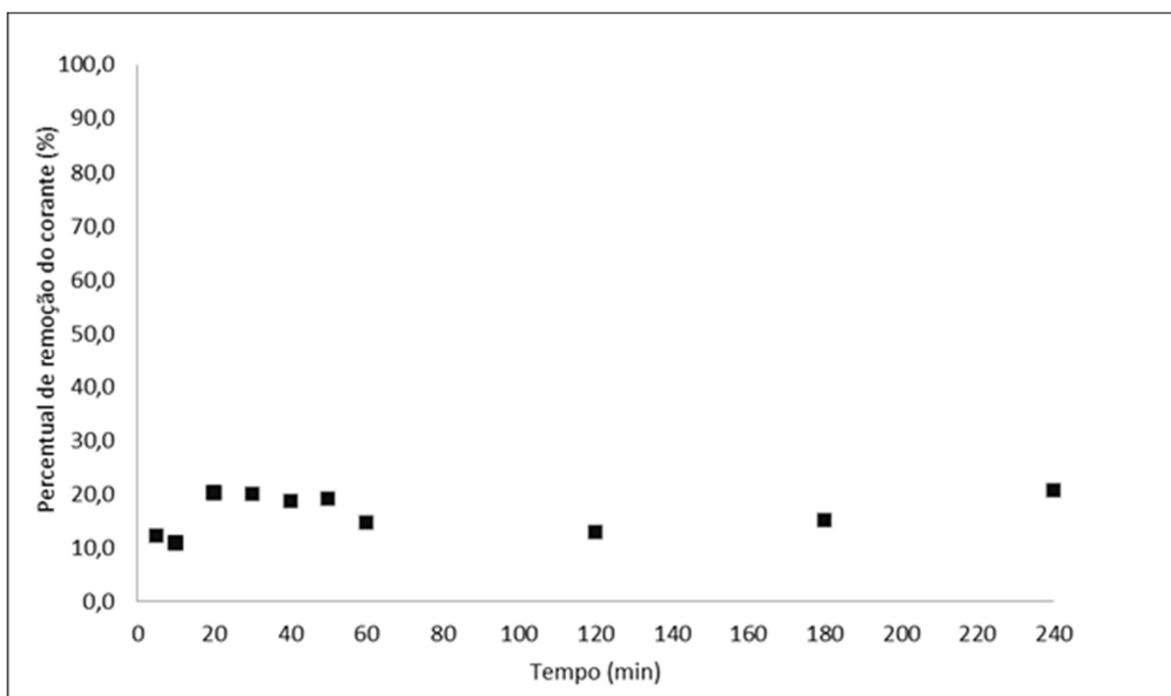
Apesar de ser uma remoção relativamente baixa, deve-se notar que o adsorvente utilizado é um resíduo obtido do processamento (digestão anaeróbica) de um resíduo (farelo de couro). A utilização do digestato como adsorvente pode auxiliar no aproveitamento completo dos resíduos de couro, fechando o ciclo de vida do material e auxiliando no tratamento dos efluentes da indústria de curtumes.

4.2.3 Determinação do tempo de contato

De forma geral, a remoção de corante é tanto maior quanto maior o tempo de contato. Isso é válido até atingir o equilíbrio de adsorção, a partir daí a taxa de remoção de corante não sofre mais alterações, pois os sítios disponíveis na superfície do adsorvente estão ocupados. Nesse momento, a taxa de adsorção e dessorção de corante entram em equilíbrio dinâmico.

O comportamento observado nos ensaios realizados para avaliar a cinética da adsorção com o adsorvente são observados na Figura 11.

Figura 11. Ensaios de avaliação da cinética de adsorção do corante Vermelho 357 na concentração de 150 mg. L⁻¹, sem ajuste de pH e com 6 mg adsorvente. mL⁻¹ solução corante. (-■-) Percentual de remoção do corante.



Fonte: Elaborado pelo autor Friedrich, 2022.

Examinando o gráfico constata-se que para tempos superiores de 20 min a eficiência da adsorção foi praticamente a mesma. Não se observou um perfil constante a partir desse tempo tendo em vista erros de reprodutibilidade, consideráveis já que os

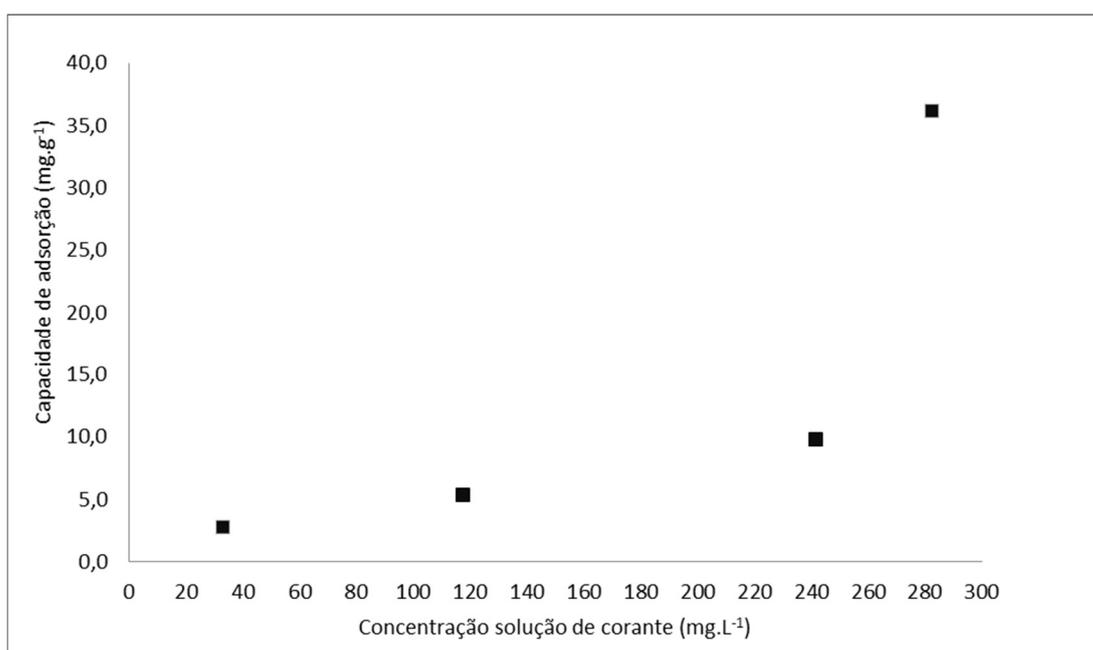
percentuais de remoção e capacidade de adsorção foram pequenos, 10 a 20 % e de 3 a 5 mg. g⁻¹ respectivamente.

4.2.4 Determinação da isoterma de adsorção

Para a determinação da isoterma foi verificada a influência da concentração inicial de corante na concentração de corante na fase sólida, isto é, na capacidade de adsorção. Os resultados obtidos são observados na Figura 12. Nesse estudo foi observado que a remoção de corante é maior em concentrações iniciais de corante maiores, já que a força motriz para a transferência de massa também é maior nesses casos.

Esses dados indicam que não ocorreu uma saturação da superfície do adsorvente, já que não foi observado um platô no perfil da curva. Dessa forma, não foi possível analisar qual modelo de isoterma descreve melhor o comportamento dos dados obtidos, pois seria necessário prosseguir os ensaios para maiores concentrações.

Figura 12. Ensaios de avaliação da isoterma de reação para a adsorção do corante Vermelho 357 sem ajuste de pH, tempo de contato de 4 h e com 6 mg adsorvente. mL⁻¹ solução corante. (-■-) Percentual de remoção do corante.



Fonte: Elaborado pelo autor Friedrich, 2022.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

A partir das condições testadas, o adsorvente alternativo utilizado, resíduo da produção anaeróbia de biogás, mostrou-se promissor para remoção do corante Vermelho Ácido 357. Além disso, vale destacar que a utilização do digestato é conveniente e completa o ciclo do uso de resíduos dentro da própria indústria coureira.

A maior remoção do corante e a maior relação da quantidade adsorvida do corante por quantidade de adsorvente ocorreu em pH próximo a 1. No entanto, este pH dificulta a reprodução do processo de adsorção em escalas maiores. Em pH próximo a neutralidade, optado na grande parte dos experimentos, observou-se que tempos inferiores a 20 minutos são suficientes para atingir o equilíbrio da adsorção e valores de remoção de cerca de 20 a 25 % são obtidos, conforme a concentração inicial de corante e quantidade de adsorvente utilizada.

Para as condições experimentais testadas, foi necessário fazer a diluição das amostras para as leituras em espectrofotômetro. Em trabalhos futuros sugere-se testar a adsorção em escalas maiores para reduzir o erro associado ou realizar maior número de repetições para obter valores médios mais representativos, considerando também a possível heterogeneidade das amostras de digestato. Em trabalhos futuros é válido realizar uma melhor caracterização e classificação granulométrica do digestato, garantindo nesse sentido uma melhor reprodutibilidade dos ensaios.

Por fim, é necessário avaliar maiores valores de concentração inicial do corante visando obter a isoterma de reação, e realizar tratamentos químicos, físicos ou combinados visando aumentar a área superficial do digestato.

6 Referências

ABDOLALI, A. et al. Bioresource Technology Development and evaluation of a new multi-metal binding biosorbent. *Bioresource Technology*, [s. l.], v. 160, p. 98–106, 2014.

ABQTIC. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS QUÍMICOS E TÉCNICOS DA INDÚSTRIA DO COURO. Guia do Couro. 2018.

AGUSTINI, C. B. Co-digestão anaeróbia de resíduos sólidos de curtumes. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018.

AGUSTINI, B. C. et al. Evaluating co-substrates to supplement biogas production from tannery solid waste treatment – cattle hair, microalgae biomass, and silicone. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, v. 12, n. 6, p. 1095-1102, 2018.

BAFANA, A.; DEVI, S. S.; CHAKRABARTI, T. Azo dyes: Past, present and the future. *Environmental Reviews*, v. 19, n. 1, p. 350–370, 2011.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.

BOOK, G. "Compendium of chemical terminology." *International Union of Pure and Applied Chemistry* 528 (2014).

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

GOMES, C. S. Otimização da operação de adsorção no tratamento de efluentes de tingimento de couro. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.

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

GUTTERRES, M. Acabamento Molhado a Acabamento Final do Couro. In: *Tecnologia do couro para a Engenharia Química*. [s.l.] Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente - LACOURO, 2020. p. 1–101.

GUTTERRES, M., & OSÓRIO, T. D. S. Métodos analíticos especiais aplicados ao couro. In XVI FLAQTIC Congress. 2004

HANSEN, É.; DE AQUIM, P. M.; GUTTERRES, M. Environmental assessment of water, chemicals and effluents in leather post-tanning process: A review. *Environmental Impact Assessment Review*, v. 89, p. 106597, jul. 2021.

HE, Z., QU, L., WANG, Z., QIAN, J., Yi, S. Effects of zinc chloride–silicone oil treatment on wood dimensional stability, chemical components, thermal decomposition and its mechanism. *Scientific reports*, 9(1), 1-7., 2019.

IBGE – Instituto Brasileiro De Geografia E Estatística. Rebanho de Bovinos (Bois e Vacas), 2021. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/bovinos/br>>. Acesso em: 20 de setembro de 2022.

IBGE – Instituto Brasileiro De Geografia E Estatística. Pesquisa Trimestral do Couro, 2021. Disponível em: < <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/21122-primeiros-resultados-1couro.html?=&t=resultado>>. Acesso em: 20 de setembro de 2022.

LU, J.; XU, S. Post-treatment of food waste digestate towards land application: A review. *Journal of Cleaner Production*, v. 303, n. 127033, 2021.

MAINA, P.; OLLENGO, M. A.; NTHIGA, E. W. Trends in leather processing: A Review. *International Journal of Scientific and Research Publications (IJSRP)*, v. 9, n. 12, p. p9626, 2019.

MENEZES, M. G. Degradação do corante Vermelho Ácido 357 por ozonização. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2021.

MULLAI, P., et al. Aerobic treatment of effluents from textile industry. Em: LEE, D.J., et al. (Eds). *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Biological Treatment of Industrial Effluents*. [s. l.]. p. 3 – 34, 2017.

NGULUBE, Tholiso et al. An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals : A state-of-art review. *Journal of Environmental Management*, [s. l.], v. 191, p. 35–57, 2017.

ORTIZ-MONSALVE, S. Estudos de descoloração de corantes para couro pelo isolado nativo *Trametes villosa* SC10. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.

ORTIZ-MONSALVE, S. Micorremediação de efluentes de tingimento de couro usando cepas de fungos nativos. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2019.

PEREZ CLARA, Jesus Manuel. Desenvolvimento e avaliação de um sistema de filtragem pressurizado para efluente doméstico tratado. 2019, 77 f., il. Dissertação (Mestrado em Agronomia)—Universidade de Brasília, Brasília, 2019.

PICCIN, J. S. Resíduo Sólido Da Indústria Coureira Como Adsorvente Alternativo De Corantes. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

PICCIN, J. S. et al. Color removal from real leather dyeing effluent using tannery waste as an adsorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, n. 1, p. 1061–1067, 1 mar. 2016.

PINHEIRO, N. S. C. Estudo e aplicação de diferentes farelos de rebaixamento como adsorventes de baixo custo para corantes da indústria coureira. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2021.

PUCHANA-ROSETO, M. J. et. Al. Microwave-assisted activated carbon obtained from the sludge of tannery-treatment effluent plant for removal of leather dyes. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, [s. l.], v. 504, p. 105–115, 2016.

PÜNTENER, A. Leather dyes. Em: FREEMAN, H.S.; PETERS, A.T. (Eds.). *Colourants for Non-Textile Applications* [s. 11]. First Edition. Amsterdam: Elsevier Science. p. 478–484, 2000.

RODRIGUES. A. J., Raios x: difração e espectroscopia, Série Apontamentos, Editora Ufscar, 2005

SECEX. Secretaria de Comércio Exterior. Exportações Brasileiras de Couros e Peles, disponível em <http://www.cicb.org.br/cicb/dados-do-setor>, Acessado em setembro de 2022.

SETHIL KUMAR, P. et al. A critical review on recent developments in the low-cost adsorption of dyes from wastewater. *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, v. 172, p. 395–416, 2019.

SHEN, L., QIU, W., LIU, B., & GUO, Q. 2014. Stable superhydrophobic surface based on silicone combustion product. *RSC advances*, 4(99), 56259-56262, 2014.

SIMIONI, T. Digestão anaeróbia de resíduos sólidos da indústria coureira, co-digestão com resíduos agrícolas e utilização de digestato em cultivo agrícola. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2021.

SIMIONI, T., AGUSTINI, C. B., DETTMER, A., & GUTTERRES, M. (2022). Enhancement of biogas production by anaerobic co-digestion of leather waste with raw and pretreated wheat straw. *Energy*, 253, 124051.

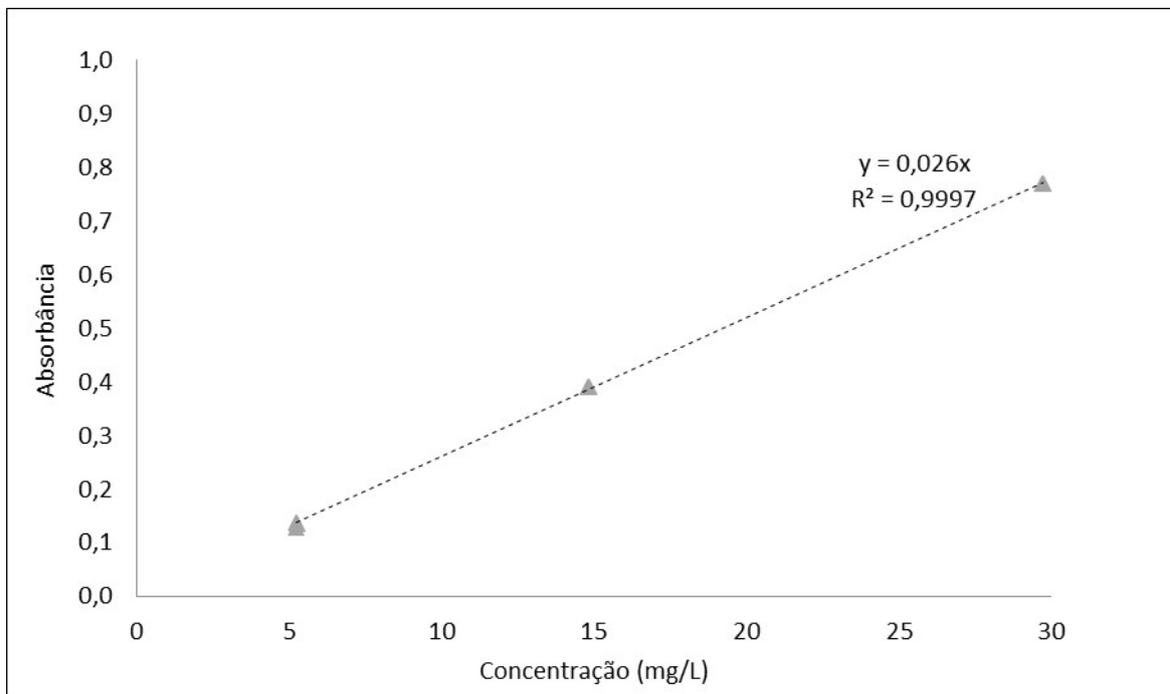
SING, K. S.W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure and Applied Chemistry*, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

STAN, Manuela et al. Removal of antibiotics from aqueous solutions by green synthesized magnetite nanoparticles with selected agro-waste extracts. *Process Safety and Environmental Protection*, [s. l.], v. 107, p. 357–372, 2017.

SURRA, E. et al. New adsorbents from maize cob wastes and anaerobic digestate for H₂S removal from biogas. *Waste Management*, v. 94, n.1, p. 136-145, jul. 2019.

YAO, S. et al. Study of the Digestate as an Innovative and Low-Cost Adsorbent for the Removal of Dyes in Wastewater. *Processes*, v. 8, n. 7, p. 852, 16 jul. 2020.

ZANETTI, J. T. Ozonização de taninos vegetais, corantes azo e efluente de acabamento molhado de couro. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2021.

APÊNDICE A – Curva de calibração do Corante Vermelho Ácido 357.**Figura 1 – Curva de calibração do Corante Vermelho Ácido 357**

APÊNDICE B – Dados dos ensaios para análise da influência do pH

A tabela abaixo exhibe os valores de pH desejado e ajustado para as amostras, concentrações do corante no meio após decorrido o tempo dos experimentos, o percentual de remoção obtido e a capacidade de adsorção do corante Vermelho Ácido 357 pelo adsorvente utilizado em mg. g⁻¹.

Os índices .1 e .2 indicam que os dados foram coletados em duplicata e correspondem aos mesmos valores teste.

Tabela 1 – Ensaios pH.

Amostra	pH desejado	pH ajustado	DO	Concentração final (mg. L⁻¹)	% Remoção	Capacidade adsorção (mg.g⁻¹)
1.1	1,0	1,14	0,407	317,017	36,597	133,915
1.2	1,0	1,13	0,287	223,577	55,285	204,795
3.1	3,0	3,02	0,5	384,142	23,172	89,141
3.2	3,0	3,03	0,499	378,301	24,340	90,182
5.1	5,0	5,3	0,5	383,365	23,327	87,492
5.2	5,0	5,56	0,513	389,123	22,175	85,306
7.1	7,0	7,67	0,502	390,411	21,918	83,251
7.2	7,0	7,07	0,496	384,252	23,150	90,225
9.1	9,0	9,08	0,458	349,228	30,154	111,717
9.2	9,0	8,94	0,46	355,509	28,898	108,408
11.1	11,0	11,12	0,474	365,638	26,872	102,081
11.2	11,0	10,77	0,5	384,727	23,055	89,860
13.1	13,0	11,9	0,49	376,014	24,797	91,865
13.2	13,0	11,9	0,489	380,022	23,996	90,017

APÊNDICE C – Dados dos ensaios para análise da influência da dosagem de adsorvente

As tabelas abaixo exibem os valores de relação massa de adsorvente por volume de solução de corante desejada e medida para as amostras, concentrações do corante no meio após decorrido o tempo dos experimentos, o percentual de remoção obtido e a capacidade de adsorção do corante Vermelho Ácido 357 pelo adsorvente utilizado em mg. g^{-1} .

Tabela 1 – Ensaios de dosagem de adsorvente com solução de corante a 150 mg. L^{-1} .

Amostra	mg. mL^{-1} desejada	mg. mL^{-1} medida	DO	Concentração final (mg. L^{-1})	% Remoção	Capacidade adsorção (mg.g^{-1})
1	1,0	1,00	0,48	111,213	25,858	37,537
2	6,0	5,98	0,512	117,476	21,683	5,349
3	8,0	7,95	0,507	118,304	21,131	3,922
4	10,0	9,92	0,508	117,153	21,898	3,355

Tabela 2 – Ensaios de dosagem de adsorvente com solução de corante a 500 mg. L^{-1} .

Amostra	mg. mL^{-1} desejada	mg. mL^{-1} medida	DO	Concentração final (mg. L^{-1})	% Remoção	Capacidade adsorção (mg.g^{-1})
1	1,0	1,28	0,496	384,252	23,150	90,225
2	6,0	5,86	0,526	397,028	20,594	17,573
3	8,0	7,99	0,53	393,965	21,207	13,278
4	10,0	9,86	0,519	390,677	21,865	11,089

APÊNDICE D – Dados dos ensaios para análise da influência do tempo de contato

As tabelas abaixo exibem os valores de concentrações do corante no meio após decorrido o tempo dos experimentos, o percentual de remoção obtido e a capacidade de adsorção do corante Vermelho Ácido 357 pelo adsorvente utilizado em mg. g⁻¹ para os diversos tempos analisados.

Tabela 1 – Ensaios de avaliação do tempo de contato.

Amostra	Tempo	DO	Concentração final (mg. L⁻¹)	% Remoção	Capacidade adsorção (mg.g⁻¹)
1	5	0,563	131,7115	12,192	3,025
2	10	0,58	133,5191	10,987	2,703
3	20	0,506	119,6503	20,233	5,081
4	30	0,506	120,0762	19,949	4,895
5	40	0,533	121,8107	18,793	4,690
6	50	0,525	121,4142	19,057	4,689
7	60	0,552	128,0723	14,618	3,576
8	120	0,574	130,6856	12,876	3,147
9	180	0,545	127,3318	15,112	3,667
10	240	0,512	117,4760	21,683	5,349

APÊNDICE E – Dados dos ensaios para determinação da isoterma de reação

As tabelas abaixo exibem os valores de concentrações do corante no meio após decorrido o tempo dos experimentos, a capacidade de adsorção do corante Vermelho Ácido 357 pelo adsorvente utilizado em mg. g⁻¹ para as diversas concentrações iniciais da solução de corante.

Tabela 1 – Ensaios utilizando diferentes concentrações iniciais de corante.

Amostra	mg. mL⁻¹ corante	DO	Concentração final (mg. L⁻¹)	Capacidade adsorção (mg.g⁻¹)
1	50	0,171	33,002	2,801
2	150	0,512	117,476	5,349
3	300	0,624	241,578	9,803
4	500	0,454	282,606	36,126