



IX Oktoberfórum – PPGEQ

19, 20 e 21 de outubro de 2010

UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DO COURO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES PELA TÉCNICA DE ADSORÇÃO

Jeferson Steffanello Piccin, Mariliz Gutterres

Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente
Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,
E-MAIL: jspiccin@yahoo.com.br

Resumo: Neste trabalho foram estudado o processo de produção de carvão ativado a partir de resíduos de couro wet-blue, através de ativação química e física e o seu uso na adsorção de surfactantes e corantes, comparando com a capacidade de adsorção do carvão ativado comercial e do resíduo de couro wet-blue. Para o estudo das variáveis do processo de produção do carvão ativado foi utilizado um planejamento experimental Plackett-Burmann, sendo considerado como variáveis de resposta o rendimento e o número de iodo. Verificou-se que a temperatura de ativação, tempo de pirólise, massa de ativante e temperatura de pirólise, respectivamente nesta ordem, foram as variáveis mais significativas. Porém, ao verificar a área superficial de alguns experimentos através do método de BET, verificou-se que os resultados do número de iodo foram divergentes devido a reações químicas secundárias. Desta forma, o carvão produzido apresentou baixa área superficial e limitada capacidade de adsorção. Já os resíduos de couro wet-blue apresentaram capacidade de adsorção de surfactantes e corantes maiores que o carvão produzido, porém menores que o carvão ativado comercial.

Palavras-chave: carvão ativado; corantes; curtumes; surfactantes

1. Introdução

A transformação de pele em couro requer varias operações químicas e mecânicas, gerando resíduos líquidos e sólidos. Os efluentes oriundos dos curtumes são tratados em estações que, normalmente, compreendem as fases de tratamento mecânico, físico-químico e biológico, além do tratamento do lodo gerado (GUTTERRES *et al.*, 2008). Já os resíduos sólidos, devido à presença de compostos nocivos ao meio ambiente, como o cromo, devem ser depositados em aterros industriais de resíduos perigosos.

Estudos têm sido realizados a fim de aproveitar estes resíduos para a produção de subprodutos. Como exemplos disto podem ser citados a produção de couro regenerado, isolantes térmicos, composições elastoméricas, recuperação do cromo e da proteína, produção de fertilizantes e produção de energia através da incineração (GODINHO *et al.*, 2007; DETTMER *et al.*, 2010_{a,b}; KANTARLI & YANIK, 2010, GUTTERRES, 2009).

A adsorção é um dos métodos mais populares utilizados no tratamento de efluentes contaminados com metais pesados, moléculas aromáticas e corantes, sendo que ela ocorre, pois as forças de atração da superfície de uma molécula não se encontram balanceadas, e por isso possuem uma energia livre superficial e certa desordem do sistema. Isso faz com que as moléculas em solução sejam adsorvidas na fase sólida, perdendo graus de liberdade e, portanto, provocando uma diminuição da entropia (ARDIZZONE *et al.*, 1993; CRINI 2005; BALCI, 2004; DELLA ROCCA *et al.*, 2007).

O carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados devido a sua elevada área superficial. Por ser a forma grafitada do carbono, materiais que apresentam este em sua composição podem ser utilizados para a sua produção, como por exemplo, cascas de côco, carvão mineral, madeiras, ossos de animais e resíduos agroindustriais (BAÇAOUÍ *et al.*, 1998; CAO *et al.*, 2006; GONÇALVES *et al.*; 2006; GRATUITO *et al.*, 2008; KALDERIS *et al.*, 2008; AL-QODAH & SHAWABKAH, 2009). Recentemente, estudos vêm demonstrando a possibilidade da utilização dos resíduos da indústria coureira para a produção de carvão ativado (YILMAZ *et al.*, 2007; OLIVEIRA *et al.*, 2008; ; KANTARLI & YANIK, 2010).

Além do carvão ativado, inúmeros outros compostos têm sido estudados como adsorventes. Dentre eles podemos citar: serragem de madeira, resíduos agroindustriais, minerais, quitina e quitosana, cinzas e resíduos da indústria coureira (GARG *et al.*, 2003; SUMATHI *et al.*, 2005; ZHENG *et al.*, 2008; ARFAOUI *et al.*, 2005; PICCIN *et al.*, 2009; MANE *et al.*, 2007; ZHANG & SHI, 2004; SARAVANABHAVAN *et al.*, 2007; FATHIMA *et al.*, 2009).

Os conhecimentos relativos à adsorção/difusão de compostos químicos no couro, assim como as modificações químicas na pele capazes de aumentar a capacidade de adsorção, são importantes não só para o aspecto relativo à adsorção, mas também para a tecnologia da produção de couro visto que os parâmetros relacionados ao transporte de massa no interior do substrato são pouco explorados/disponíveis na literatura.



IX Oktoberfórum – PPGEQ

19, 20 e 21 de outubro de 2010

Desta forma, este trabalho tem por objetivo o estudo do processo de produção de carvão ativado a partir de resíduos da indústria coureira, verificando a possibilidade do uso destes em processos de adsorção de corantes e surfactantes e, comparando com a capacidade de adsorção do carvão ativado comercial e dos resíduos de couro diretamente.

2. Material e Métodos

2.1. Caracterização da matéria-prima

Resíduos de couro provenientes da operação de rebaixamento de couro curtido ao cromo foram obtidos de um curtume localizado na cidade de Portão-RS e, caracterizados quanto à umidade (ASTM D3790-79), teor de cinzas (ASTM D2617-06) e carbono total (Shimadzu, SSM-5000A). Estes resíduos foram secos a 105°C por 48h e armazenados para posterior utilização. Determinação da curva termogravimétrica (TA Instruments, SDT Q 600) foi realizada a fim de verificar a temperatura adequada de pirólise.

2.2. Produção do carvão ativado

2.2.1. Equipamento

A produção de carvão ativado a partir de resíduos de couro *wet-blue* foi realizada em um reator de alumina com diâmetro interno de 50 mm e altura de 100 mm, aquecido em um forno cilíndrico vertical. A temperatura do forno foi controlada por um termopar (tipo K), localizado entre a parede do forno e o reator. A atmosfera do sistema foi mantida inerte por um fluxo de 0,4 L min⁻¹ de nitrogênio (White Martins, >99,9%) através do leito de material.

2.2.2. Testes iniciais de produção de carvão ativado

Nos testes iniciais foram produzidos carvões ativados de duas diferentes maneiras: i) ativação física com vapor d'água (C.A._{H2O}) e; ii) ativação química com KOH (C.A._{KOH}).

Nos três casos o resíduo (30g) foi previamente pirolizado a 450°C por 30 min sendo aquecido até esta temperatura a uma taxa de 10°C min⁻¹. Para a obtenção de carvão ativado com vapor de água, após a pirólise o material foi aquecido diretamente a 600°C (10°C min⁻¹, e mesmas condições atmosféricas). Então, o fluxo de N₂ foi substituído rapidamente por vapor de água, bombeado através de uma bomba peristáltica, a uma vazão de 5 mL min⁻¹ (TSENG *et al.*, 2003). Após os 30 min, substituiu-se o vapor pelo N₂ até o resfriamento a 150°C.

Já para a produção de carvão ativado quimicamente com KOH, após a pirólise o forno foi resfriado a 150°C em atmosfera inerte e então o material foi impregnado com KOH, numa relação de 1:1 (partes de KOH por partes de carvão pirolizado), e água, numa relação de 5:1 (partes de água por partes de carvão pirolizado), à temperatura ambiente (25±2 °C), por 24 h (SMITH *et al.*, 2009). O material foi então seco e ativado, em atmosfera inerte com N₂ a uma vazão de 0,4 L min⁻¹, a 600 °C (10°C min⁻¹), por

30 min. Após a ativação, o material foi resfriado a 150°C em atmosfera inerte. Para a retirada do excesso de KOH, o material foi lavado com água destilada (5:1 partes de água por partes de carvão pirolizado), por cinco vezes, filtrado a vácuo e seco a 105°C por 24h.

O carvão ativado produzido foi desmineralizado através de uma lavagem com 300 mL de uma solução 10% em volume de HCl, a 105±5°C por 2 h. Após isso, o material foi lavado com 300 mL de água por cinco vezes, filtrado a vácuo e então seco a 105°C (Yilmaz *et al.*, 2007; Duman *et al.*, 2009; Kantarli e Yanik, 2010).

2.2.3. Ativação física com vapor de água: análise das variáveis do processo

Foi utilizado um planejamento fatorial Plackett-Burman para estudar os efeitos principais de sete fatores sobre o processo de produção de carvão ativado: temperatura de pirólise (T_p, °C), taxa de aquecimento de pirólise (r_p, °C min⁻¹), tempo de pirólise (t_p, min), taxa de aquecimento de ativação (r_a, °C min⁻¹), a temperatura ativação (T_a, °C), a quantidade de vapor de água utilizada na ativação em relação às matérias-primas (M, g de água por gramas de resíduos de couro) e tempo de ativação (t_a, min). Os experimentos foram conduzidos conforme o descrito no item anterior, para a produção de carvão ativado fisicamente com vapor de água. Os níveis de variação das variáveis estudadas na forma codificada estão apresentados na **Tabela 1**.

Tabela 1. Níveis reais e codificados do planejamento fatorial Plackett-Burman

Parâmetros (x _i)	Níveis		
	-1	0	+1
T _p (°C)	400	450	500
t _p (min)	10	30	50
r _p (°C min ⁻¹)	5	10	15
M (g _{H2O} g _{couro} ⁻¹)	5,0	7,5	10,0
T _a (°C)	500	600	700
t _a (min)	30	60	90
r _a (°C min ⁻¹)	5	10	15

Os resultados experimentais (função de resposta, y) foram ajustados a uma equação de primeira ordem (Eq. (1)), utilizando níveis codificados (-1 ou +1) das variáveis independentes (x_i).

Os coeficientes do polinômio são representados por b₀ (termo constante) e b₁, b₂,..., b_n são os efeitos linear das variáveis independentes. Os coeficientes dos polinômios foram obtidos através do método de Gauss-Newton. Os efeitos das variáveis do processo foram avaliados através



IX Oktoberfórum – PPGEQ

19, 20 e 21 de outubro de 2010

da análise de variância, a qualidade do modelo de ajuste polinomial foi expressa pelo coeficiente de determinação (R^2), e sua significância estatística foi verificada através do teste t de Student, sendo avaliado como resposta (y_k) o rendimento mássico de carvão produzido e o número de iodo (ASTM D4607, 2006).

Para elucidar os efeitos observados significativos em relação as variáveis respostas foram realizados experimentos extras (Extra 1 a 3) em condições que permitiam comparar o efeito da variável desejada. Além disso, foi determinada a área específica pelo método das isotermas de adsorção de N_2 a 77 K, usando o modelo de isoterma de BET (Quantachrome Instruments, Nova 1000).

2.3. Testes iniciais de adsorção

Os testes iniciais de adsorção foram realizados com soluções aquosas de dois corantes (Luzarol Preto MFK®, Basf e Sellaset Amarelo®, Lanxess) e um surfactante aniônico (Diamoll EPN-BR®, Clariant), a fim de verificar a capacidade de adsorção do carvão ativado produzido e de resíduos de couro curtido ao cromo, comparando com carvão ativado comercial (Vetec). Assim, 50 mL de solução com uma concentração conhecida dos produtos comerciais foram misturadas a 0,2 g de adsorvente, sob agitação de 100 min^{-1} a 25°C , por 30 min em um Shaker (Cientec, CT-712RN). Após isso, a solução foi separada por filtração do adsorvente e analisada via espectrofotometria (Varian, Cary 1-E), comparando com as soluções antes da adsorção.

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização da matéria prima

A **Tabela 2** apresenta os valores da caracterização da matéria prima quanto ao teor de umidade em base úmida (b.u.), cinzas e carbono total, ambos em base seca (b.s.).

Tabela 2. Caracterização dos resíduos de couro *wet-blue*

Parâmetro	Valor
Umidade (% , b.u.)	61,4±1,6
Cinzas (% , b.s.)	9,2±0,1
Carbono total (% , b.s.)	37,1±1,2

média±desvio padrão, n=3

A **Figura 1** apresenta a análise termogravimétrica realizada nos farelos gerados no rebaixamento de couro curtido ao cromo (*wet-blue*) sob com uma vazão de $0,1 \text{ L min}^{-1}$ de ar sintético (a) e nitrogênio (b) e a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Observa-se na **Figura 1** a perda de umidade livre, que ocorre até 100°C . Entre 300 e 400°C verifica-se a liberação de material volátil. Após 400°C ocorre a combustão do couro quando se trabalha sob atmosfera de ar, o que não acontece em atmosfera inerte. Resultados semelhantes foram obtidos por GODINHO *et al.* (2007).

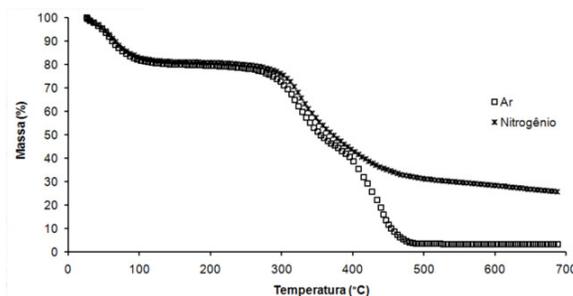


Figura 1. Curva termogravimétrica de resíduos de couro *wet-blue*

3.2. Produção de carvão ativado a partir de resíduos de couro *wet-blue*

Os resultados obtidos nos testes iniciais referentes à caracterização do carvão ativado, em relação ao rendimento mássico e ao número de iodo são apresentados na **Tabela 3**.

Tabela 3. Rendimento e número de iodo do carvão ativado produzido com diferentes ativações

Carvão	(mg g^{-1})	Rend. (%)
C.A. H_2O	398,3	30,6±0,1
C.A. KOH	395,9	17,3±0,4

média±desvio padrão, n=3

Os resultados apresentados na **Tabela 3** demonstram que a ativação do carvão com vapor de água ou KOH não apresentam resultados discrepantes entre si em relação ao número de iodo. Já em relação ao rendimento mássico, é possível observar que a ativação com vapor de água provoca um aumento de aproximadamente 100%. Aliado a isso, o fato do processo com ativação química requerer um número de etapas de lavagem e impregnação maiores, fizeram com que a opção pela utilização do processo de água fosse escolhido para a condução do trabalho. A **Tabela 4** apresenta a matriz do planejamento experimental utilizado para a análise das variáveis do processo de produção de carvão ativado com vapor de água e os respectivos resultados observados para o rendimento e o número de iodo. A **Tabela 5** apresenta os coeficientes de regressão dos parâmetros estudados e as suas respectivas significâncias estatísticas.

Os resultados da **Tabela 5** demonstram que a temperatura de ativação foi fortemente significativa para ambas as respostas ($p < 0,05$). A massa de vapor de água e o tempo de pirólise foram fortemente significativos sobre o rendimento ($p < 0,05$). Por se tratar de um planejamento inicial, os efeitos da rampa de aquecimento e da temperatura de pirólise podem ser considerados importantes em relação ao número de iodo e o rendimento,



IX Oktoberfórum – PPGEQ

19, 20 e 21 de outubro de 2010

respectivamente, por apresentar valores da probabilidade de serem iguais menores que 15% ($p < 0,15$).

Tabela 4. Matriz dos experimentos realizados e as respectivas respostas obtidas

Exp	T _p	t _p	r _p	M	T _a	t _a	r _a	Rend. (%)	(mg g ⁻¹)
1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	14,9	603,1
2	1	1	-1	1	-1	-1	-1	38,2	406,4
3	-1	1	1	-1	1	-1	-1	24,7	51,7
4	1	-1	1	1	-1	1	-1	32,4	562,9
5	1	1	-1	1	1	-1	1	26,6	68,6
6	1	1	1	-1	1	1	-1	13,3	276,5
7	-1	1	1	1	-1	1	1	43,6	451,3
8	-1	-1	1	1	1	-1	1	29,7	246,2
9	-1	-1	-1	1	1	1	-1	20,7	52,1
10	1	-1	-1	-1	1	1	1	14,6	148,9
11	-1	1	-1	-1	-1	1	1	32,6	463,4
12	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	15,2	517,2
13	0	0	0	0	0	0	0	27,6	195,5
14	0	0	0	0	0	0	0	28,3	184,3
15	0	0	0	0	0	0	0	28,4	206,7

Tabela 5. Análise estatística do modelo gerado

Parâmetro	Rendimento (%)			
	Efeito	p	Efeito	p
Média	26,03	<0,001	295,7	<0,001
T _p	-2,22	0,135	23,7	0,417
t _p	4,30	0,014	-34,4	0,251
r _p	0,89	0,519	44,6	0,149
M	6,31	0,002	-22,8	0,435
T _a	-3,96	0,020	-180,0	<0,001
t _a	0,66	0,633	5,2	0,856
r _a	1,46	0,304	9,6	0,738
R ²	0,871		0,874	

Quanto aos efeitos significativos, pode-se observar que, em relação ao rendimento, as temperaturas de pirólise e de ativação apresentaram efeitos negativos sobre a resposta. Isso se deve ao fato de que o aumento da temperatura, mesmo em condições de ausência de oxigênio, leva a uma maior degradação térmica do couro,

como pode ser observado na análise termogravimétrica (**Figura 1**) e na literatura (AZARGOHAR & DALAI, 2005; BETANCUR *et al.*, 2009). Já o tempo de pirólise e a quantidade de vapor de água apresentaram efeitos positivos sobre o rendimento. Este resultado está associado ao fato que o aumento do tempo de pirólise e a presença de uma maior quantidade de ativante provocaram uma volatilização maior de material não carbonáceo. Quando o processo de produção foi realizado com tempos de ativação curtos e baixa quantidade de vapor de água observou-se, durante a desmineralização, que parte da matéria prima não era pirolisada, sendo degradada pelo tratamento ácido e reduzindo o rendimento.

Para melhor entender o comportamento em relação ao rendimento e ao número de iodo foi realizada a determinação da área superficial através das isotermas de adsorção de N₂ a 77 K, usando o modelo de isoterma de BET (Quantachrome Instruments, Nova 1000), em relação às variáveis significativas do planejamento, comparando o nível superior e o nível inferior. Os valores obtidos para a área superficial específica (S_{BET}) de alguns dos experimentos estão apresentados na **Tabela 6**.

Como pode ser verificado, apesar de valores baixos de área superficial, o aumento da temperatura de ativação (T_a) provou um aumento da área superficial de 1,4 para 13,6 m² g⁻¹, como pode ser verificado nos experimentos 7 e extra 1, respectivamente. Já redução da quantidade de ativante (m) provocou um aumento da área superficial de 1,0 para 11,8 m² g⁻¹, como pode ser observado nos experimentos extra 2 e 11, respectivamente. Já o efeito da rampa de aquecimento (r_p) e do tempo de pirólise (t_a) não apresentaram diferenças na área superficial, como pode ser observado pela comparação dos experimentos 7 e extra 2 para a r_p, e 7 e extra 3, para a t_p.

Comparando as Tabelas 4 e 5, pode-se observar que o efeito da temperatura é inverso em relação ao número de iodo e a área superficial. Aliado a isto, é possível verificar na literatura que a relação entre a área superficial e o número de iodo (S_{BET}/I) encontra-se na faixa de 0,44 a 0,93 (MARTIN *et al.*, 2003; TSENG *et al.*, 2003), enquanto que neste trabalho os valores estão na faixa de 0,003 a 0,02. Como pode-se observar os valores do número de iodo observados neste trabalho não apresentaram uma relação com a área superficial conforme é apresentado na literatura. Isso deve-se possivelmente à presença de uma reação química entre o iodo e o carvão que provoca a redução do iodo. Desta forma, o valor do número de iodo aumenta, gerando a discrepância em relação aos dados observados na literatura. Como os testes iniciais foram realizados com base no número de iodo, constatou-se que as condições experimentais utilizadas neste planejamento produziram um carvão com baixa área superficial e, por consequência, baixa qualidade para o uso em processos adsorbtivos.



IX Oktoberfórum – PPGEQ

19, 20 e 21 de outubro de 2010

Tabela 6. Caracterização do carvão ativado quanto à área superficial

Exp.	T _p (°C)	t _p (min)	R _p (°C min ⁻¹)	M (g _{H2O} g _{couro} ⁻¹)	T _a (°C)	t _a (min)	R _a (°C min ⁻¹)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)
7	400	50	15	10	500	90	15	1,4
11	400	50	5	5	500	90	15	11,8
Extra 1	400	50	15	10	700	90	15	13,5
Extra 2	400	50	5	10	500	90	15	1,0
Extra 3	400	10	5	10	500	90	15	3,7

De acordo com YILMAZ *et al.* (2007), carvão ativado produzido a partir de couro e ativado com CO₂ (350 ml min⁻¹), em temperaturas de 450 e 600°C por 6 a 10 h de ativação apresentaram valores da área superficial entre 61,8 a 799,5 m² g⁻¹. Já OLIVEIRA *et al.* (2008), observaram que carvão ativado produzido a partir de couro *wet-blue* e ativados com CO₂ (100 ml min⁻¹) a 850°C, por tempos de 0,5 e 2 h apresentaram área superficial específica entre 556 à 889 m² g⁻¹, sendo que o aumento do tempo de ativação favoreceu a formação de mesoporos. KANTARLI & YANIK (2010) estudaram a produção de carvão ativado a partir de resíduos de couro através de ativação física com CO₂ (350 ml min⁻¹) ou química com ZnCl₂ e H₃PO₄ (0 a 1,5 gramas de ativante por grama de matéria prima), em diferentes temperaturas (450 a 600 °C) e tempos de ativação (2 a 6 h). A área superficial obtida variou entre 262 a 821 m² g⁻¹. Observou-se que para a ativação física, o aumento do tempo de ativação para 3 h e a redução da temperatura de ativação provocaram um aumento na área superficial. Quanto à ativação química, eles observaram que a redução da quantidade de ativante e o aumento da temperatura provocaram um incremento na área superficial, sendo que o ZnCl₂ apresentou resultados superiores ao H₃PO₄.

3.3. Testes iniciais de adsorção

A **Figura 2** apresenta as varreduras espectrofotométricas das soluções de corantes e surfactante utilizadas, antes e após a adsorção com o carvão ativado obtido no experimento 7 (C.A. exp7), com o couro *wet-blue* e com o carvão ativado comercial (C.A. comercial).

Como pode ser observado, os três produtos químicos avaliados nestes testes iniciais, apresentam picos característicos de absorvância na região do UV/Vis em 224, 460 e 447 para o Diamoll EPN-BR®, Luzarol Preto MFK® e Sellaset Amarelo®, respectivamente. Após a

adsorção, verifica-se que a absorvância no pico característico é reduzida, devido à menor quantidade de produto químico em solução. O carvão ativado produzido nas condições experimentais do experimento 7, conforme a **Tabela 4**, resultou na menor redução da absorvância da solução. Já os resíduos de couro *wet-blue*, apresentaram resultados intermediários, em relação ao carvão produzido e o carvão comercial, evidenciando a maior capacidade de adsorção do carvão comercial, seguido do couro *wet-blue* e do carvão produzido. Sabe-se que estes produtos químicos têm caráter aniônico, sendo que a maioria apresenta o grupamento sulfonado (SO₃⁻). Em condições ácidas, os grupamentos amins do colágeno da pele são protonados na forma NH₃⁺. Desta forma, existe a interação química entre o composto químico de caráter aniônico e o grupamento amina do colágeno no caso do couro *wet-blue*. ZHANG & SHI (2004) observaram que as máximas capacidades de adsorção dos corantes Ácido Flavina G e Rosa Direto 12B por resíduos de couro curtidos ao cromo foram de 980,4 mg g⁻¹ e 1369,0 mg g⁻¹, respectivamente. Já para o corante Ácido Azul 113, a capacidade de adsorção de resíduos de couro curtidos ao cromo foi superior a 120 mg g⁻¹. FATHIMA *et al.* (2009) estabilizaram resíduos de pele com glutaraldeído, utilizando-as posteriormente para adsorção. Os resultados observados por estes autores para a adsorção do corante Azul Ácido 113 foram inferiores a 25 mg g⁻¹. Para esses três casos observados na literatura, os efeitos de interação entre os grupamentos amins do couro e o grupamento sulfonado dos corantes foram as causas da adsorção.

Em relação ao carvão ativado, observa-se que este tem uma capacidade de adsorção superior aos resíduos de couro. Isso porque o carvão ativado possui uma elevada área superficial, facilitando a adsorção física de substâncias em solução.

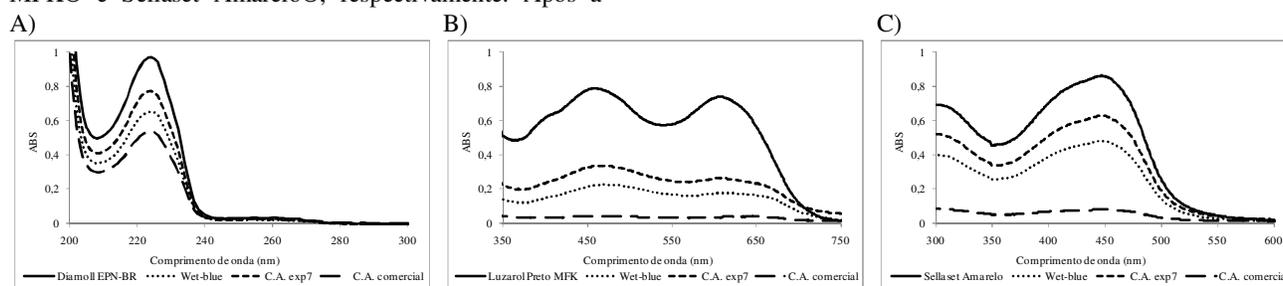


Figura 2. Varreduras espectrofotométricas do surfactante aniônico (A), e do corante l Preto (B) e corante Amarelo(C), antes e após a adsorção.



IX Oktoberfórum – PPGEQ

19, 20 e 21 de outubro de 2010

4. Conclusão

Em relação à produção de carvão ativado, através da ativação química com vapor de água, é possível observar que ela não obteve sucesso. Isso aconteceu devido aos resultados divergentes da determinação de número de iodo. Desta forma, sugere-se que sejam realizadas outras determinações analíticas para qualificar o carvão ativado produzido a partir de resíduos de couro, como a capacidade de adsorção de azul de metileno ou isotermas de adsorção de Nitrogênio e outros gases (modelo BET).

Já em relação aos testes iniciais de adsorção, é possível verificar que os resíduos produzidos pela indústria produtora de couro apresentam potencial para serem usados como adsorventes no tratamento de efluentes. A idéia é utilizar não só os resíduos de couro curtidos ao cromo, mas também resíduos de couro vegetal (curtido com tanino) e resíduos de pele não curtida, provenientes das etapas de ribeira. Outra oportunidade observada é a realização de modificações químicas na pele, em vista do aumento de grupamentos capazes de realizarem adsorção e o aumento da área superficial.

5. Referências

AL-QODAH, Z.; SHAWABKAH, R. Production and characterization of granular activated carbon from activated sludge. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 26(1), p. 127 - 136, 2009.

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

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

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

ASTM D4607-94. Standard test method for determination of iodine number of activated carbon, 2006.

AZARGOHAR, R.; DALAI, A. K. Production of activated carbon from Luscar char, Experimental and modeling studies. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 85(3), p. 219 - 225, 2005.

BAÇAOU, A., YAACOUBI, A., DAHBI, A., BENNOUNA, C., AYELE, J., MAZET, M. Activated carbon production from Moroccan olive wastes - Influence of some factors. *Environmental Technology*, v. 19(12), p. 1203 - 1212, 1998.

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

BETANCUR, M., MARTÍNEZ, J.D., MURILLO, R. Production of activated carbon by waste tire thermochemical degradation with CO₂. *Journal of Hazardous Materials*, v. 168(2-3), p. 882 - 887, 2009.

CAO, Q.; XIE, K. -C.; LV, Y. -K.; BAO, W. -R. Process effects on activated carbon with large specific surface area

from corn cob. *Bioresouce Technology*, v. 97(1), p. 110 - 115, 2006.

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

DELLA ROCCA, C.; BELGIORNO, V.; MERIC, S. Overview of in-situ applicable nitrate removal processes. *Desalination*, v. 204, p. 46 - 62, 2007.

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

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

FATHIMA, N.N., ARAVINDHAN, R., RAGHAVA RAO, J., NAIR, B.U. Utilization of organically stabilized proteinous solid waste for the treatment of coloured wastewater. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84 (9), pp. 1338-1343v. p. 2009.

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

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

GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; BIACHI, M. L.; OLIVEIRA, L. C. O.; PEREIRA, E. I.; DALLAGO, R. M. Produção de carvão a partir de resíduos de erva-mate para remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso. *Ciência e Agrotecnologia*, v. 31(5), p. 1386-1391, 2007.

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

Gutterres, M.; DETTMER, A.; SOUZA, F.R.; AMARAL, L.A.; SOUSA, M. F. Applications of Biotechnology in Leather. *China Leather*, v. 23, p. 1 - 9, 2009.

GUTTERRES, M.; AQUIM, P. M.; PASSOS, J. B.; SEVERO, L. S.; TRIERWEILER, J. O. Reduction of water demand and treatment cost in tanneries through reuse technique. *Journal of the American Chemists Association*, v. 103(4), p. 138 - 143, 2008.

KALDERIS, D., BETHANIS, S., PARASKEVA, P., DIAMADOPOULOS, E. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times. *Bioresouce Technology*, v. 99(15), p. 6809 - 6816, 2008.

KANTARLI, I. C.; YANIK, J. Activated carbon from leather shaving wastes and its application in removal of



IX Oktoberfórum – PPGEQ

19, 20 e 21 de outubro de 2010

toxic materials. *Journal of Hazardous Materials*, v. 179(1-3), p. 348 - 356, 2010.

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

MARTIN, M.J., ARTOLA, A., BALAGUER, M.D., RIGOLA, M. Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, v. 94(3), p. 231 - 239, 2003.

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

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

SARAVANABHAVAN, S., SREERAM, K.J., RAO, J.R., NAIR, B.U. The use of toxic solid waste for the adsorption of dyes from waste streams. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 82(2), p. 407 - 413, 2007.

SMITH, K. M.; FOWLER, G. D.; PULLKET, S.; GRAHAN, N. J. D. Sewage sludge-based adsorbents, A review of their production, properties and use in water treatment application. *Water Research*, v. 43, p. 2569 - 2594, 2009.

SUMATHI, K. M. S.; MAHIMAIRAJA, S.; NAIDU, R. Use of low-cost biological wastes and vermiculite for removal of chromium from tannery effluent. *Bioresource Technology*, v. 96(3), p. 309 - 316, 2005.

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

YILMAZ, O.; CEM KANTARLI, I.; YUKSEL, M.; SAGLAM, M.; YANIK, J. Conversion of leather wastes to useful products. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 49, p. 436 - 448, 2007.

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

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