

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

**Otimização da operação de adsorção no
tratamento de efluentes de tingimento de
couro**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Carolina Scaraffuni Gomes

Porto Alegre

2014

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

**Otimização da operação de adsorção no
tratamento de efluentes de tingimento de
couro**

Carolina Scaraffuni Gomes

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Área de concentração: Materiais da Indústria
Química (Couro)

Orientadora:

Prof^ª. Dr^ª. Mariliz Gutterres Soares

Co-orientador:

Prof. Dr. Jeferson Steffanello Piccin

Porto Alegre

2014

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 Dissertação *Otimização da operação de adsorção no tratamento de efluentes de tingimento de couro*, elaborada por Carolina Scaraffuni Gomes, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Éder Cláudio Lima

Prof. Dr. Evandro Steffani

Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto

Agradecimentos

À Prof. Mariliz, muito mais do que uma orientadora, sempre me ajudando em tudo que precisei.

Ao Prof. Jeferson que, apesar da distância, sempre foi um orientador excepcional e atencioso.

Às pessoas mais importantes em minha vida, minha família, Melva Gomes Machado, Patricia Scaraffuni Gomes e Pietro Perizzollo.

Aos colegas do laboratório LACOURO, em especial a Bianca Mella, Caroline Agustini, Cristina Winter, Eliane Andrioli, Francis Darsie e Juliana Tolfo. Pessoas sempre dispostas a ajudar em tudo.

Aos bolsistas do laboratório Marcelo Rubleske, William Veber e, em especial, à Ana Clara Trucolo que me acompanhou do começo ao fim. Tive muita sorte de contar com essa ajuda.

Aos grandes amigos que fiz no mestrado, Ana Cardinale, Dirléia Lima, Gabriela de Jesus, Henrique Mezzomo, Juliano Sebben, Luis Fernando Baladão, Natasha Sievers, Neumara Bender e Santiago Ortiz. Obrigada amados!

Ao CNPq (Edital UNIVERSAL – MCTI/CNPq Nº 14/2013) pelo apoio financeiro, à CAPES pela concessão de bolsa de pesquisa e à empresa Lanxess pelo apoio técnico.

Resumo

Na etapa de tingimento do couro em curtumes, é necessário fazer a aplicação de corantes para obter uniforme e intensa coloração da superfície e, muitas vezes, para que a textura fibrosa do couro seja tingida em profundidade. Esta etapa do processamento do couro pode resultar em efluentes coloridos. A presença de corantes dificulta o tratamento de efluentes através de métodos convencionais e sua reutilização no processo produtivo, pois causaria o tingimento de uma nova partida com cor indesejada. A adsorção é uma operação de tratamento avançada utilizada para aumentar a qualidade final ou viabilizar o reuso de efluentes. Uma de suas maiores vantagens é a possibilidade de uso de materiais de baixo custo no tratamento de efluentes. Neste estudo, resíduos sólidos de curtumes, farelos de couro curtido ao cromo, foram utilizados como adsorvente para tratar um efluente contendo o corante Vermelho Ácido 357 gerado na operação de acabamento molhado, que foi realizada em um fulão em escala piloto. Todos os experimentos de adsorção foram realizados em fulões em escala laboratorial para simular as condições dos curtumes e para facilitar a futura reprodução deste método no curtume. Para otimizar os parâmetros da adsorção foi feita uma otimização multi-resposta. Inicialmente foi utilizado um planejamento fatorial Plackett–Burman para eliminar alguns fatores dos sete importantes parâmetros selecionados: concentração de adsorvente, pH, temperatura, concentração de corante, velocidade de rotação, tempo e diâmetro de partícula. Com este procedimento de triagem, quatro importantes fatores, que tiveram efeito significativo na adsorção, foram selecionados para o próximo passo: concentração de adsorvente, pH, concentração de corante e velocidade de rotação. Posteriormente, foi utilizada uma metodologia de superfície de resposta (MSR) com delineamento composto central rotacional (DCCR). Com base nesses resultados utilizou-se a função *desirability* para alcançar as condições ótimas de operação e para determinar a capacidade máxima de adsorção no equilíbrio (q_e) e a remoção de corante (R). As respostas otimizadas encontradas foram $R = 87,37\%$ e $q_e = 24,74 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, nas condições de pH de 2,3; concentração de adsorvente de $12,34 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; concentração de corante de $131,25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e velocidade de rotação de 27,5 rpm.

Abstract

In the leather dyeing step in tanneries, it is necessary to make the application of dyes to obtain uniform and intense color in the surface and often till the fibrous texture of leather is deeply colored. This stage of leather processing results in colored wastewaters. The presence of dyes complicates the treatment of effluents by conventional methods and their reuse in the production process, as it would cause the dyeing of new batch with unwanted color. Adsorption is an advanced treatment operation that is used to increase the final quality or to enable the reuse of wastewater. One of its biggest advantages is the possibility of using low cost materials in wastewater treatment. In this study, solid waste from tanneries, i.e., chromium-tanned leather shaving waste, was used as the adsorbent to treat effluents containing Acid Red 357 dye generated through a wet end process, carried out in a pilot-scale tannery drum. All the adsorption trials were conducted in laboratory-scale tannery drums to simulate the tannery conditions and to facilitate the future industrial reproduction of this method. Multiresponse optimization was used to optimize the adsorption parameters. Plackett–Burman factorial design was used to initially eliminate some factors from the seven selected important parameters: adsorbent concentration, pH, temperature, dye concentration, rotation speed, time, and particle size. Using this screening procedure, four important factors, which had significant effects on the adsorption, were selected for the next step: adsorbent concentration, pH, dye concentration, and rotation speed. Thereafter, a central composite rotatable design (CCRD) experiment was performed as response surface methodology (RSM) with desirability functions to achieve the optimal conditions, and to determine the maximum adsorption capacity at equilibrium (q_e) and dye removal (R). The optimized responses were determined to be $R = 87.37\%$ and $q_e = 24.74 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, in the following conditions: pH of 2.3, adsorption concentration of $12.34 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, dye concentration of $131.25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, and rotation speed of 27.5 rpm

Sumário

Introdução	1
1.1 Histórico da Pesquisa	4
1.2 Objetivo.....	5
1.3 Estrutura do Trabalho.....	6
Revisão Bibliográfica	7
2.1 Processamento do couro.....	7
2.2 Tingimento do couro e corantes na indústria do couro	11
2.3 Tratamento convencional de efluentes de curtumes	13
2.4 Tratamento avançado de efluentes de curtume	15
2.5 Legislação e possibilidade de reuso	17
2.6 Adsorção	19
2.7 Cinéticas de adsorção	21
2.8 Adsorventes alternativos	24
2.9 Adsorção na indústria.....	28
2.10 Adsorção aplicada ao tratamento de efluentes em curtumes	30
Materiais e Métodos.....	35
3.1 Materiais.....	35
3.2 Coleta dos efluentes	36
3.3 Caracterização dos efluentes de tingimento	40
3.4 Ensaios de adsorção	41
3.5 Delineamento experimental.	43
3.5.1 Planejamento experimental Plackett-Burman	43
3.5.2 Delineamento Composto Central Rotacional.....	45
3.5.3 Otimização multi-resposta com a função <i>desirability</i> de Derringer	47
Resultados e Discussões.....	49
4.1 Caracterização dos efluentes de tingimento	49
4.2 Análise de fatores sobre o processo de adsorção - Planejamento Plackett-Burman.....	52
4.3 Otimização da remoção de corante - Metodologia de Superfície de Resposta	59
4.4 Otimização multivariável utilizado a função <i>desirability</i>	71
4.5 Processo otimizado e aumento de escala	73
Conclusões e sugestões para futuros trabalhos	75
Referências Bibliográficas.....	79

Lista de figuras

Figura 2.1: Fluxograma do processamento do couro.....	8
Figura 2.2: Fluxograma do tratamento convencional de efluentes de curtume..	14
Figura 2.3: Mecanismos de transferência externa e intrapartícula (interna) de um adsorvato em uma partícula de adsorvente.	22
Figura 3.1: Resíduo de couro curtido ao cromo utilizado nos experimentos de adsorção.....	36
Figura 3.2: Misturas realizadas para a obtenção de novos níveis de concentração de corante no meio líquido.....	39
Figura 3.3: Couro semi-acabado produzido na geração dos efluentes de tingimento	40
Figura 3.4: Fulões: (a) fulão em escala piloto para teste de tingimento e coleta de efluentes de tingimento e (b) fulão em escala laboratorial para ensaios de adsorção	41
Figura 4.1: Cinéticas de adsorção de corante por resíduo de couro curtido ao cromo para todos os experimentos do planejamento Plackett-Burman	52
Figura 4.2: Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados da capacidade de adsorção do corante para o planejamento Plackett-Burman	56
Figura 4.3: Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados da remoção do corante para o planejamento Plackett-Burman	56
Figura 4.4: Gráfico de Pareto dos efeitos dos fatores estudados para a resposta q_e no DCCR.....	66
Figura 4.5: Gráfico de Pareto dos efeitos dos fatores estudados para a resposta R no DCCR.....	66
Figura 4.6: Superfície de resposta do efeito de C e W na resposta q_e com pH e Rot fixos no nível $-\alpha$ dos ensaios de adsorção de corante por resíduos de couro.	69
Figura 4.7: Superfície de resposta do efeito de W e pH na resposta R (%) com C e Rot fixos no nível $-\alpha$ dos ensaios de adsorção de corante por resíduos de couro.....	70
Figura 4.8 Perfil <i>desirability</i> para a otimização dos parâmetros do processo.....	72
Figura 4.9 Cinéticas para a Remoção de corante (a) e para obtenção da Capacidade de adsorção no equilíbrio (b) no ensaio otimizado.	73

Lista de tabelas

Tabela 2.1: Consumo de água para as operações de acabamento molhado	8
Tabela 2.2: Principais modelos cinéticos de adsorção	24
Tabela 2.3: Capacidade de adsorção para adsorventes alternativos.....	26
Tabela 2.4: Capacidade de adsorção para diversos poluentes de efluentes industriais....	29
Tabela 2.5: Capacidade de adsorção de poluentes da indústria coureira por vários adsorventes.....	31
Tabela 2.6: Capacidade de adsorção por couro curtido ao cromo de poluentes da indústria coureira.....	32
Tabela 3.1: Formulação completa utilizada para a obtenção dos efluentes de tingimento	37
Tabela 3.2: Fatores e seus níveis no planejamento experimental Plackett-Burman	43
Tabela 3.3: Fatores e seus níveis no planejamento experimental Plackett-Burman e valores observados para as respostas estudadas.....	44
Tabela 3.4: Matriz genérica para o planejamento DCCR.....	46
Tabela 4.1: Caracterização dos efluentes do experimento de tingimento de couro	50
Tabela 4.2: Valores das respostas estudadas no planejamento experimental Plackett-Burman	53
Tabela 4.3: ANOVA para o planejamento Plackett-Burman para a capacidade de adsorção (q_t).....	54
Tabela 4.4: ANOVA para o planejamento Plackett-Burman para a remoção (R).....	55
Tabela 4.5: Fatores e seus níveis no delineamento CCR.....	59
Tabela 4.6: Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos reacionais obtidos para a adsorção do corante pelo resíduo de couro curtido ao cromo	61
Tabela 4.7: Valores observados para as respostas estudadas no planejamento experimental DCCR.....	62
Tabela 4.8: ANOVA do delineamento composto central rotacional para a resposta q_e ..	64
Tabela 4.9: ANOVA do delineamento composto central rotacional para a resposta R ..	65
Tabela 4.10: ANOVA para o modelo obtido para a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e).....	67
Tabela 4.11: ANOVA para o modelo obtido para a remoção de corante (R).....	67

Notação

AC1	Amostra Composta 1
AC2	Amostra Composta 2
ACM	Mistura das Amostras compostas 1 e 2
C	Concentração do corante em meio aquoso ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
C_0	Concentração de soluto no início do experimento ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
C_t	Concentração de soluto em determinado tempo ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
D	Função <i>desirability</i> global
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
d_i	Função individual <i>desirability</i>
D_p	Diâmetro médio de partícula (mm)
E	Erro médio relativo (%)
L	Limite inferior para a resposta
MSR	Metodologia de Superfície de Resposta
m	Massa de adsorvente (g)
q_e	Capacidade de adsorção no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
q_t	Capacidade de adsorção em certo tempo ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
R	Remoção de corante (%)
R^2	Coefficiente de determinação
Rot	Velocidade de rotação (rpm)

T	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
t	Tempo (min)
T_d	Valor alvo desejado para a resposta
U	Limite superior para a resposta
V	Volume total de solução (L)
W	Concentração de adsorvente ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
y_i	Respostas
y_{exp}^i	Valores experimentais observados
\bar{y}_{exp}^i	Media dos valores experimentais observados
y_{mod}^i	Valores preditos pelo modelo
$\lambda_{\text{máx}}$	Comprimento de onda máximo de absorção molecular

Capítulo 1

Introdução

A indústria de couros vem crescendo de maneira notável nas últimas décadas, principalmente em países em desenvolvimento. Segundo a ABQTIC (2014), as exportações brasileiras de couros e peles aumentaram entre 2012 e 2013 em 23,7 % (em peso). O rebanho de bovinos no Brasil também acompanha este crescimento, entre 2010 e 2012 houve um aumento de 3,24 %. Já em nível mundial, o aumento foi de apenas 0,84 %. Enquanto isso, a produção de artigos manufaturados de couro, como calçados e acessórios automobilísticos, acompanha este crescimento. O setor coureiro do Brasil tem um papel muito importante na economia nacional. São processadas cerca de 44,5 milhões de peles por ano, com 310 plantas curtidoras, 2.800 indústrias de componentes para couro e calçados e 120 fábricas de máquinas e equipamentos, são gerados 42.100 empregos diretos e este setor movimenta US\$ 3,5 bilhões a cada ano (CICB, 2014).

Os curtumes utilizam grandes quantidades de água, já que a maioria dos seus processos ocorre em meio aquoso (GUTTERRES *et al.*, 2008). Dependendo das medidas tomadas para a economia de água e do processo empregado, o consumo pode variar entre 20 e 100 m³ de água para cada tonelada de pele salgada transformada em couro (KONRAD *et al.*, 2002). Os efluentes oriundos dos curtumes são tratados em estações de tratamento que, normalmente, compreendem as fases de pré-tratamento, tratamento mecânico e físico-químico, tratamento biológico e tratamento do lodo gerado. Alguns curtumes também já utilizam paralelamente o reciclo de efluentes de calceiro e curtimento após seu tratamento (COOPER *et al.*, 2011; GUTTERRES; MELLA, 2014).

A etapa de tingimento é uma das que acontecem em meio líquido, estima-se que em um curtume com boas práticas ambientais são necessários de 4 a 8 m³ de água para tingimento de uma tonelada de pele salgada bovina transformada em couro (IULTCS, 2012). Esta etapa é muito importante já que características como a cor e sua uniformidade são uma das primeiras propriedades a serem avaliadas visualmente pelo consumidor. Para que bons resultados sejam alcançados nesta etapa, água e corantes devem ser utilizados em excesso, gerando efluentes coloridos. Os corantes utilizados em curtumes (COVINGTON, 2011) podem ser de diversos tipos, mas os mais comumente utilizados são os corantes ácidos, principalmente no caso de tingimento de couro curtido ao cromo.

Os efluentes gerados no tingimento dificultam os tratamentos convencionais pela presença de corantes e podem modificar a atividade fotossintética do fito plâncton onde forem descartados, já que diminuem a transparência da água afetando a passagem da luz solar. Além disso, estas águas apresentam níveis de toxicidade aguda devido à presença de corantes, óleos, agentes recorrentes, sais de cromo, surfactantes, ácidos e bases (PICCIN, 2013). O reuso destas águas de tingimento também não é possível na fabricação do couro, pois a presença dos corantes causaria um tingimento indesejável no couro. O contínuo desenvolvimento de técnicas avançadas para o tratamento de efluentes permite que os efluentes tratados alcancem os padrões necessários para o reciclo ou reuso dessas águas (GUTTERRES; AQUIM, 2013). Pesquisadores cada vez mais tentam utilizar estas técnicas avançadas na remoção de corantes em curtumes. Alguns exemplos são os processos de filtração por membranas (ALVES; DE PINHO, 2000), métodos eletroquímicos (MARTINEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009), a adsorção (SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010) e tratamento biológico (BACCAR *et al.*, 2011). Estes tratamentos avançados de efluentes podem permitir o reuso da água, porém ainda pouco introduzidos no processo (GUTTERRES *et al.*, 2008).

A adsorção é um dos métodos mais populares para tratamento de efluentes contaminados com metais pesados, aromáticos e moléculas de coloração, já que seu projeto adequado irá gerar efluentes tratados de alta qualidade (CRINI, 2005). Além disso, esta técnica pode ser baseada no uso de materiais de baixo custo como adsorventes, que podem ser materiais naturais ou, preferencialmente, resíduos industriais. Em geral, a adsorção ocorre porque os átomos de uma superfície não possuem as forças de atração balanceadas. Desta forma, as forças de atração devem ser compensadas, fazendo com que as moléculas presentes em uma fase fluida sejam adsorvidas na fase sólida (CIOLA, 1981).

Muitos são os fatores que podem afetar significativamente a adsorção de corantes, entre eles está a temperatura, o pH, a concentração de corante e de adsorvente. Cada um destes fatores pode modificar a forma como as moléculas de corante vão encontrar um sítio ativo na superfície do adsorvente, onde serão retidas. Portanto, os valores ótimos destes parâmetros devem ser investigados no processo para encontrar os maiores valores possíveis de aproveitamento do adsorvente e remoção de corante.

As técnicas sequenciais de planejamento, incluído a metodologia de superfície de resposta (MSR), são técnicas estatísticas muito úteis quando as respostas do sistema (variáveis dependentes) são afetadas por diversos fatores de processo (variáveis independentes) e o objetivo é otimizar estas respostas. A MSR vem sendo amplamente utilizada na otimização de processos de adsorção como a adsorção de metais (KALAVATHY *et al.*, 2009; GEYIKCI *et al.*, 2012; ESFANDIAR *et al.*, 2014; MURUGESAN *et al.*, 2014; SHOJAEIMEHR *et al.*, 2014; SUN *et al.*, 2014) e corantes (SANTO; BOAVENTURA, 2008; DOTTO *et al.*, 2012; VARGAS *et al.*, 2012; RÊGO *et al.*, 2013; SADEGHI-KIAKHANI *et al.*, 2013; PAVLOVIC *et al.*, 2014; SALDAÑA-ROBLES *et al.*, 2014).

Usando a MSR é possível determinar a otimização multi-resposta. A função *desirability* realiza a otimização simultânea de múltiplas respostas de um processo sugerindo níveis de variáveis independentes que oferecem o melhor equilíbrio entre as diversas variáveis dependentes (resposta) diferentes. Esta metodologia simplifica a análise experimental através da conversão de um problema de otimização multi-resposta em uma única resposta que é mais fácil de interpretar (DERRINGER; SUICH, 1980).

Atualmente existem muitos estudos que investigam o uso da adsorção para o tratamento de um contaminante em soluções aquosas, mas apenas alguns autores tentam se aproximar das condições industriais utilizando efluentes similares àqueles gerados na indústria (efluentes reais gerados em escala laboratorial, piloto ou industrial). Estudos em soluções aquosas são muito importantes para entender os mecanismos da adsorção de certo contaminante com um adsorvente, mas eles não podem ser testados diretamente nas indústrias já que a presença de inúmeros outros produtos químicos vai interferir no processo, como já observado por (PICCIN, 2013) em seus estudos. Desta forma devem ser feitas investigações que foquem no tratamento de efluentes reais e nas condições industriais.

1.1 Histórico da Pesquisa

Na primeira etapa da pesquisa de efluentes de tingimento realizada no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO), a natureza e os mecanismos de adsorção de três corantes utilizados no tingimento do couro, por resíduos de couro curtido ao cromo e couro vegetal foram propostos e discutidos com base em isotermas, cinética de adsorção e termodinâmica (PICCIN *et al.*, 2012; PICCIN *et al.*, 2013). Baseando-se neste estudo foi escolhido um dos corantes, o Vermelho Ácido 357, para continuar as pesquisas, por suas características convenientes e um adsorvente, o resíduo de couro curtido ao cromo, por sua capacidade de adsorção superior.

No LACOURO outros estudos focados no tratamento de efluentes e reuso de águas foram e ainda são realizados. Cooper *et al.* (2011) e Mella *et al.* (2012) descreveram as principais operações unitárias aplicadas no tratamento de efluentes de curtumes do estado do Rio Grande do Sul, as quais consistem de operações de pré-tratamento, de tratamento físico-químico de coagulação/floculação seguido de sedimentação e de tratamento biológico por sistema de lodos ativados.

No tratamento de efluentes estudou-se a clarificação através da coagulação/floculação utilizando taninos vegetais como agente coagulante/floculante (ANDRIOLI; GUTTERRES, 2006). Também foi feita a avaliação da remoção de Cr(III) de banhos residuais de curtimento através das técnicas de precipitação química e eletrocoagulação (MELLA *et al.*, 2013; MELLA *et al.*, 2014b; a). Atualmente o tratamento biológico está sendo estudado para a descolorização de efluentes de tingimento de couro (ORTIZ-MONSALVE *et al.*, 2014) e para o tratamento do chorume gerado nos curtumes (QUADROS *et al.*, 2014).

Com relação ao reuso de águas, Gutterres e Aquim (2013) esclarecem que a implementação destas técnicas requer o estabelecimento de guias, critérios, padrões e procedimentos para regular sua prática. Testes bem sucedidos de reuso foram feitos com águas de banhos do processamento do couro nas etapas de ribeira (GUTTERRES *et al.*, 2008; GUTTERRES *et al.*, 2010) e de curtimento (AQUIM; GUTTERRES, 2012).

1.2 Objetivo

Esta dissertação de mestrado tem como objetivo investigar a técnica de adsorção para o tratamento de efluentes de acabamento molhado produzidos em escala piloto, contendo corantes, onde o adsorvente utilizado foi o resíduo de couro curtido ao cromo. Os ensaios de adsorção foram realizados em fulões em escala laboratorial, de forma a propor condições industriais para aplicação deste tratamento em equipamentos já existentes nos curtumes. Os objetivos específicos da dissertação são:

- a) Caracterizar efluentes de tingimento de couro, a partir de um experimento em escala piloto;
- b) Verificar o comportamento cinético da adsorção do corante Vermelho Ácido 357 pelos resíduos de couro curtido ao cromo;
- c) Investigar e discutir as variáveis do processo que são significativas no processo adsorptivo e sua ordem de importância;
- d) Otimizar as condições de adsorção utilizando a metodologia de superfície de resposta e a função *desirability* de Derringer.

Para alcançar estes objetivos, a seguinte metodologia foi empregada. Um fulão em escala piloto foi utilizado para gerar efluentes com características próximas ao que se tem na indústria. Ensaios de adsorção foram realizados em fulões em escala laboratorial para simular as condições de tratamento em curtumes. Estes experimentos foram realizados com o auxílio de planejamentos experimentais e ferramentas estatísticas para reduzir o número de experimentos e gerar resultados mais confiáveis. A função *desirability* de Derringer (DERRINGER; SUICH, 1980) foi utilizada para fazer uma otimização multi-resposta, avaliando a capacidade de adsorção de resíduos industriais como adsorvente e a percentagem de remoção de corantes que eles podem alcançar.

1.3 Estrutura do Trabalho

Esta dissertação de mestrado está estruturada em capítulos, conforme descrito abaixo:

a) Capítulo 1: introdução, histórico de pesquisa, objetivos, e estrutura do trabalho;

b) Capítulo 2: aqui é apresentada a revisão bibliográfica. Primeiramente é apresentado o processamento do couro, em especial o acabamento molhado, o efluente gerado nesta etapa com enfoque nos corantes utilizados e o tratamento convencional e novas alternativas para estes efluentes. Após é apresentada a adsorção, sua definição, modelos cinéticos, adsorventes comuns e alternativos, o uso deste método na indústria em geral e especificamente no tratamento de efluentes de curtumes;

c) Capítulo 3: neste capítulo é apresentada a metodologia utilizada para a obtenção dos resultados deste trabalho;

d) Capítulo 4: neste capítulo são apresentados os resultados obtidos na presente dissertação;

e) Capítulo 5: são apresentadas as conclusões e considerações finais para continuação dos trabalhos.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é apresentada uma base teórica e uma revisão bibliográfica sobre os temas envolvidos neste trabalho. Inicialmente será apresentado o processamento do couro, com foco no acabamento molhado, o efluente gerado nesta etapa e tratamentos convencionais e avançados para estes efluentes. Em seguida é apresentada a adsorção, sua definição, modelos cinéticos, adsorventes comuns e alternativos, o uso deste método na indústria em geral e especificamente no tratamento de efluentes em curtumes.

2.1 Processamento do couro

Para a produção de couros são necessários quatro insumos principais: água, pele, produtos químicos e energia. As peles são submetidas a diversos tratamentos químicos em meios aquosos realizados em sequência. São adicionados, dependendo de cada fase do tratamento, ácidos, bases, sais, curtentes, tensoativos, engraxantes, corantes, recurtentes, agentes auxiliares e outros produtos (GUTTERRES, 2006). Neste processo são gerados grandes volumes de efluentes com substâncias tóxicas (cromo, sulfeto e substâncias variadas) e com altas cargas de DBO e DQO. Em um estudo realizado por Gutterres *et al.* (2008) analisou-se a demanda de água em quatro curtumes do estado do Rio Grande do Sul que trabalhavam com acabamento molhado e concluiu-se que o consumo de água nestas etapas varia muito de um curtume para outro. Isso ocorre porque alguns curtumes investigam possibilidades de redução do consumo de água, pois os objetivos nestas etapas são de promover a penetração dos produtos químicos no couro, logo quanto mais concentrado for o meio, maior será a difusão dos produtos químicos do banho para o couro. A Tabela 2.1

apresenta a demanda de água nas operações de acabamento molhado utilizando couro *wet blue* (couro curtido ao cromo).

Tabela 2.1: Consumo de água para as operações de acabamento molhado

Consumo de água (L) para processar 2500 kg de <i>wet blue</i>				
Curtume	A	B	C	D
Lavagem	0	0	5000	0
Neutralização	0	2500	5000	3750
Lavagem	2500	15000	3750	2500
Recurtimento	7500	2500	8750	2500
Tingimento	0	750	5000	0
Engraxe	0	3000	3750	0
Total	10000	23750	31250	8750
L água por kg de pele	4	9,5	12,5	3,5
Origem da água empregada	Poço	Riacho	Poço	Poço

Fonte: Gutterres *et al.* (2008)

Como pode ser visto na Figura 2.1, o processamento do couro é composto pelas etapas de ribeira, o curtimento, enxugamento e rebaixamento, as etapas de acabamento molhado e, para finalizar, o acabamento.

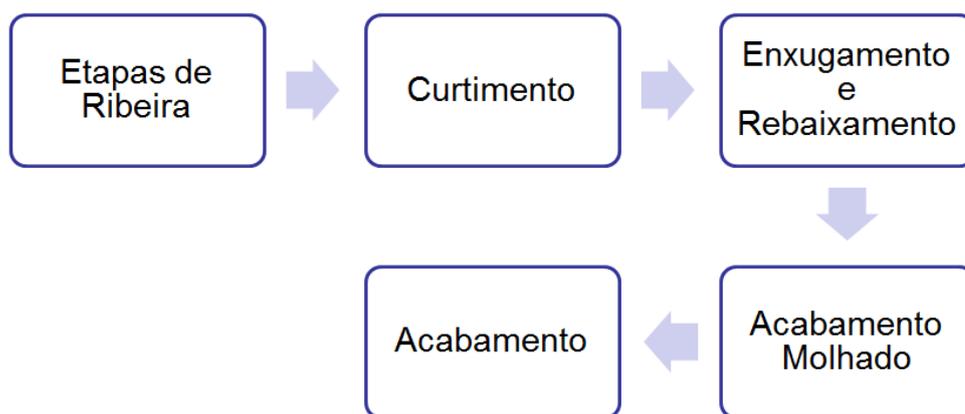


Figura 2.1: Fluxograma do processamento do couro

A produção inicia com as etapas de ribeira. Aqui o objetivo principal é preparar a pele para o curtimento, ou seja, é feita a limpeza da pele removendo grande parte do material não colagenoso e abre-se a estrutura fibrosa da pele.

O curtimento é a etapa que transforma a pele, um material orgânico passível de putrefação, em um material estável possibilitando sua posterior utilização na fabricação de bens duráveis (sapatos, móveis, vestimentas, entre outros). O curtimento pode ser de origem vegetal, onde os curtentes utilizados são os taninos vegetais, ou mineral, onde normalmente se usa o cromo (curtimento com cromo trivalente). No curtimento vegetal se obtêm couros mais pesados. Já com o curtimento ao cromo, mundialmente conhecido como o principal método de curtimento (John, 1998), é possível alcançar características muito variáveis no produto final.

O couro curtido ao cromo é chamado de couro *wet blue*. São couros catiônicos que tem boa afinidade com os produtos químicos utilizados nas etapas subsequentes. Entre suas principais propriedades estão sua boa estabilidade química, versatilidade em propriedades físicas (maciez, elasticidade), tingimento e acabamento com cores brilhantes, alta estabilidade dimensional e boa resistência ao calor na presença de água (estabilidade hidrotérmica) não sofrendo retração quando imersos em águas a temperatura de 100 °C (GUTTERRES; MELLA, 2014).

Após o curtimento e classificação dos couros, estes passam por operações de enxugamento e rebaixamento para regular umidade e espessura. No rebaixamento, o couro passa por uma máquina que uniformiza a espessura do couro. Esta etapa é conhecida por gerar uma elevada quantidade de resíduo sólido (farelo de couro curtido ao cromo *wet blue*).

As etapas de acabamento molhado do processamento do couro definem as características finais do produto. O acabamento molhado compreende as operações de desacidulação, recurtimento, tingimento e engraxe e pode ser realizado em etapas separadas ou de forma compacta, com adição dos produtos nos mesmos banhos. A desacidulação é feita para que recurtentes e corantes penetrem o couro de forma regular e para compensar diferenças de pH entre diferentes couros. Nesta etapa, o excesso de ácidos de etapas de curtimento é eliminado. Os principais desacidulantes utilizados na indústria são o carbonato de sódio, o bicarbonato de sódio, formiato de sódio e óxido de magnésio. Eles têm a função de neutralizar o excesso de ácido sulfúrico nas peles. Entre eles destaca-se o óxido de

magnésio, sendo o mais utilizado por sua disponibilidade mundial, facilidade de controle do pH, compatibilidade química com outros produtos e baixo risco para operadores e meio ambiente (SOUZA, 2011). Uma neutralização insuficiente pode causar manchas e corrosão onde forem inseridas partes metálicas (fivelas, botões, etc) no produto final (JOHN, 1998).

O recurtimento é a principal etapa responsável por definir as características físico-mecânicas finais do couro. É nela que se corrigem grande quantidade de defeitos presentes nos couros e se alcança a resistência necessária para seu posterior uso. Entre as finalidades do recurtimento tem-se conferir corpo às partes flácidas do couro, melhorar a aderência na superfície superior, favorecer a boa tingibilidade, favorecer a distribuição de gorduras, permitir a eliminação de poros maiores para melhorar o aspecto, favorecer o lixamento para facilitar a eliminação de defeitos, favorecer a colagem em placas de secagem, favorecer a posterior estampagem e favorecer um bom acabamento. Entre os recurtentes podem ser utilizados os sais minerais (sais de cromo, alumínio e zircônio), taninos de extratos vegetais, taninos sintéticos, resinas (aminoplásticas e acrílicas) e glutaraldeído (SENAI, 1989).

O tingimento é a etapa em que características estéticas são atribuídas ao produto final, em especial, a cor. Além disso, as exigências do mercado com relação à variedade de cores e à qualidade do tingimento têm se tornado cada vez mais rigorosas. O tingimento é feito de acordo com a cor que se quer para o produto final e é necessário utilizar corantes em dosagem mais do que suficiente para garantir que o processo ocorra de maneira adequada, não apenas na superfície do couro, mas também no seu interior (HEIDEMANN, 1993). Esta etapa pode ser realizada de diversas formas, mas o mais comum em curtumes é encontrar o tingimento sendo realizado em fulões com corantes fornecidos em pó pelos fabricantes. Os couros tingidos devem apresentar uniformidade na cor (superfície e interior), a cor deve se manter inalterada em contato com a luz, suor e em lavagens (JOHN, 1998).

Para que o couro não fique rígido após a sua secagem é necessário realizar o engraxe. Nesta etapa, a água que separava as fibras do couro úmido é substituída por materiais de engraxe evitando o enrijecimento do material. Esta etapa dá maciez ao couro e melhora suas características físico-mecânicas como a resistência, flexibilidade e elasticidade, além de dar impermeabilidade ao couro em maior ou menor grau. Os principais produtos utilizados no engraxe são os óleos naturais de origem vegetal (óleo de linhaça, de rícino, de madeira, de girassol, de soja) ou animal (óleo de baleia, de sardinha, de fígado de tubarão, de mocotó,

banha suína) (SANTOS; GUTTERRES, 2007) e óleos modificados (sulfatados, sulfonados, sulfitados).

Para finalizar a produção do couro é feito o acabamento, etapa na qual o couro chega ao estado em que pode ser utilizado na confecção de bens duráveis. Nesta etapa é feita a aplicação sobre a superfície superior do couro de formulações de produtos químicos, seguidas ou intercaladas por operações de secagem e operações mecânicas (prensagens, polimentos e batimento em fulão). As formulações compostas de misturas de produtos químicos, principalmente à base de polímeros, em meio solvente orgânico ou aquoso, são realizadas através de aplicações com diversos sistemas, em sucessões de camadas aplicadas, dependendo do artigo desenvolvido, seguidas de secagens, que têm a finalidade de evaporar os solventes que serviram como veículo para aplicação do acabamento (WINTER, 2014). Com estes procedimentos se dá ao couro a cor, o tipo de toque e o brilho solicitados pelo consumidor, além de recobrir defeitos e proteger contra sujeira, umidade e produtos químicos (JOHN, 1998).

2.2 Tingimento do couro e corantes na indústria do couro

O tingimento é a etapa responsável por definir a cor do couro. O acerto desta cor é uma das maiores fontes de problemas em curtumes que trabalham com acabamento molhado, podendo ocasionar atrasos na entrega de pedidos, diminuição da capacidade produtiva, aumento do consumo de insumos, processos voláteis e pouco padronizados, baixa qualidade do produto final e lotes fora do padrão de tolerância admitido pelo cliente. Os curtumes enfrentam todo tipo de variável como mudança de comportamento entre lotes de corantes e pigmentos, variações entre equipamentos e matéria-prima e erros humanos. Além disso, o mercado impôs uma grande mudança de conceito de produção. Nos anos 80 era comum que curtumes recebessem pedidos de grandes lotes de uma cor, atualmente os pedidos usuais consistem em pequenos lotes de diversas cores (BECKER, 2010).

Para melhorar o controle da cor é necessário ter um bom controle dos fatores que podem afetar o processo, assim 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 (GARDÈRE; QUINTANA, 2010).

A escolha do corante também é muito importante para manter a qualidade do produto final. Os corantes utilizados na etapa de tingimento do couro são substâncias naturais ou

sintéticas utilizadas para dar cor a algum material e são utilizados em muitas indústrias, inclusive na indústria coureira. Os corantes são, em sua maioria, compostos aromáticos com grupos funcionais de fácil ionização, por isso eles conseguem interagir com materiais que tenham cargas opostas às suas. A maioria dos corantes é solúvel, então sua aplicação é normalmente feita utilizando um meio líquido.

Os corantes podem ser classificados quanto à sua forma de aplicação ou com relação aos seus grupos funcionais. Segundo a aplicação eles podem ser corantes ácidos, de mordente, metalizados, diretos, reativos, de cuba, dispersos e básicos. Já com relação aos grupos funcionais os principais, em ordem de importância, são os grupos azo, carbonila, ftalocianina, enxofre, etileno, nitro e nitroso (CHRISTIE, 2001).

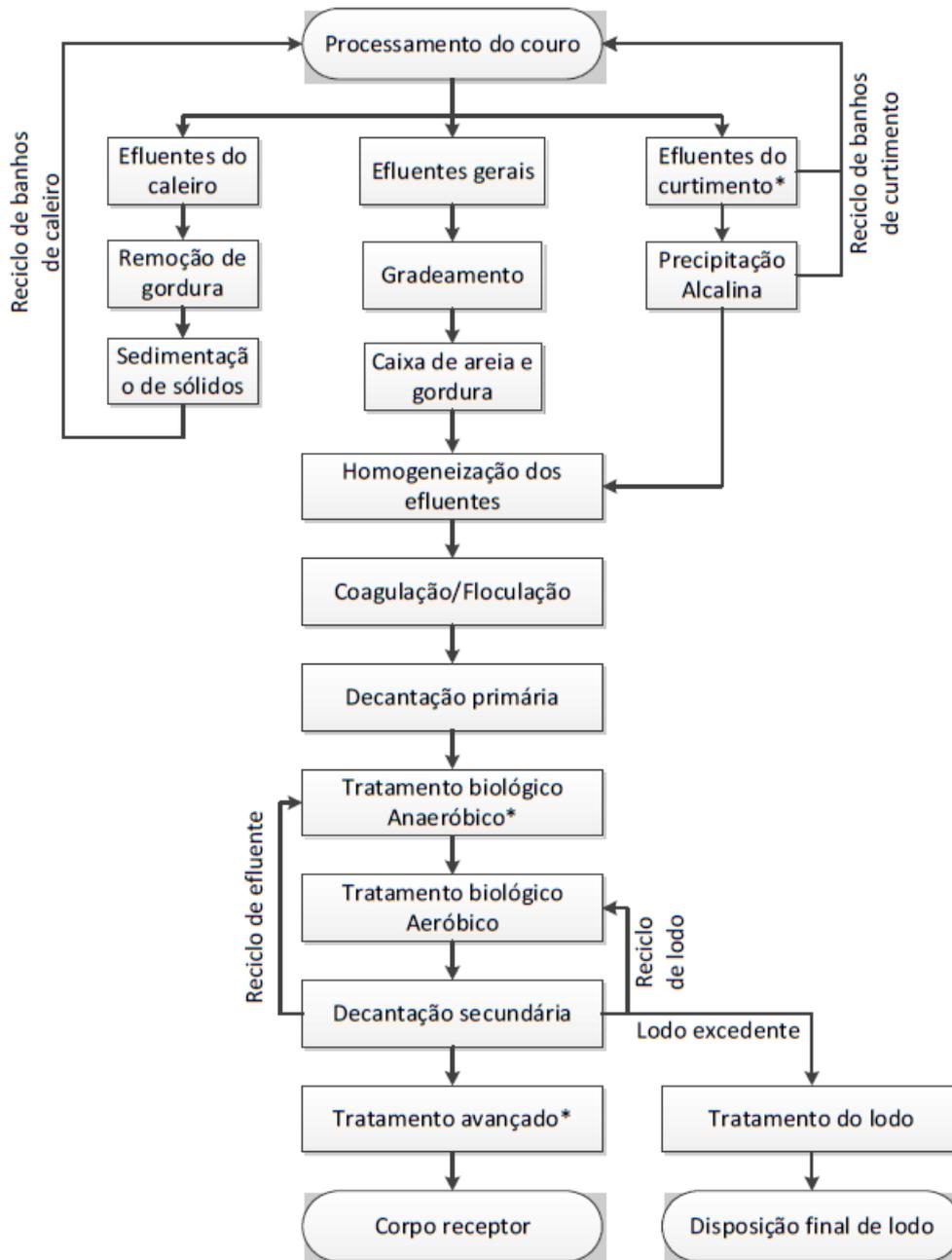
Os mais comumente utilizados na indústria coureira são os corantes ácidos, principalmente no tingimento de couro curtido ao cromo. Eles são utilizados para o tingimento em profundidade e têm uma ampla gama de cores, podendo oferecer tonalidades vivas, profundas e brilhantes. Por terem caráter aniônico, têm alta afinidade com couros com carga catiônica e devem ser aplicados em meios ácidos devido à presença do grupo sulfonato (COVINGTON, 2011). Os corantes Azos são os corantes orgânicos mais produzidos atualmente devido às suas variações estruturais, suas cores mais brilhantes, a facilidade de síntese e vantagens durante o tingimento. São caracterizados pela presença do grupo $-N=N-$ em sua estrutura e pelas ligações covalentes que seus grupos funcionais fazem com os grupos $-OH-$, $-SH-$ ou $-NH-$ das fibras onde devem se fixar (DOS SANTOS *et al.*, 2007). Este tipo de ligação acaba gerando uma alta estabilidade de fixação no tingimento.

Atualmente, muitos estudos tem se focado em um tingimento mais consciente ambientalmente desenvolvendo corantes naturais e não tóxicos. Selvi *et al.* (2013) estudaram a produção de corante natural de coloração amarelo alaranjado a partir das sementes da árvore *Bixa orellana* e Frohlich *et al.* (2010) utilizaram mirtilo para desenvolver um corante natural de tonalidade roxa. Bordingnon *et al.* (2012) estudaram a utilização de corantes naturais extraídos de urucum e cochonilha. Estes corantes tingiram bem a superfície do couro, apresentaram boa penetração e equalização no tingimento e bom esgotamento do banho. Também é possível fazer a extração de corantes de fungos. Velmurugan *et al.* (2010) e Fuck *et al.* (2012) estudaram a extração de corantes de diferentes fungos filamentosos. Os resultados destes trabalhos mostram que o tingimento natural é viável, porém os estudos ainda

devem ser mais aprofundados, já que em muitos casos os custos não são viáveis ou as propriedades do couro semi-acabado produzido ainda não são adequadas.

2.3 Tratamento convencional de efluentes de curtumes

O primeiro passo no tratamento comum de efluentes utilizado na maioria dos curtumes é o pré-tratamento, utilizando dispositivos mecânicos preliminares (grades e caixas de areia) para remoção de areia, cascalho, fibras, substâncias e materiais flutuantes de modo a evitar obstruções e melhorar o desempenho das fases de tratamento subsequentes. O controle do fluxo geralmente é realizado através de tanques de retenção para equalização de vazão. No tratamento físico-químico ou primário é realizada a coagulação/floculação química do material não sedimentável individualmente presente nos efluentes, sendo os flocos removidos por sedimentação nos decantadores primários. O tratamento biológico, também conhecido como secundário, tem como principal objetivo degradar a matéria orgânica presente no efluente proveniente do tratamento primário. Nos curtumes é predominante a utilização de sistemas aeróbios, sendo necessária uma posterior sedimentação para remoção do excesso de lodo (COOPER *et al.*, 2011; BENVENUTI, 2013). Na Figura 2.2 é apresentado o fluxograma do tratamento convencional de efluentes nos curtumes do Rio Grande do Sul organizado por Piccin (2013). Nele o autor separa os processos que sempre são vistos nos curtumes e aqueles que não são aplicados em todos os curtumes, marcados com asteriscos (*), porém são vistos como processos potenciais de serem aplicados.



Fonte: Piccin (2013)

Figura 2.2: Fluxograma do tratamento convencional de efluentes de curtume

No centro do fluxograma apresentado na Figura 2.2 estão as etapas do tratamento comumente observadas. Além dessas etapas convencionais alguns curtumes já estão utilizando o reciclo em suas estações de tratamentos. De acordo com Cooper *et al.* (2011) curtumes no Rio Grande do Sul adotaram práticas de reutilização dos banhos de caleiro, através de operações de retirada de gordura e separação dos sólidos (lado esquerdo da figura).

Para os banhos de curtimento contendo cromo, alguns dos curtumes adotam a reciclagem do cromo através da precipitação alcalina e/ou a reutilização dos banhos da etapa de curtimento passando-os por uma peneira, analisando a quantidade de cromo presente e adicionando o sal de cromo necessário (lado direito da figura) (GUTTERRES; MELLA, 2014). Em relação ao tratamento biológico, os sistemas de tratamento com lodos ativados de alguns curtumes utilizam fases aeróbias e anóxicas para remoção de nitrogênio.

Estes processos são eficientes na remoção da maioria dos poluentes gerados, fazendo com que o efluente se adeque à legislação com relação a cloretos, cálcio, sulfetos, cromo, sólidos totais, pH, DQO e DBO. Porém, os processos convencionais de tratamento de efluentes podem não ser eficientes na remoção de alguns contaminantes, em especial aqueles com potencial recalcitrante, como os corantes utilizados na etapa de tingimento.

2.4 Tratamento avançado de efluentes de curtume

Os tratamentos avançados de efluentes também podem ser chamados de tratamentos terciários. O tratamento terciário é o tratamento adicional necessário para eliminar as substâncias em suspensão e dissolvidos que permanecem após o tratamento secundário convencional, possibilitando, com isto, obter um efluente final de alta qualidade. Isto pode ser alcançado através de vários processos de tratamento físicos, químicos ou biológicos (GUPTA; ALI, 2013).

Os trabalhos que estudam a utilização destes tratamentos avançados podem ser divididos em dois tipos: trabalhos que utilizam soluções aquosas, misturando o poluente à água (GARG *et al.*, 2003; PICCIN *et al.*, 2013), e trabalhos que utilizam efluentes reais, obtidos em processos em escala piloto ou industrial (OZSOY; LEEUWEN, 2010; PICCIN *et al.*, 2014). Os primeiros são importantes para entender mecanismos de remoção e a efetividade dos métodos, enquanto estudos com efluentes reais são usados para obter parâmetros operacionais e permitem ter uma ideia mais realista de como o método se comportará na indústria.

Um método de tratamento avançado que apresenta resultados muito promissores é a ozonização. Balakrishnan *et al.* (2002) introduziram um sistema de ozonização em pontos estratégicos do tratamento de efluentes reais de curtumes e conseguiram reduzir os níveis DQO e DBO destes efluentes, além de reduzir odor, cor, turbidez e a presença de bactérias e vírus. Di Iaconi *et al.* (2009) integraram a ozonização ao tratamento biológico de efluentes

reais de curtumes e, com relação ao tratamento convencional, conseguiram diminuir a geração de lodo e os custos de operação em 30 e 4 vezes, respectivamente. Apesar dos estudos terem obtido bons resultados o elevado custo do ozônio pode ser um inconveniente importante destes processos.

Os processos de eletrocoagulação, eletro-oxidação, eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton foram testados por Isarain-Chavez *et al.* (2014) em efluentes reais de curtume. A comparação mostrou que a eletro-oxidação tem a maior eficiência na remoção de poluentes orgânicos. Além disso, também foram testadas as combinações destes métodos e os melhores resultados foram alcançados pela combinação da eletrocoagulação seguida pelo fotoeletro-Fenton já que houve uma remoção de COT de 90%. Em outro estudo a eletrocoagulação com eletrodos feitos de diferentes materiais (alumínio, cobre e ferro) foi testada na remoção de cromo de efluentes residuais de curtimento coletados em curtume. Resultados promissores mostraram uma remoção máxima de 97,76 % para o eletrodo de alumínio, 90,27 % para o eletrodo de ferro e 69,91 % para o de cobre (MELLA, 2013).

Outro grande problema dos efluentes de curtume que incentiva o estudo de tratamentos avançados é a alta concentração de nitrogênio nestes efluentes e a rigorosa legislação para este poluente. A concentração de nitrogênio total de Kjeldahl (NTK) não pode passar de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Resolução CONSEMA 128/2006) e as eficiências de remoção de nitrogênio nas estações de tratamento de curtumes não têm sido suficientes (MELLA, 2013).

Giacobbo *et al.* (2010) estudaram amostras de efluentes brutos de curtumes, coletados dos tanques de equalização das estações de tratamento de efluentes e de efluentes tratados (físico-químico e biológico). Os efluentes foram submetidos a sistemas de membranas de microfiltração que proporcionaram reduções de 40% na DQO, 16% nos ST e 10% no NTK do efluente bruto. Resultados mais eficientes foram obtidos por Shao-Lan *et al.* (2009). A remoção do nitrogênio amoniacal de efluentes de curtume foi realizada por adsorção utilizando zeólitas naturais e sintéticas. Os resultados mostraram que os processos de adsorção de nitrogênio amoniacal por zeólitas são muito eficientes. As zeólitas naturais apresentaram eficiência de 95,48% e as zeólitas sintéticas de 99,33% de adsorção de nitrogênio amoniacal quando mantido pH em 6,0. Gallego-Molina *et al.* (2013) tomaram duas medidas para diminuir a concentração de nitrogênio de efluentes de curtume. Foi feita a substituição dos sais de amônio por dióxido de carbono na desencalagem e a reutilização de efluentes de

desencalagem e purga após a filtração por membrana. As duas medidas juntas conseguiram uma redução de 53 % no nitrogênio total.

Immich *et al.* (2009) estudaram a adsorção como tratamento avançado para a remoção do corante Remazol Blue RR de soluções aquosas utilizando folhas de Neem como adsorvente alternativo e também avaliaram o impacto deste processo na toxicidade do efluente. A remoção do corante das soluções aquosas foi de 90%, indicando que este adsorvente tem boa eficiência de remoção deste corante. Além disso, o fator de toxicidade do efluente foi reduzido consideravelmente caindo de 12 para 8. Cabuk *et al.* (2013) estudaram a biossorção de corantes ácidos (Amarelo Reativo 85, Laranja Reativo 12 e Preto Reativo 8) pelo fungo *Paecilomyces* sp. Os autores obtiveram rendimentos superiores a 90% e também conseguiram diminuir a toxicidade destas soluções aquosas. Ortiz-Monsalve *et al.* (2014) avaliaram o uso de fungos da podridão branca para a descoloração de soluções aquosas de corante Vermelho Ácido 357 e alcançaram uma remoção de 95% com uma concentração inicial de 200 mg·L⁻¹.

Alguns dos processos acima podem não ser economicamente viáveis devido aos elevados custos e conhecimentos necessários para implementar e manter seu correto funcionamento, ou ainda, devido aos insumos, como o caso do ozônio e das zeólitas sintéticas. Porém o uso de tratamentos avançados de efluentes associados aos tratamentos convencionais melhora a qualidade final do efluente, podendo auxiliar na adequação aos padrões exigidos pela legislação e, em muitos casos, permitindo o reuso dessas águas.

2.5 Legislação e possibilidade de reuso

As leis que atualmente regulam a emissão de efluentes no Estado do Rio Grande do Sul são a Resolução CONAMA 357/2005 que classifica os corpos de água e dá diretrizes ambientais para o seu enquadramento, além de estabelecer condições e padrões de lançamento de efluentes, a Resolução CONSEMA 128/2006 que fixa padrões de emissão de efluentes líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais especificamente no Rio Grande do Sul e a Resolução CONSEMA 129/2006 que define critérios e padrões de emissão para toxicidade para efluentes líquidos lançados em águas superficiais do Rio Grande do Sul. Com relação aos corantes, esta legislação não estabelece padrões de emissão para cor, porém não pode ser atribuída cor aos corpos de água.

O reuso de efluentes é uma prática racional que contribui para a proteção ambiental. Esta técnica em curtumes está se tornando cada dia mais atrativa por reduzir o consumo de água e os altos custos de tratamento de águas, ou seja, a utilização deste tipo de técnica tem um grande impacto econômico. Por esta razão, este método já está sendo estudado por diversos autores.

Os tipos de reutilização de efluentes são classificados em quatro categorias principais: urbano, industrial, agrícola e de recarga de águas subterrâneas. O reuso industrial é particularmente importante porque o setor industrial é responsável por mais de 20% do consumo mundial de água doce. Além disso, os requisitos de tratamento para uso industrial da água estão relacionados com a aplicação da água. Dependendo da aplicação da água, em alguns casos, os processos de tratamento poderiam ser muito simples, o que pode ser economicamente muito vantajoso (GUTTERRES; AQUIM, 2013).

Nazer *et al.* (2006) propuseram algumas modificações na etapa de depilação/caleiro na qual os banhos residuais são reusados. Os autores propuseram usar água fresca no primeiro lote de peles e depois disso, a água residual gerada pode ser reutilizada até quatro vezes, sem redução na qualidade final dos couros.

Gutterres *et al.* (2010) testaram o reuso do banho da segunda lavagem de purga na primeira lavagem de purga, e do banho da lavagem da pré-desencalagem na operação de pré-desencalagem, e descobriram que este processo é viável. Também foi testado o reuso da primeira e da segunda lavagem de purga misturados nos processos de pré-desencalagem e de desencalagem sem tratamento prévio e mostrou-se que este procedimento é capaz de reduzir em 27% o consumo de água nas etapas de ribeira.

Os processos de separação por membranas podem ser utilizados para viabilizar o reuso. Fababuj-Roger *et al.* (2007) combinaram ultra-filtração e osmose reversa no tratamento de efluentes de curtumes e De Gisi *et al.* (2009) utilizaram a osmose reversa no fim do tratamento dos efluentes para completar a purificação. Nos dois casos os autores conseguiram viabilizar o reuso destas águas no próprio processo produtivo do couro.

Um estudo realizado por Aquim *et al.* (2010) mostrou que nos curtumes do estado do Rio Grande do Sul o reuso e o reciclo já são muito usados, principalmente nas etapas de

depilação e caleiro, porém nas etapas de acabamento molhado, como o tingimento, a maioria dos curtumes afirma não fazer nenhum tipo de reuso.

2.6 Adsorção

A adsorção é um fenômeno que envolve preferencialmente a transferência de massa. Acontece a acumulação ou concentração de substâncias em uma superfície ou interface. A fase que adsorve é conhecida como o adsorvente e o material sendo adsorvido é o adsorvato. Este fenômeno ocorre entre duas fases, podendo ser interface gás-sólido ou líquido-sólido (CECEN; AKTAS, 2011). No caso do tratamento de efluentes industriais geralmente a interface é do tipo líquido-sólido com a presença de um adsorvente sólido que pode ser de origem natural (minerais ou biomassa) ou rejeitos provindos da indústria. Segundo Ciola (1981), a adsorção é a tendência de acumulação de uma substância sobre a superfície de outra. Isto ocorre quando duas superfícies imiscíveis são postas em contato, já que a concentração de uma substância numa fase é maior na interface do que no seu interior. Desta forma, a adsorção é um fenômeno espontâneo responsável por diminuir a desordem no sistema.

Para Crini (2005), a adsorção já é reconhecida como um método eficaz, eficiente e econômico para o tratamento de águas. Esta técnica já é utilizada no tratamento de água potável removendo componentes causadores de gosto e cheiro, produtos químicos orgânicos sintéticos, compostos orgânicos formadores de cor e subprodutos da desinfecção. Também é possível remover componentes inorgânicos, incluindo alguns que representam risco à saúde como perclorato, arsênio e alguns metais pesados (CRITTENDEN, 2012). Entretanto, por ser considerado um fenômeno complexo, para o correto dimensionamento e compreensão de um sistema de adsorção, estudos devem ser realizados a fim de determinar os parâmetros de capacidade, velocidade, natureza e mecanismos da adsorção (KAVITHA; NAMASIVAYAM, 2008).

Para Cecen e Aktas (2011) são duas as principais forças motrizes que resultam na adsorção de um soluto de uma solução em uma fase sólida. A primeira delas está relacionada com a característica liofóbica do soluto. Logo, quando o solvente da fase líquida é a água, o fator mais importante que define a intensidade da adsorção é a hidrofobicidade do soluto. Um soluto que prefere estar em um sistema aquoso naturalmente será menos adsorvível por uma fase sólida que um soluto hidrofóbico. A segunda força motriz para a adsorção é a afinidade do soluto com o sólido devido à atração elétrica entre eles.

Dependendo da força de adsorção, isto é, da força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente, podem-se diferenciar dois tipos principais de adsorção: adsorção física e adsorção química. Para diferenciá-las podem ser usados diversos critérios em conjunto, sendo os principais o calor de adsorção, a velocidade de adsorção, a faixa de temperatura no qual a adsorção ocorre e a especificidade (CIOLA, 1981).

Segundo Cooney (1999), a adsorção física, também chamada de fisissorção, envolve forças relativamente fracas, sendo normalmente um processo que possibilita a dessorção. Além disso, ela ocorre em baixas temperaturas e não ocorre em sítios específicos, ou seja, o adsorvato é capaz de cobrir praticamente toda a área do adsorvente. Para Ciola (1981), nenhuma ligação química é quebrada ou feita e a natureza do adsorvato é inalterada. Já a adsorção química, ou quimissorção, envolve a efetiva troca ou compartilhamento de elétrons, sendo a reversão complexa na maioria dos casos, possui um alto calor de adsorção e ocorre apenas em sítios específicos na superfície do adsorvente (COONEY, 1999).

Estas duas formas de adsorção interagem entre elas e por isso é muito difícil distingui-las, porém é importante classificar o tipo de adsorção a fim de saber se pode ou não ocorrer a dessorção (CECEN; AKTAS, 2011). É possível classificar o tipo de adsorção por sua entalpia. Para adsorção física, a entalpia é, geralmente, menor que $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ já que envolve forças de Van der Waals. As interações eletrostáticas têm entalpias entre 20 e $80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e são normalmente classificadas como adsorção física. Já a adsorção química envolve entalpias entre 80 e $450 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (MACHADO *et al.*, 2011).

São muitos os fatores que influenciam a adsorção e eles estão relacionados com a forma com que o adsorvente, o adsorvato e o meio interagem entre si. Os principais deles são discutidos a seguir.

Para Cecen e Aktas (2011) a adsorção está muito relacionada com a área superficial específica do adsorvente. Quanto maior a área superficial específica maior seria a quantidade de soluto adsorvido pelo adsorvente. A área superficial específica é definida como a parte da área superficial total que está disponível para adsorção, logo quanto maior a porosidade do material, maior se espera que seja a quantidade de soluto que ele pode reter em sua superfície por unidade de massa. Porém essa relação nem sempre é verdadeira. A área superficial é

normalmente definida pela quantidade de N₂ (uma molécula pequena) que pode ser adsorvido a -196 °C.

As características físicas do adsorvato podem ser muito importantes no processo adsorativo. Em alguns casos, quanto maior o peso molecular e o número de grupos funcionais de um composto maior será sua capacidade de adsorver. O grau de solubilidade no solvente utilizado pode ser prejudicial, já que o solvente compete com o adsorvente na atração do soluto. Outro fator que pode ser importante é a polaridade; um adsorvato polar será preferivelmente adsorvido por um adsorvente apolar (CECEN; AKTAS, 2011).

Com relação ao efeito do pH da solução, ele é extremamente importante quando o adsorvente é capaz de se ionizar em resposta ao pH do meio, pois este efeito muda a forma como o adsorvente interage com o adsorvato (COONEY, 1999).

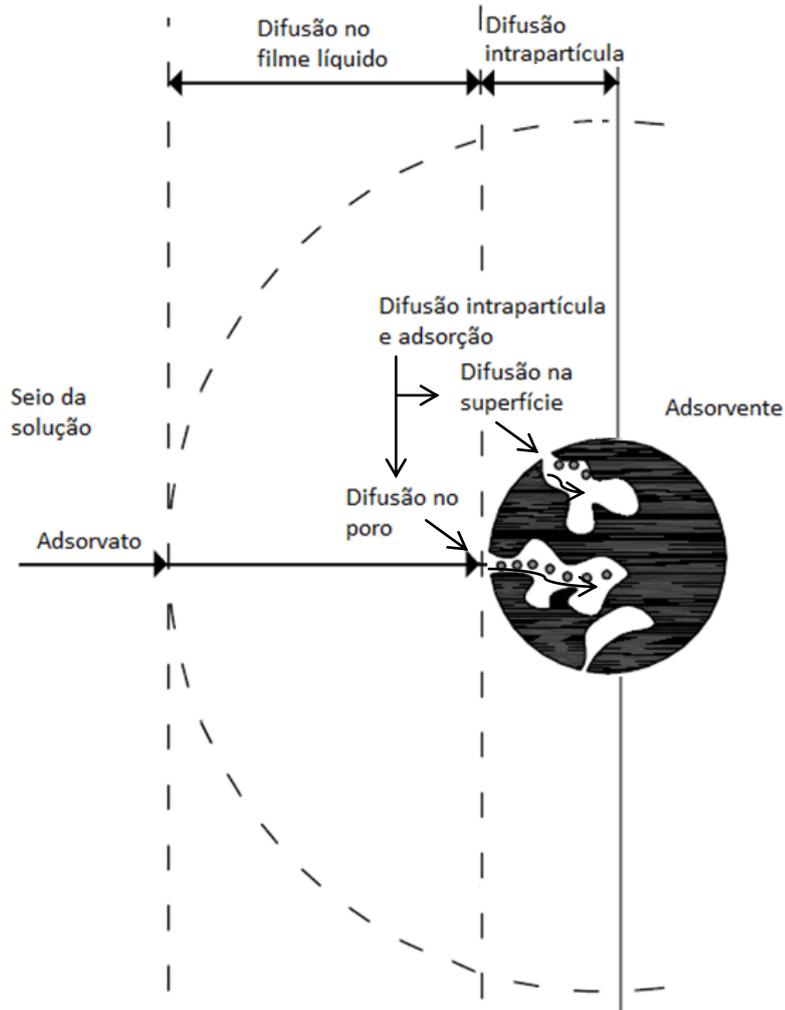
A ligação do adsorvato no sítio ativo do adsorvente é exotérmica, logo a adsorção deveria ser maior com uma diminuição da temperatura. Porém nem sempre isso acontece, aumentando a temperatura também aumenta a taxa de difusão do adsorvato através do líquido até os sítios ativos para a adsorção na superfície do adsorvente, que é endotérmica, e que pode levar a um aumento na adsorção (CECEN; AKTAS, 2011).

O desempenho do adsorvente depende muito da estrutura de seus poros. O número total de poros, seu formato e tamanho determina a capacidade de adsorção de um material. Com relação ao tamanho os poros podem ser classificados em micro, meso e macroporos e a maioria da área superficial dos adsorventes se encontra nos microporos. Por esse motivo eles são os mais importantes para a adsorção (CECEN; AKTAS, 2011).

2.7 Cinéticas de adsorção

Em um sistema de adsorção, o equilíbrio entre o adsorvente e o adsorvato é estabelecido no seio da solução. A cinética de adsorção pode ser definida como a taxa de aproximação ao equilíbrio. Isso se deve ao fato de que o equilíbrio não acontece instantaneamente, a adsorção é limitada por mecanismos de transferência de massa e depende das propriedades do adsorvente e do adsorvato.

Os mecanismos de transferência de massa são descritos a seguir. Eles também podem ser vistos na Figura 2.3.



Fonte: Autor

Figura 2.3: Mecanismos de transferência externa e intrapartícula (interna) de um adsorvato em uma partícula de adsorvente

Transferência de massa no seio do líquido: primeiramente o adsorvato deve ser transportado do seio da solução para a camada limite que envolve a partícula de adsorvente. Esta transferência de massa geralmente ocorre de forma espontânea (EROSA *et al.*, 2001)

Transferência de massa na camada limite: durante a transferência de massa do seio da corrente líquida para a superfície do sólido as moléculas situadas na fase líquida, fora da camada limite que circunda o adsorvente, necessitam ser transportadas até a superfície externa do material adsorvente, de modo a serem removidas da fase líquida. Este mecanismo de transferência de massa é conhecido por transferência externa de massa, ou difusão na camada limite ou ainda convecção (COONEY, 1999).

Difusão intrapartícula (interna): esta etapa envolve a transferência do adsorvato da superfície da partícula de adsorvente até um sítio de adsorção no interior da partícula. Ela é independente das condições hidrodinâmicas do sistema, porém depende do tamanho e estrutura dos poros da partícula. A difusão intrapartícula pode ser de dois tipos. Ela pode ser por difusão nos poros que é a difusão das moléculas de soluto em poros preenchidos por líquidos e ocorre geralmente em macroporos. Já a difusão na superfície é a difusão de solutos ao longo da superfície do adsorvente após a adsorção, ela só ocorre se as forças de atração da superfície não são fortes o suficiente para impedir a mobilidade das moléculas na superfície do poro em poros estreitos (microporos). As difusões no poro e na superfície podem ocorrer paralelamente no interior da partícula de adsorvente.

Adsorção: após a transferência do adsorvato para um sítio de adsorção disponível é formada uma ligação entre eles. Nos casos em que se tem adsorção física a formação da ligação física do adsorvato no adsorvente acontece muito rapidamente, portanto o passo mais lento, chamado o passo limitante da adsorção, vai controlar a taxa com que as partículas de adsorvato são removidas da solução (CECEN; AKTAS, 2011).

As cinéticas de adsorção são de fundamental importância para projeto e otimização dos processos de adsorção. A partir delas é possível obter dados relativos à velocidade de adsorção e a eficiência dos processos (ANNADURAI *et al.*, 2008). Para isso são utilizadas expressões empíricas que concordam com os dados experimentais (bom ajuste com os dados experimentais).

O modelo de pseudo-primeira ordem foi inicialmente desenvolvido por Lagergren (1898) para descrever a cinética do processo de adsorção de ácido oxálico e ácido malônico em carvão. Após a aplicação de algumas simplificações e desenvolvimentos matemáticos (ANNADURAI *et al.*, 2008) chega-se à equação apresentada na Tabela 2.2. Este modelo tem sido usado para descrever a adsorção de poluentes presentes em efluentes em diversas áreas.

Se a taxa de adsorção é um mecanismo de segunda ordem, o modelo utilizado é o de pseudo-segunda ordem (HO; MCKAY, 1998). Esta equação tem sido eficientemente utilizada para descrever a adsorção de íons metálicos e corantes de soluções aquosas (QIU *et al.*, 2009) e é apresentada na Tabela 2.2.

O modelo de Elovich foi desenvolvido por Zeldowitsch (1934). Esta equação é

utilizada para descrever a adsorção de gases em sistemas e, recentemente, também tem sido usada para descrever a adsorção de poluentes de soluções aquosas (CHEUNG *et al.*, 2001; SAG; AKTAY, 2002). A equação pode ser vista na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Principais modelos cinéticos de adsorção

Modelo Cinético	Equação
Pseudo-primeira Ordem	$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t))$
Pseudo-segunda Ordem	$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_2^2}\right) + \left(\frac{t}{q_2}\right)}$
Elovich	$q_t = \frac{1}{a} \ln(1 + abt)$

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

2.8 Adsorventes alternativos

Os adsorventes utilizados na indústria devem ter certas características. Eles devem ser específicos, baratos, fáceis e econômicos de regenerar, ter estabilidade mecânica nas condições de operação e não podem reagir com o substrato nem com os reagentes de regeneração (CIOLA, 1981). Nos casos em que os adsorventes não são regeneráveis eles devem apresentar outras vantagens, como o baixo custo e a facilidade de obtenção.

Segundo Sanghi e Bhattacharya (2002), os adsorventes mais comumente utilizados são o carvão ativado, a sílica gel que é uma matriz de dióxido de silício hidratada e a alumina que é um precipitado de óxidos e hidróxidos de alumínio. Isso se deve ao fato destes materiais apresentarem uma área superficial na ordem de milhares de metros quadrados por grama de material.

Dentre eles, carvão ativado é o adsorvente mais utilizado no tratamento de águas e efluentes industriais. Ele é um adsorvente carbonáceo poroso capaz de remover uma grande variedade de componentes orgânicos de águas e efluentes industriais e, da mesma forma,

alguns componentes inorgânicos. Este adsorvente apresenta altos valores de área superficial ($500 - 1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e um elevado volume de poros ($0,7 - 1,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) e por isso tem um grande potencial como adsorvente (CECEN; AKTAS, 2011). A sua fabricação envolve a pirólise de madeiras em atmosfera controlada, seguida da ativação e aquecimento a alta temperatura (CIOLA, 1981).

O carvão ativado é um excelente material para a adsorção, porém este material apresenta um elevado custo de aquisição e o baixo custo do adsorvente é um importante requisito na implantação de sistemas de tratamento de efluentes por adsorção. Uma alternativa para baixar os custos de produção do carvão ativado é utilizar como matéria-prima materiais alternativos, assim como resíduos industriais (ANGIN, 2014; MESTRE *et al.*, 2014) e resíduos da agricultura (BELHACHEMI *et al.*, 2014; GOKCE; AKTAS, 2014; OZDEMIR *et al.*, 2014; QIN *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2014; ZHENG *et al.*, 2014). O uso destes resíduos é muito vantajoso, pois além de diminuir os custos de produção, ajuda a diminuir o problema de disposição dos mesmos, mas deve ser cuidadosamente estudado já que a qualidade do carvão ativado produzido pode ser muito reduzida se comparada aos carvões convencionais.

Outros estudos têm buscado o uso de materiais alternativos diretamente como adsorventes. Estes materiais podem ser resíduos domésticos, subprodutos da agricultura, resíduos industriais, materiais provindos do mar (quitosana, resíduos do processamento de frutos do mar), minérios ou óxidos e hidróxidos metálicos (ALI *et al.*, 2012). Com isso, busca-se reaproveitar um material cujo destino, na maioria das vezes, seria o descarte com a vantagem de adquiri-lo a baixíssimo custo ou, em alguns casos, sem custo algum. A Tabela 2.3 apresenta os resultados de capacidade de adsorção para alguns estudos nesta área.

Tabela 2.3: Capacidade de adsorção para adsorventes alternativos

Adsorvente	Adsorvato	Capacidade de adsorção (mg·g ⁻¹)
¹ Cinzas de casca de arroz	Verde Básico 1	26,2
² Ramas de palmeira	Amarelo Básico 21	327
	Vermelho Básico 22	180
	Azul Básico 3	92
³ Serragem	Verde Básico 4	74,5
⁴ Quitosana	Vermelho Ácido 13	314,3
⁵ Cinzas volantes	Orto-clorofenol	98,7
	Para-clorofenol	118,6
⁶ Argila	Cu(II)	56,9
	Zn(II)	103,8
⁷ Lodo	Cd(II)	9,2

Fonte: ¹Mane *et al.* (2007); ²Nassar e Magdy (1997); ³Garg *et al.* (2003); ⁴Piccin *et al.* (2011); ⁵Aksu e Yener (2001); ⁶Musso *et al.* (2014); ⁷Siswoyo *et al.* (2014).

Piccin *et al.* (2011) estudaram a adsorção de um corante da indústria alimentícia em quitosana com diferentes características e obtiveram uma alta capacidade de adsorção. Na adsorção por serragem tratada quimicamente, Garg *et al.* (2003) mostraram que o adsorvente alternativo tem eficiência menor com relação ao carvão ativado, mas consegue remover quase 100% de corante da solução aquosa. Estudos feitos por Nassar e Magdy (1997) investigaram a adsorção de três corantes básicos em resíduos agrícolas e comprovaram que o custo de remover os corantes testados com este adsorvente alternativo não chega a 10% do custo que se teria utilizando o carvão ativado como adsorvente. Mane *et al.* (2007) utilizaram cinzas de casca de arroz na adsorção de corantes. Apesar de não apresentar alta capacidade de adsorção com relação aos estudos já apresentados aqui para a adsorção de corantes, os autores afirmam que este é um ótimo adsorvente, mostrando que o custo de aquisição é uma das principais características na escolha do adsorvente.

Na adsorção de mono cloro fenóis por cinzas volantes Aksu e Yener (2001) obtiveram capacidades de adsorção quase quatro vezes menores em comparação com o carvão ativado,

porém o baixo custo e abundância deste adsorvente fazem com que os autores acreditem que este processo possa ser usado em grande escala.

Musso *et al.* (2014) avaliaram a adsorção de metais comumente presentes em lixiviado de resíduo urbano por argilas naturais e obtiveram resultados suficientemente bons para que estas argilas possam ser usadas em barreiras para isolar esse tipo de lixiviado. Siswoyo *et al.* (2014) utilizaram como adsorvente do íon Cd(II) o lodo gerado no tratamento de água para consumo humano. Apesar de não terem chegado a altas capacidades de adsorção a utilização deste adsorvente alternativo é muito interessante, pois, além de ser de baixo custo, dá uma sobrevida a um resíduo que seria diretamente encaminhado para um aterro.

Nos curtumes existe o problema da grande geração de resíduos sólidos em diversas etapas do processo produtivo. Estes resíduos são uma das principais fontes de contaminação do meio ambiente devido à presença de matéria orgânica, sais, sulfetos, metais pesados e o lodo gerado na estação de tratamento de efluentes. Processar uma tonelada de pele salgada, gerando entre 200 e 250 kg de couro acabado, gera em média 600 kg de resíduos sólidos (COOPER *et al.*, 2011). Dentre estes, os resíduos de couro curtido ao cromo são os mais problemáticos. Eles são gerados em maior volume nas etapas de divisão, rebaixamento e recorte de couros *wet blue* e, devido à presença do metal pesado, são considerados perigosos e devem ser destinados a aterros de resíduos industriais perigosos (ARIP) onde permanecem de 300 a 500 anos até sua completa degradação. No Brasil, uma parte destes resíduos recentemente vem sendo utilizada como matéria-prima de fertilizantes para exportação, porém a maioria destes resíduos ainda é despejada nestes aterros especiais (COOPER *et al.*, 2011). Por isso, estudos que buscam reaproveitar estes resíduos são tão importantes e o seu reaproveitamento como adsorvente alternativo em processos de adsorção é uma opção muito vantajosa.

Atualmente já existem estudos utilizando o resíduo de couro curtido ao cromo como adsorvente para adsorver diversos tipos de poluentes. Arthy e Saravanakumar (2013) e Saravanabhavan *et al.* (2007) alcançaram remoções superiores a 90 % de corante azul ácido 45 (concentração inicial de $234,09 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e de azul ácido 113 (concentração inicial de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), respectivamente, em resíduos de couro. Gammoun *et al.* (2007) chegou à conclusão de que estes resíduos são bons para evitar a propagação de óleos e hidrocarbonetos em água já que podem adsorver estas substâncias em várias vezes o seu peso. Oliveira *et al.* (2008) testaram este adsorvente na remoção de metais e obtiveram capacidades de adsorção

relativamente altas ($133 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para Cr(VI) e $26 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para As(V)), mas o que realmente justifica sua utilização neste caso é a grande quantidade de resíduo produzido em todo o mundo. Também foram feitos estudos modificando o couro curtido ao cromo, taninos vegetais foram imobilizados na superfície dos resíduos para recuperar Cr(VI) de efluentes. O material se mostrou eficiente na remoção deste metal obtendo uma capacidade de adsorção máxima de $42 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (CHABAANE *et al.*, 2011).

2.9 Adsorção na indústria

Na indústria, a adsorção é utilizada principalmente no tratamento de efluentes a fim de remover substâncias que são resistentes a métodos de degradação biológica e que não são removidas eficientemente com métodos físico-químicos de tratamento de águas (COONEY, 1999). Ela também é uma técnica comprovada para a recuperação de algumas substâncias, como metais (VAN NGUYEN *et al.*, 2009).

Segundo Ciola (1981), na indústria existem dois tipos de processos de adsorção. Adsorção estática, quando o adsorvente e o fluido são mantidos estacionários (somente operam correntes de convecção naturais) e adsorção dinâmica, nos casos em que o fluido é posto em contato com uma corrente do substrato do qual se deseja eliminar constituintes. Esta área vem sendo extensivamente estudada por muitos autores para poder ser aplicada na indústria. A Tabela 2.4 apresenta alguns destes estudos.

Com relação à remoção de corantes, Hameed *et al.* (2009) estudaram o fenômeno de adsorção e obtiveram bons resultados ($q = 376,41 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), mas em seus estudos utilizaram soluções aquosas desses corantes, o que não permite entender o comportamento deste fenômeno em uma situação em que tem-se vários poluentes competindo entre si, como acontece na indústria. Ozsoy e Leeuwen (2010) realizaram seus estudos com diferentes corantes utilizando efluentes reais provindos da indústria de fabricação de doces e obtiveram resultados variando de 2 a $12 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ de capacidade de adsorção.

Tabela 2.4: Capacidade de adsorção para diversos poluentes de efluentes industriais

Fonte	Adsorvente	Adsorvato
¹ Indústria Têxtil	Cinzas	Verm. Reativo 120
² Fabricação de Semicondutores	Resina	Au(III)
³ Indústria de Revestimentos	Vermiculita	Cd(II), Pb(II) e Cu(II)
⁴ Indústria Nuclear	Casca de Tamarindo	U(VI)
⁵ Indústria Cerâmica	Cinzas	Boro
⁶ Fabricação de Doces de Frutas	Carvão Ativado	Corantes Alimentares
⁷ Indústria de Chapeamento de Cobre	Carvão Ativado	Cu(II)
⁸ Fabricação de Tubos Galvanizados	Argila Bentonita	Fe(II)

Fonte: ¹Hameed *et al.* (2009); ²Nguyen *et al.* (2010); ³Vieira Dos Santos e Masini (2007); ⁴Anirudhan e Radhakrishnan (2009); ⁵Chong *et al.* (2009); ⁶Ozsoy e Leeuwen (2010); ⁷Periasamy e Namasivayam (1996); ⁸Tahir e Rauf (2004).

Outro caso em que a adsorção apresentou bons resultados é a remoção de metais da água, com a intenção de tratar o efluente ou recuperar estes metais. No caso da recuperação de metais, Nguyen *et al.* (2010) estudaram a adsorção de Au(III) em um efluente obtido em uma indústria de fabricação de semicondutores para recuperar o Au(III) e obtiveram uma boa capacidade de adsorção ($147,05 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ de resina).

Para o tratamento de efluentes contaminados com metais, os resultados mais interessantes foram apresentados por Vieira Dos Santos e Masini (2007). Em seus estudos de remoção de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) por vermiculita foram comparados resultados de remoção destes íons em soluções aquosas e em efluentes reais retirados de uma indústria de revestimentos. Os resultados mostraram que para Pb(II) e Cu(II) houve uma decréscimo de 20% na remoção do efluente real com relação à solução aquosa. Já para Cd(II) o inverso ocorreu e a remoção aumentou 25%, denotando a complexidade das interações em matrizes de águas residuais. Outros bons resultados foram alcançados por Chong *et al.* (2009) com

efluentes da indústria cerâmica (remoção de 80% de Boro), por Periasamy e Namasivayam (1996) com efluentes de chapeamento de cobre (remoção de 95,6% de cobre) e por Tahir e Rauf (2004) com efluentes de fabricação de tubos galvanizados (remoção de mais de 90% do ferro contaminante).

2.10 Adsorção aplicada ao tratamento de efluentes em curtumes

No caso de efluentes de curtumes, o processo de adsorção não é comumente utilizado. Muitos estudos avaliam sua efetividade na remoção de poluentes presentes em curtumes, porém apenas alguns destes estudos fazem testes com efluentes da própria indústria coureira. Na maioria dos trabalhos este processo tem sido estudado para a remoção de cromo e corantes provenientes das etapas de curtimento e tingimento. Também são vistos estudos para a remoção de polifenóis, compostos naftalênicos e amônia. A Tabela 2.5 apresenta resultados da literatura relativos a processos de adsorção no tratamento de alguns contaminantes da indústria coureira.

As maiores capacidades de adsorção foram obtidas para corantes, mas também se obtiveram bons resultados para remoção de Cr(III) e Cr(VI) e para surfactantes aniônicos. Com relação à adsorção de corantes, Wang *et al.* (2006) estudaram a adsorção de dois corantes aniônicos, por resíduos de couro *wet white* tratados com Fe(III) e concluíram que as interações eletrostáticas são o mecanismo predominante na adsorção e que o pH ácido favoreceu o processo. Cheng *et al.* (2009) e Sepulveda *et al.* (2004) estudaram a adsorção do mesmo corante, o Preto Ácido 1, porém com diferentes adsorventes. A quitosana obteve uma capacidade de adsorção mais de quarenta vezes maior que a turfa, sendo a diferença devido às interações entre adsorvente e adsorvato.

Com relação à adsorção de cromo, Volzone e Garrido (2008) demonstraram que é possível alcançar boas capacidades de adsorção com bentonita modificada com Al(OH)₃ para Cr(III). Em seus estudos foi feita uma importante comparação entre adsorção em soluções aquosas de Cr(III) e em efluentes de curtimento contendo Cr(III) coletados em um curtume. Os resultados para a capacidade de adsorção foram de aproximadamente 120 mg·g⁻¹ para a solução aquosa e 24 mg·g⁻¹ para o efluente real. Os autores concluíram que esta grande diferença provavelmente ocorre devido à presença de outros poluentes que interferem na adsorção. Tahir e Naseem (2007) e Fahim *et al.* (2006) também utilizaram em seus trabalhos

efluentes reais provenientes de curtumes e encontraram valores de capacidade adsorção de Cr(III) semelhantes aos encontrados por Volzone e Garrido (2008).

Tabela 2.5: Capacidade de adsorção de poluentes da indústria coureira por vários adsorventes

Adsorvente	Adsorvato	Capacidade de adsorção (mg·g ⁻¹)
¹ Fibras de colágeno com Fe(III)	Amarelo Direto 11	302,1
	Amarelo Ácido 11	490,0
² Quitosana	Preto Ácido 1	1078,0
³ Turfa	Preto Ácido 1	25,0
⁴ Zeólita sintética	Amônia	19,9
⁵ Bentonita modif. com Al(OH) ₃	Cr(III)	~120,0
⁶ Argila betuminosa	Cr(III)	49,8
⁷ Carvão Ativado	Cr(III)	41,2
⁸ Carvão Ativado	Ác. Naftalênico Sulfônico	183,5
⁹ Organo-bentonita	Polifenóis	1,5

Fonte: ¹Wang *et al.* (2006); ²Cheng *et al.* (2009); ³Sepulveda *et al.* (2004); ⁴Shao-Lan *et al.* (2009); ⁵Volzone e Garrido (2008); ⁶Tahir e Naseem (2007); ⁷Fahim *et al.* (2006); ⁸Song *et al.* (2006); ⁹Marsal *et al.* (2009).

Os resultados da remoção de amônia (SHAO-LAN *et al.*, 2009) e de polifenóis (MARSAL *et al.*, 2009) foram obtidos com soluções que simulam as concentrações iniciais comumente encontradas em efluentes de curtumes. Já os estudos realizados por Song *et al.* (2006) para remoção de ácido naftaleno sulfônico foram realizados com efluentes reais obtidos na indústria.

Um adsorvente especialmente conveniente para o tratamento de efluentes em curtume é o resíduo de couro curtido ao cromo. Gerado no curtume, este material não apresentaria nenhum custo para sua aquisição nem transporte, e nenhum custo adicional com disposição após seu reaproveitamento como adsorvente. Trabalhos que tentam aproveitar estas características tão vantajosas já estão sendo realizados. Alguns deles são apresentados na

Tabela 2.6.

Tabela 2.6: Capacidade de adsorção por couro curtido ao cromo de poluentes da indústria coureira

Autor	Adsorvato	q (mg·g ⁻¹)
Zhang <i>et al.</i> (2006)	Surfactante Aniônico	438,0
Marsal <i>et al.</i> (2012)	Polifenóis	244,0
Zhang e Shi (2004)	Amarelo Ácido 11	980,4
	Vermelho Direto 31	1369,0
Oliveira <i>et al.</i> (2007)	Vermelho Reativo X6BN	163,0
Piccin <i>et al.</i> (2013)	Vermelho Ácido 357	250,6
	Amarelo Ácido 194	217,2
	Preto Ácido 210	476,2

A adsorção de surfactantes nos resíduos de couro curtido ao cromo foi testada por Zhang *et al.* (2006) utilizando três surfactantes diferentes, um aniônico, um catiônico e outro não-iônico. A adsorção dos surfactantes catiônico e não-iônico foi limitada, mas o surfactante aniônico apresentou altas capacidades de adsorção, já que a superfície catiônica do couro *wet blue* atrai as moléculas de surfactante carregadas negativamente. Com relação à adsorção de polifenóis em resíduos de couro curtido ao cromo, Marsal *et al.* (2012) encontraram capacidades de adsorção muito superiores às encontradas para organo-bentonita (MARSAL *et al.*, 2009) apresentadas na Tabela 2.5.

Zhang e Shi (2004) estudaram o processo de adsorção de corantes aniônicos no resíduo de couro curtido ao cromo. O corante que obteve a maior capacidade de adsorção foi Vermelho Direto 31 devido ao fato de ter um maior peso molecular e um maior número de grupos aniônicos se comparado com o Amarelo Ácido 11. Além disso, a Tabela 2.5 também apresenta valores observados para a capacidade de adsorção deste corante amarelo, nesse caso utilizando fibras de colágeno com Fe(III) como adsorvente. O valor encontrado foi metade do que foi encontrado para o resíduo de couro.

Oliveira *et al.* (2007) testaram a adsorção de corantes em resíduos de cromo contendo cromo, resíduos de cromo após a extração de cromo e couro completamente sem cromo. Os valores mais elevados de capacidade de adsorção foram encontrados para o resíduo contendo cromo, seguidos do couro após a extração e, finalmente, couro sem cromo. Estes resultados mostram que o mecanismo de adsorção na superfície do couro se deve às interações eletrostáticas causadas pelos cátions de cromo na matriz do couro. Os resultados mostraram que este resíduo é uma alternativa interessante a outros adsorventes com custos de aquisição mais elevados.

Piccin *et al.* (2013) estudaram os resíduos de couro curtido ao cromo como adsorvente para os corantes Vermelho Ácido 357, Amarelo Ácido 194 e Preto Ácido 210, corantes comerciais comumente utilizados no tingimento de couros, avaliando os mecanismos de adsorção. Nestes estudos foram encontraram bons valores de capacidade de adsorção, porém é importante ressaltar que todos os experimentos foram realizados utilizando soluções aquosas destes corantes.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Neste capítulo são descritos os procedimentos utilizados para investigar a utilização do método de adsorção para o tratamento de efluentes de curtume contendo corantes utilizando resíduo de couro curtido ao cromo como adsorvente. Primeiramente, a etapa de acabamento molhado do couro foi reproduzida em um fulão em escala piloto para a coleta dos efluentes. Estes efluentes foram tratados nos testes de adsorção em fulões em escala laboratorial. Os testes foram realizados em duas etapas. Na primeira etapa foi utilizado um planejamento experimental para a triagem dos fatores que afetam a adsorção, subsequentemente foi utilizada uma metodologia de superfície de resposta, um delineamento composto central rotacional, para avaliação da curvatura do sistema. Com esses resultados foi feita uma otimização multi-resposta utilizando a função *desirability*.

3.1 Materiais

O adsorvente utilizado nos ensaios de adsorção foi o resíduo de couro curtido ao cromo. Este resíduo de couro foi obtido em um curtume local (Portão, RS) e é proveniente da etapa de rebaixamento para ajuste da espessura do couro *wet blue* antes de iniciar o acabamento molhado, sendo gerado na forma de serragem ou farelo. Esse resíduo foi seco em estufa a 60 °C sob vácuo de -68 kPa durante 48 h. Após seco, os resíduos foram moídos em moinho de facas de laboratório (WILEY MILL, Modelo Padrão nº 3) e separados entre peneiras de 6, 8, 12 e 42 mesh para obter três tamanhos médios de partícula de 0,9; 1,9 e 2,9 mm. Na Figura 3.1 é mostrado este adsorvente.



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

O corante utilizado foi fornecido pela Unidade de Negócios em Couro da Companhia Lanxess (São Leopoldo/RS, Brasil). Este corante foi o Vermelho Ácido 357, de nome comercial Baygenal Vermelho GT, um corante diazo-dissulfonado cromo complexado de fórmula molecular $C_{32}H_{20}CrN_{10}O_{14}S_2 \cdot 3Na$, caráter aniônico, peso molecular $956,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ pureza de 55%, solubilidade de $60 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ em água e número CAS 57674-14-3. Todas estas informações foram fornecidas pelo fabricante.

3.2 Coleta dos efluentes

Para obter efluentes líquidos com características similares ao que é gerado na operação de acabamento molhado de couro na indústria, foi gerado um efluente sintético em escala piloto. A etapa de acabamento molhado foi reproduzida em um fulão em escala piloto (Master modelo FLD-8) visto na Figura 3.4 (a), com um couro *wet blue* (couro curtido ao cromo) de meia pele bovina, o qual foi submetido ao acabamento molhado. A formulação completa é apresentada na Tabela 3.1, onde as porcentagens de insumos foram calculadas sobre o peso do couro (6,5 kg).

Tabela 3.1: Formulação completa utilizada para a obtenção dos efluentes de tingimento

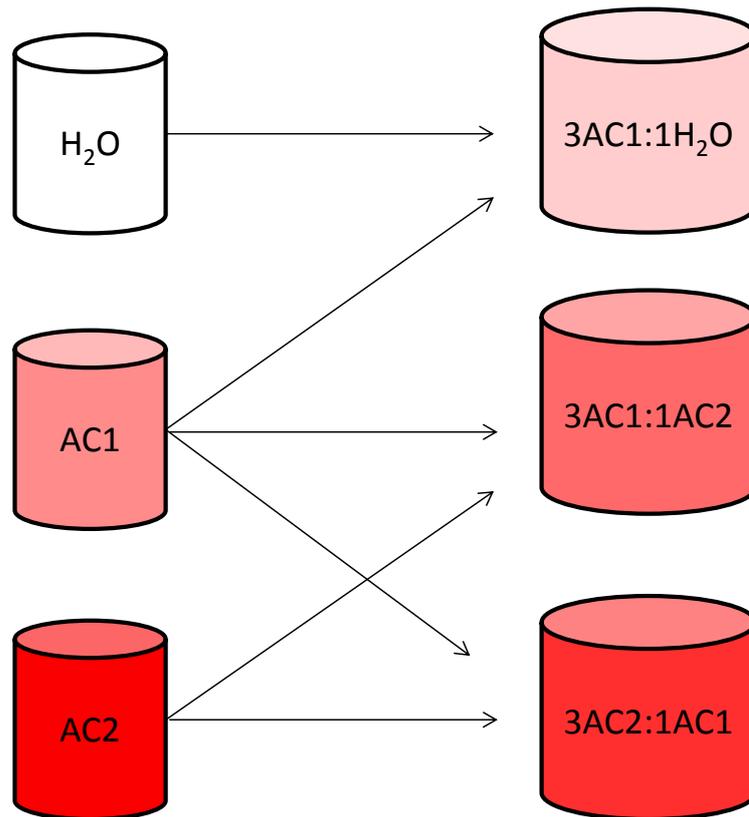
%	Produto	Tempo (min)	Controle
Etapa 1 – Remolho			
300	Água 30 °C		
0,2	Ácido fórmico (1:10)		
0,2	Surfactante (Eusapon L-DE)	30	Esgotar
Etapa 2 – Desacidulação			
150	Água 45 °C		
2	Formiato de sódio		
0,5 + 0,5	Bicarbonato de sódio	60	pH 5,5; Esgotar
Etapa 3 – Lavagem			
300	Água 25 °C	10	Esgotar
Etapa 4 - Engraxe-Recurtimento-Tingimento I			
50	Água 25 °C		
2	Óleo sintético (1:5 60 °C) (Lipodermliker LA-1)	20	
5	Recurtente sintético (Sandotan SGP)		
3	Recurtente polimérico (Relugan RV)	60	
3	Naftaleno sulfônico (Tanicor AS6P)		
2,5	Corante (Vermelho Ácido 357)	60	Atravessamento
150	Água 60 °C		
6	Óleo sintético (1:5 60 °C) (Lipodermliker LA-SLF)	50	
1	Ácido fórmico (1:10)	20	
0,5 + 0,5	Ácido fórmico (1:10)	30	pH 3,5; Esgotar
Etapa 5 – Lavagem			
200	Água 25 °C	10	Esgotar

Tabela 3.1 (continuação) – Formulação completa utilizada para a obtenção dos efluentes de tingimento

Etapa 6 - Tingimento II			
100	Água 60 °C		
1,5	Corante (Vermelho Ácido 357)	30	
1	Ácido fórmico (1:10)	15	Esgotar
Etapa 7 – Lavagem			
300	Água 25 °C	10	Esgotar

Os efluentes gerados em cada etapa desta formulação foram coletados e depois misturados a fim de gerar duas amostras compostas. A amostra composta 1 (AC1) contém os efluentes de todas as etapas (1) a (7), logo tem uma concentração de corante mais baixa. Já a amostra composta 2 (AC2) é formada apenas pelos efluentes das etapas após a adição de corante (4), (5), (6) e (7) por isso tem uma concentração mais alta, já que o corante não foi tão diluído quanto na amostra composta 1.

A fim de avaliar a importância da concentração do corante no meio líquido na adsorção do corante Vermelho Ácido 357 foi necessário fazer misturas com as amostras compostas AC1 e AC2, obtendo novas concentrações. Inicialmente foi feita a mistura das duas amostras (1:1) gerando um efluente de concentração média (ACM). Com a necessidade de novas concentrações foram feitas misturas envolvendo as amostras compostas (AC1 e AC2) e água. Uma concentração mais baixa que a de AC1 foi obtida misturando três partes da amostra composta 1 e uma parte de água, uma concentração intermediária entre AC1 e ACM foi obtida misturando três partes da amostra composta 1 e uma da amostra composta 2, e uma concentração intermediária entre ACM e AC2 foi obtida misturando uma parte da amostra composta 1 com três partes da amostra composta 2. Isto também pode ser visto no esquema apresentado na Figura 3.2. Estas amostras foram armazenadas sob refrigeração a uma temperatura de 10 °C para posterior uso nos ensaios de adsorção.



AC1: amostra composta 1; AC2: Amostra composta 2

Figura 3.2: Misturas realizadas para a obtenção de novos níveis de concentração de corante no meio líquido

O couro semi-acabado produzido com esta formulação é visto na Figura 3.3. O tingimento realizado obteve bons resultados, o couro apresentou uma cor intensa e uniforme, como esperado e o atravessamento do corante Vermelho Ácido 357 foi satisfatório.



Figura 3.3: Couro semi-acabado produzido na geração dos efluentes de tingimento

3.3 Caracterização dos efluentes de tingimento

Para fins de caracterização dos efluentes de tingimento, foram realizadas análises de concentração de corante (C) por espectrofotometria Visível (PG Instruments, modelo T80) a $\lambda_{\text{máx}}$ 494 nm, sólidos seguindo as normas ABNT NBR 13572:2012 (Água residuária e banho residual resultantes de curtume - Determinação de sólidos totais e sólidos suspensos totais) e ABNT NBR 14550:2000 (Couro - Banho residual e efluente líquido - Determinação do teor de sólidos dissolvidos, dissolvidos fixos e dissolvidos voláteis), Cr(III) residual pela norma ABNT NBR 13341:2010 (Couro – Banho residual de curtimento e recurtimento – Determinação do teor de óxido de cromo III), Nitrogênio Total de Kjeldahl (NTK) pela norma ASTM D3590-11 (*Standard Test Methods for Total Kjeldahl Nitrogen in Water*) e Carbono Orgânico Total (COT) seguindo o método instrumental TOC-IC (Shimadzu SSM-5000A, Japão).

Em todos os casos, estas caracterizações foram feitas para as duas amostras compostas, AC1 e AC2, em duplicata ou triplicata.

3.4 Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados em fulões em escala laboratorial (Mathis modelo LFA) como é mostrado na Figura 3.4 (b), uma vez que o propósito deste trabalho é utilizar equipamentos disponíveis em curtumes para tratamento dos efluentes. Em cada ensaio foi utilizado 1 L de efluente de tingimento. Para o ajuste de pH foram utilizados ácido fórmico e hidróxido de sódio. O pH de uma massa de adsorvente (resíduos de couro curtido ao cromo) conhecida também foi ajustado adicionado 300 ml de solução tampão de McIlvaine, sendo essa mistura deixada em contato por 10 minutos antes de ser colocada em contato com o efluente. Depois disso, o efluente e o adsorvente foram colocados no fulão com temperatura e velocidade de rotação pré-definidas. A diluição provocada pela adição de ácidos/base e tampão para correção de acidez foi considerada nos cálculos. Alíquotas foram retiradas ao longo do experimento em intervalos de tempos pré-estabelecidos para leituras de concentração de corante. Os valores obtidos foram utilizados para a determinação da capacidade de adsorção a fim de obter os parâmetros cinéticos e a percentagem de remoção de corantes.

a)



b)



Figura 3.4: Fulões: (a) fulão em escala piloto para teste de tingimento e coleta de efluentes de tingimento e (b) fulão em escala laboratorial para ensaios de adsorção

A capacidade de adsorção em certo tempo (q_t), a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) e a remoção de corantes (R) são as respostas de interesse deste estudo. A capacidade de adsorção em certo tempo é definida como a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente, ou seja, a quantidade de corante adsorvido por unidade de massa de couro, ela é representada pela Equação 1. Já a capacidade de adsorção no equilíbrio é a

quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio e foi obtida através dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem (uma descrição detalhada destes modelos cinéticos já foi discutida anteriormente na seção 2.6). Finalmente, a remoção de corantes quantifica a quantidade de corante que foi removido dos efluentes de tingimento sem levar em consideração a quantidade de adsorvente que foi utilizado e é representada pela Equação 2.

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad \text{Eq. 1}$$

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} 100 \quad \text{Eq. 2}$$

onde m é a massa de adsorvente (g), V é o volume total de solução (L), C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e C_t ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) são a concentração de soluto no início do experimento e num tempo t (min), respectivamente.

A precisão dos modelos com relação aos dados experimentais foi analisada pelo coeficiente de determinação R^2 , que é apresentado pela Equação 3, e pelo erro médio relativo E , apresentado pela Equação 4, para cada modelo proposto e os respectivos dados experimentais.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_{\text{mod}}^i - y_{\text{exp}}^i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_{\text{exp}}^i - \bar{y}_{\text{exp}}^i)^2} \quad \text{Eq. 3}$$

$$E = \frac{100(\%)}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|y_{\text{mod}}^i - y_{\text{exp}}^i|}{y_{\text{exp}}^i} \quad \text{Eq. 4}$$

sendo y_{exp}^i os valores experimentais observados, y_{mod}^i os valores preditos pelo modelo e \bar{y}_{exp}^i a média do valor experimental observado nos n dados experimentais.

3.5 Delineamento experimental

3.5.1. Planejamento experimental Plackett-Burman

Os ensaios de adsorção foram realizados conforme um planejamento experimental fatorial fracionado Plackett–Burman para a triagem de variáveis (Plackett e Burman, 1946). Foram selecionados sete parâmetros para serem investigados: a concentração de adsorvente (W), o pH, a temperatura (T), a concentração de corante (C), a velocidade de Rotação (Rot), o tempo (t) e o diâmetro de partícula (Dp). E para ter um entendimento completo do sistema, precisou-se estudar o efeito dessas variáveis independentes em duas variáveis de respostas, sendo elas a capacidade de adsorção em um determinado tempo (q_t) e a Remoção de corante (R). A Tabela 3.2 apresenta os níveis codificados e os respectivos valores reais para os fatores estudados no planejamento experimental. A Tabela 3.3 apresenta a matriz codificada do planejamento usado nesta etapa dos experimentos, sendo que entre parênteses são apresentados os valores reais das variáveis.

Tabela 3.2: Fatores e seus níveis no planejamento experimental Plackett-Burman

Fator / Nível	-1	0	+1
W (g·L ⁻¹)	5	10	15
pH	3	4,5	6
T (°C)	25	45	65
C	AC1	ACM	AC2
Rot (rpm)	20	35	50
t (min)	60	105	150
Dp (mm)	0,9	1,9	2,9

W: Concentração de adsorvente; T: temperatura; C: concentração de corante; Rot: velocidade de rotação; t: tempo; Dp: diâmetro médio de partícula; AC1: Amostra composta 1; AC2: Amostra composta 2; ACM: Mistura de AC1 e AC2

Tabela 3.3: Fatores e seus níveis no planejamento experimental Plackett-Burman e valores observados para as respostas estudadas

Exp.	W (g·L ⁻¹)	pH	T (°C)	C	Rot (rpm)	t (min)	Dp (mm)
1	15 (+1)	6 (+1)	25 (-1)	AC1 (-1)	20 (-1)	150 (+1)	2,9 (+1)
2	5 (-1)	6 (+1)	65 (+1)	AC2 (+1)	20 (-1)	60 (-1)	2,9 (+1)
3	15 (+1)	3 (-1)	65 (+1)	AC1 (-1)	20 (-1)	60 (-1)	2,9 (+1)
4	15 (+1)	6 (+1)	25 (-1)	AC2 (+1)	50 (+1)	60 (-1)	0,9 (-1)
5	5 (-1)	6 (+1)	65 (+1)	AC2 (+1)	20 (-1)	150 (+1)	0,9 (-1)
6	15 (+1)	6 (+1)	65 (+1)	AC1 (-1)	50 (+1)	60 (-1)	0,9 (-1)
7	15 (+1)	3 (-1)	65 (+1)	AC2 (+1)	50 (+1)	150 (+1)	2,9 (+1)
8	15 (+1)	3 (-1)	25 (-1)	AC2 (+1)	20 (-1)	150 (+1)	0,9 (-1)
9	5 (-1)	3 (-1)	25 (-1)	AC2 (+1)	50 (+1)	60 (-1)	2,9 (+1)
10	5 (-1)	6 (+1)	25 (-1)	AC1 (-1)	50 (+1)	150 (+1)	2,9 (+1)
11	5 (-1)	3 (-1)	65 (+1)	AC1 (-1)	50 (+1)	150 (+1)	0,9 (-1)
12	5 (-1)	3 (-1)	25 (-1)	AC1 (-1)	20 (-1)	60 (-1)	0,9 (-1)
13	10 (0)	4,5 (0)	45 (0)	ACM (0)	35 (0)	105 (0)	1,9 (0)
14	10 (0)	4,5 (0)	45 (0)	ACM (0)	35 (0)	105 (0)	1,9 (0)
15	10 (0)	4,5 (0)	45 (0)	ACM (0)	35 (0)	105 (0)	1,9 (0)
16	10 (0)	4,5 (0)	45 (0)	ACM (0)	35 (0)	105 (0)	1,9 (0)

W: Concentração de adsorvente; T: temperatura; C: concentração de corante; Rot: velocidade de rotação; t: tempo; Dp: diâmetro médio de partícula; AC1: amostra composta 1; AC2: amostra composta 2; ACM: mistura de AC1 e AC2

Como foi apresentado na Tabela 3.2, neste planejamento experimental testou-se o uso de altas concentrações de adsorvente (W). Levando em consideração resultados anteriores (Piccin, 2013) e o fato de que o material utilizado como adsorvente está presente em abundância dentro dos curtumes, a utilização de altas concentrações de adsorvente, se necessário, não representa nenhum prejuízo no processo.

Com relação ao pH optou-se por trabalhar com valores de pH de ácidos a neutros já que se espera que banhos de acabamento molhado tenham valores de pH mais ácidos devido às características do couro *wet blue* (com pH de aproximadamente 4) e às condições ácidas necessárias para a fixação do corante. Estas condições também facilitam o ajuste do pH para o processo de adsorção e, como já foi visto no estudo do pH em trabalhos anteriores (Piccin *et al.*, 2012), o pH ácido favorece este sistema de adsorção.

Como foi visto em trabalhos anteriores (Piccin *et al.*, 2013), temperaturas elevadas favorecem a adsorção do corante Vermelho Ácido 357 pelos resíduos de couro curtido ao cromo em curtos períodos de tempo. Levando isso em consideração e o fato de que curtumes trabalham sempre com temperatura ambiente ou superior escolheu-se trabalhar com a faixa de temperaturas apresentadas na Tabela 3.2.

Os níveis utilizados para a concentração de corante são definidos pelas concentrações dos efluentes gerados, considerando a diluição para ajuste de pH, como colocado anteriormente. Logo, o nível -1 terá uma concentração mais baixa (AC1), o nível +1 terá a concentração mais elevada (AC2) e o nível 0 terá a concentração da mistura 1:1 destes dois efluentes (ACM).

A velocidade de rotação variou de valores baixos, mais normalmente utilizados em curtumes, até rotações elevadas com o intuito de investigar se maiores velocidades podem beneficiar a adsorção do corante ou se é mais vantajoso utilizar as velocidades baixas comumente vistas nos curtumes, o que também pode trazer benefícios com relação à economia de energia.

Os tamanhos médios de partícula foram escolhidos porque tamanhos menores seriam inadequados para o processo, já que sua separação dos efluentes tratados seria mais difícil e sua preparação requereria um gasto energético maior, ou seja, quanto menor o nível de processamento do couro mais econômico será o processo.

3.5.2. Delineamento Composto Central Rotacional

Após a análise do planejamento inicialmente proposto foram selecionadas as variáveis mais significativas neste processo de adsorção. Para fazer a otimização dos resultados encontrados foi proposto um delineamento composto central rotacional (DCCR), a fim de obter-se um modelo estatístico quadrático (BOX; WILSON, 1951; BOX; HUNTER, 1957). A

matriz genérica do DCCR usado nesta etapa dos experimentos é apresentada na Tabela 3.4, para k fatores de estudo.

Tabela 3.4: Matriz genérica para o planejamento DCCR

Exp.	X ₁	X ₂	...	X _k
1	-1	-1	...	-1
2	+1	-1	...	-1
...
2 ^k	+1	+1	+1	+1
2 ^k +1	-α	0	0	0
2 ^k +2	+α	0	0	0
2 ^k +3	0	-α	0	0
...
2 ^k +2·k	0	0	0	+α
2 ^k +2·k+PC1	0	0	0	0
2 ^k +2·k+PC2	0	0	0	0
2 ^k +2·k+PC3	0	0	0	0
2 ^k +2·k+PC4	0	0	0	0

Sendo k o número de fatores estudados, definidos anteriormente no planejamento fatorial fracionário (Plackett-Burman), α os pontos axiais sendo seus valores codificados calculados a da raiz quarta de 2^k, e PC os pontos centrais. O modelo estatístico gerado a partir desse planejamento é apresentado na equação 5.

$$y_{\text{mod}} = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \epsilon \quad \text{Eq.5}$$

Sendo y_{mod} os valores preditos pelo modelo, β_0 a média dos valores de y, β_i os coeficientes dos efeitos principais dos fatores de estudo X_i , β_{ij} os coeficientes dos efeitos de interação, β_{ii} os coeficientes dos efeitos quadráticos dos fatores de estudos e ϵ o erro de predição do modelo.

Todos os dados encontrados nos planejamentos experimentais Plackett-Burman e delineamento composto central rotacional foram analisados com o auxílio do *software* STATISTICA 10.0®, um programa de métodos estatísticos criado pela empresa StatSoft.

3.5.3. Otimização multi-resposta com a função *desirability* de Derringer

Após a análise do DCCR, as condições experimentais otimizadas para a obtenção das melhores respostas de capacidade de adsorção e remoção foram obtidas utilizando a função *desirability* de Derringer. Esta função tem por objetivo encontrar as condições de operação que garantam o cumprimento dos critérios para todas as respostas envolvidas e, ao mesmo tempo, proporcionar o melhor possível na resposta conjunta (CANDIOTI *et al.*, 2014; DERRINGER; SUICH, 1980).

Neste método primeiramente cada resposta y_i deve ser convertida em uma função individual *desirability* d_i , que varia em uma faixa de $0 \leq d_i \leq 1$. Se a resposta for a desejada, $d_i = 1$, já se a resposta estiver fora da região aceitável $d_i = 0$. Desta forma, a escolha das variáveis independentes é feita tentando alcançar o maior valor possível de *desirability* global:

$$D = (d_1 \cdot d_2 \cdot d_3 \cdot \dots \cdot d_n)^{1/n} \quad \text{Eq. 6}$$

sendo n o número de variáveis de resposta.

Se o valor alvo T_d para a resposta y for um valor máximo teremos:

$$d = \begin{cases} 0 & y < L \\ \left(\frac{y - L}{T_d - L} \right)^s & L \leq y \leq T_d \\ 1 & y > T_d \end{cases} \quad \text{Eq. 7}$$

Em que L é o menor valor aceitável para a resposta e s é o peso, que quando é igual a um, a função *desirability* é linear. Escolhendo $s > 1$, mais ênfase será dada aos pontos próximos ao valor alvo e escolhendo $s < 1$, isso será menos importante.

Se o valor alvo T_d para a resposta y for um valor mínimo teremos:

$$d = \begin{cases} 1 & T_d < y \\ \left(\frac{U - y}{U - T_d} \right)^t & T_d \leq y \leq U \\ 0 & y > U \end{cases} \quad \text{Eq. 8}$$

em que U é o maior valor aceitável para a resposta e t é o peso.

A função bilateral *desirability* é aquela em que o valor desejado T_d está localizado entre os limites inferior L e superior U , sendo definida por:

$$d = \begin{cases} 0 & y < L \\ \left(\frac{y - L}{T_d - L} \right)^s & L \leq y \leq T_d \\ \left(\frac{U - y}{U - T_d} \right)^t & T_d \leq y \leq U \\ 0 & y > U \end{cases} \quad \text{Eq. 9}$$

O processo de otimização multi-resposta foi realizado selecionando a opção “*profile and desirability*” do *software* STATISTICA 10.0®.

Finalmente, as condições experimentais ótimas foram reproduzidas para comprovar os resultados obtidos. Este ensaio foi conduzido no fulão em escala piloto (Master modelo FLD-8) visto na Figura 3.4 (a) tratando um volume de efluente de tingimento de 15 litros.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos com relação à caracterização dos efluentes gerados e aos ensaios de adsorção, bem como é feita a discussão destes resultados.

4.1 Caracterização dos efluentes de tingimento

A caracterização das amostras compostas 1 e 2 (AC1 e AC2), geradas a partir das misturas dos efluentes do acabamento molhado de um couro realizado em fulão, seguindo a metodologia vista na seção 3.2, é apresentada na Tabela 4.1. Os resultados demonstram a presença de sólidos, cromo, nitrogênio, carbono e corantes, devido à liberação de material pela matéria prima (couro *wet blue*) e à adição de substâncias químicas para conferir as propriedades desejadas ao produto final.

A presença de sólidos nas amostras deve-se a resíduos de fibras, sujidades e produtos químicos residuais. Especificamente, os sólidos dissolvidos são constituídos principalmente de sais inorgânicos, além de pequenas quantidades de matéria orgânica. Os valores encontrados de sólidos suspensos foram baixos e não se aproximam aos valores de emissão estabelecidos pela Resolução CONSEMA 128/2006. Em todos os casos a amostra composta 2 apresentou valores de sólidos mais elevados. Como mencionado na seção 3.2, esta amostra somente é composta pelas etapas do acabamento molhado após a adição de corante, ou seja, as águas das etapas iniciais responsáveis por limpar o couro e adequá-lo para o tingimento, não estão presentes. Estas águas (etapas 1, 2 e 3, Tabela 3.1), presentes apenas na amostra composta 1, carregam a maior parte das sujidades e fragmentos do couro que se desprendem, porém contribuem com quase 50% da água adicionada em todo o processo de acabamento

molhado, logo os sólidos presentes na amostra composta 1 são mais diluídos e o seu teor de sólidos acaba sendo um pouco menor.

Tabela 4.1: Caracterização dos efluentes do experimento de tingimento de couro

Análise/Amostra	AC1	AC2
ST (%)	0,71	0,88
SST (mg·L ⁻¹)	0,27	0,32
SDT (mg·L ⁻¹)	6962,50	8572,50
SDF (mg·L ⁻¹)	5326,25	6572,50
SDV (mg·L ⁻¹)	1636,25	2000,00
Cr(III) (mg·L ⁻¹)	62,7	61,5
NTK (mg·L ⁻¹)	48,21	68,03
COT (mg·L ⁻¹)	1581	2565
C (mg·L ⁻¹)	75,10	149,21

ST: Sólidos Totais; SST: Sólidos Suspensos Totais; SDT: Sólidos Dissolvidos Totais; SDF: Sólidos Dissolvidos Fixos; SDV: Sólidos Dissolvidos Voláteis; NTK: Nitrogênio Total de Kjeldahl; COT: Carbono Orgânico Total; C: Concentração de corante; AC1: amostra composta 1; AC2: amostra composta 2

O Cr(III) residual é proveniente do próprio couro *wet blue* que está sendo semi-acabado, já que parte do cromo utilizado na etapa de curtimento não está bem fixado no couro e acaba sendo liberado nos banhos. As duas amostras tiveram valores muito similares de Cr(III) residual. Os valores encontrados estão condizentes com os apresentados por Gutterres *et al.* (2005), que em seus trabalhos caracterizaram um banho de recurtimento e encontraram um valor de 33 mg·L⁻¹.

O NTK mede a quantidade de nitrogênio orgânico e amoniacal presentes na amostra. Estes componentes são nutrientes para organismos fotossintéticos e, por isso, seu lançamento em corpos d'água deve ser controlado para evitar sua eutrofização. Segundo resultados obtidos por Baur (2012), as etapas de acabamento molhado foram responsáveis por pouco mais de 20% do nitrogênio total dos efluentes de curtume, sendo a ribeira a etapa que mais contribui com esse índice. Os padrões máximos de emissão de efluentes líquidos de

nitrogênio total variam de 10 a 20 mg·L⁻¹, dependendo da vazão diária de descarte da empresa (Resolução CONSEMA 128/2006). Logo, os valores encontrados (Tabela 4.1) demonstram que a etapa de acabamento molhado gera efluentes com concentrações de nitrogênio acima do permitido pela legislação, e que isto deve ser levado em consideração no tratamento dos efluentes. Neste caso, o nitrogênio é proveniente dos produtos químicos utilizados na formulação e também dos resíduos proteicos do couro. A amostra composta 1, onde todos os banhos estão presentes, teve valores menores de NTK devido à sua maior diluição. Valores similares de NTK foram encontrados por Abidi *et al.* (2014) em efluentes de tingimento reais da indústria têxtil e, após o tratamento com argila para descoloração do efluente, houve uma redução de aproximadamente 80% no NTK.

Os valores de carbono orgânico total presentes nos banhos devem-se à presença dos produtos químicos utilizados (óleos, surfactantes, corante, recurtentes) e à matéria orgânica do couro. A amostra composta 1 apresentou um valor de COT equivalente a 60% do valor encontrado para a amostra composta 2, devido à diluição da primeira amostra.

O valor encontrado de concentração de corante (C) para a amostra composta 1 foi de aproximadamente 75 mg·L⁻¹ e para a amostra composta 2 aproximadamente 150 mg·L⁻¹. Destaca-se que, corantes, mesmo em concentrações abaixo de dezenas de miligramas por litro já contribuem significativamente para a elevação da cor dos efluentes e o aumento da toxicidade dos efluentes, conforme Piccin (2013). Desta forma, a presença de corantes em elevadas quantidades justifica a necessidade de tratamentos específicos para remoção da cor, sejam eles aplicados com o objetivo de reuso dos efluentes ou como método de pré-tratamento antes dos processos convencionais.

Levando em consideração a concentração dos efluentes e o planejamento experimental proposto, a concentração média (ACM) foi obtida pela mistura equivalente entre as amostras AC1 e AC2 obtendo-se uma concentração de 112,5 mg·L⁻¹. Além disso, nos experimentos de adsorção, foram consideradas as diluições necessárias para a correção do pH.

4.2 Análise de fatores sobre o processo de adsorção - Planejamento Plackett-Burman

Foram realizados ensaios cinéticos da adsorção do corante Vermelho Ácido 357 dos efluentes de tingimento gerados pelos resíduos de couro curtido ao cromo. Todos os experimentos seguiram o planejamento fatorial Plackett-Burman apresentado na Tabela 3.3. Para os experimentos 13, 14, 15 e 16, experimentos do ponto central, foi feita uma média representada por PC. O comportamento das cinéticas obtidas é apresentado na Figura 4.1.

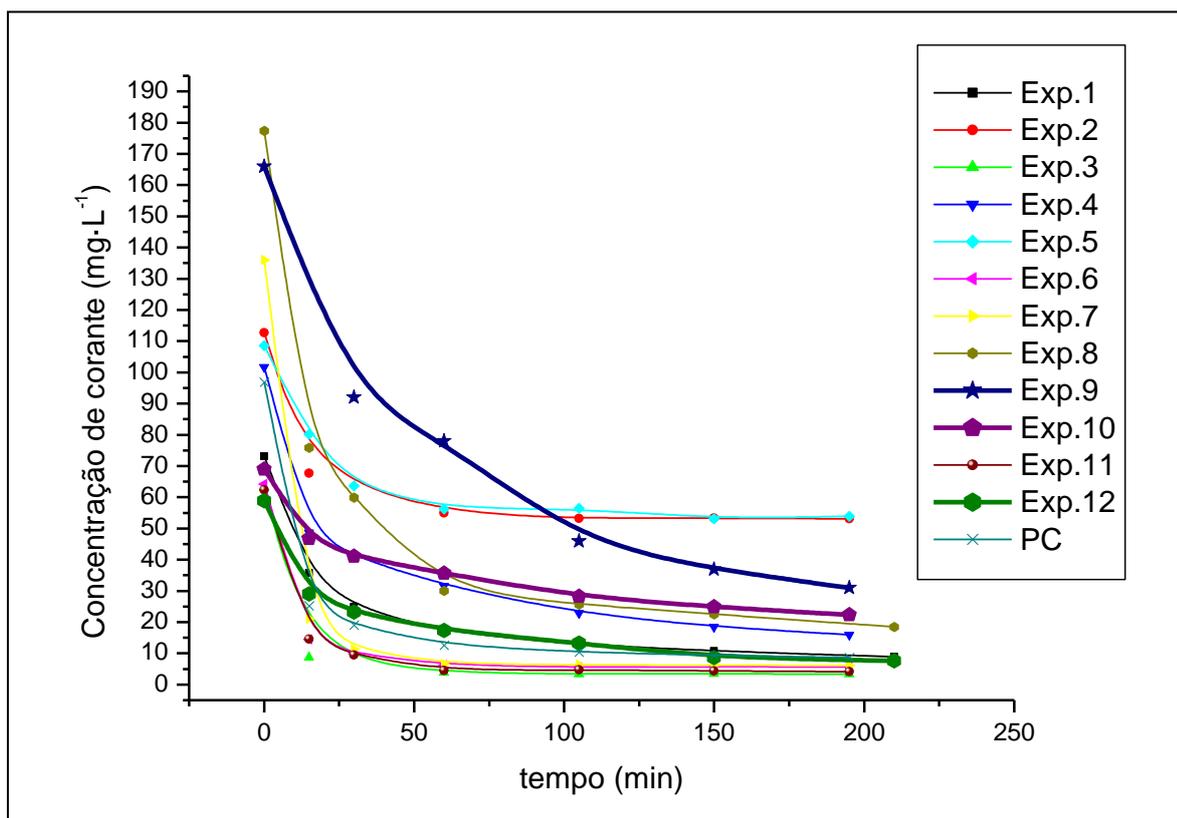


Figura 4.1: Cinéticas de adsorção de corante por resíduo de couro curtido ao cromo para todos os experimentos do planejamento Plackett-Burman

Nesta figura, verifica-se os experimentos 9, 10 e 12 (em destaque na Figura 4.1) foram os que precisaram de um tempo maior para alcançar o equilíbrio. Nesses experimentos, utilizou-se a menor concentração de adsorvente ($5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), demonstrando que o equilíbrio é mais demorado para baixas concentrações de adsorvente. Além disso, esses experimentos (9, 10 e 12) foram realizados à $25 \text{ }^\circ\text{C}$, correspondente à menor temperatura. Isso demonstrou também que a redução da temperatura provocou uma redução na taxa de adsorção, fazendo com que o processo demore mais para alcançar o equilíbrio.

A Tabela 4.2 apresenta os valores das respostas obtidas em cada condição experimental apresentada na Tabela 3.3, sendo elas a capacidade de adsorção no tempo definido (q_t) e a porcentagem de remoção de corante (R). Já as Tabelas 4.3 e 4.4 apresentam os resultados da análise de variância para estas respostas.

Tabela 4.2: Valores das respostas estudadas no planejamento experimental Plackett-Burman

Exp.	q_t (mg·g ⁻¹)	R (%)	Exp.	q_t (mg·g ⁻¹)	R (%)
1	6,48	85,33	9	27,26	77,76
2	17,97	51,22	10	13,56	63,98
3	6,04	94,04	11	18,01	93,07
4	7,26	68,98	12	12,69	70,49
5	17,17	51,11	13	13,09	88,42
6	6,00	90,22	14	14,10	89,14
7	13,40	95,45	15	13,92	89,23
8	15,77	87,27	16	13,32	89,27

Os dados da ANOVA (análise de variância) mostram os fatores que foram significativos, sendo eles os que apresentam valores da probabilidade de erro tipo I (p) menores que 0,15. Pode-se perceber que, para a capacidade de adsorção (Tabela 4.3), apenas a concentração de adsorvente, concentração de corante e pH foram significativos e, para a remoção (Tabela 4.4), a concentração de adsorvente, pH, concentração de corante e velocidade de rotação foram significativos no processo de adsorção. Para a remoção de corante o parâmetro “Curvatura” também foi significativo o que indica que para esta resposta existe curvatura no modelo estatístico.

Tabela 4.3: ANOVA para o planejamento Plackett-Burman para a capacidade de adsorção (q_t)

Variável dependente: Capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio (q_t)						
Fator	Soma de quadrados	gl	Quadrados médios	F	p-valor	Observações
Curvatura	0,06	1	0,06	0,01	0,9303	
pH	50,94	1	50,94	7,22	0,0312	Significativo
T	1,64	1	1,64	0,23	0,6443	
W	222,79	1	222,79	31,60	0,0008	Significativo
C	108,41	1	108,41	15,37	0,0057	Significativo
Rot	7,29	1	7,29	1,03	0,3431	
t	4,28	1	4,28	0,61	0,4612	
Dp	5,08	1	5,08	0,72	0,4241	
Erro	49,3	7	0,06			
Total	449,86	15				

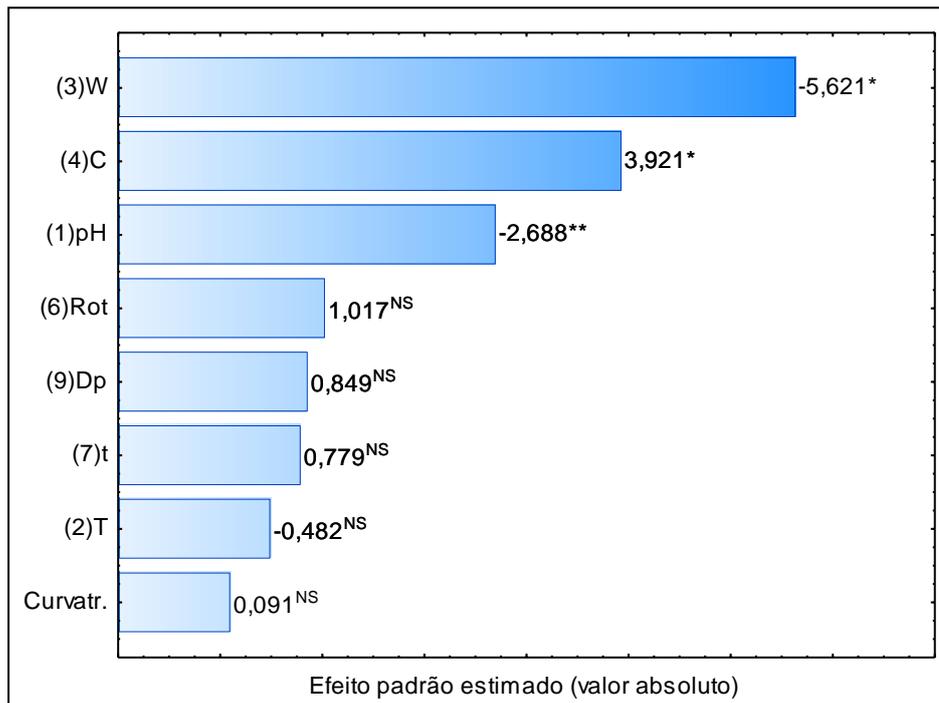
W: Concentração de adsorvente; T: temperatura; C: concentração de corante; Rot: velocidade de rotação; t: tempo; Dp: diâmetro médio de partícula

Tabela 4.4: ANOVA para o planejamento Plackett-Burman para a remoção (*R*)

Variável dependente: Remoção de corante (<i>R</i>)						
Fator	Soma de quadrados	gl	Quadrados médios	F	p-valor	Observações
Curvatura	403,97	1	403,97	17,44	0,0042	Significativo
pH	958,20	1	958,20	41,36	0,0004	Significativo
T	37,82	1	37,82	1,63	0,2420	
W	1076,36	1	1076,36	46,46	0,0002	Significativo
C	355,66	1	355,66	15,35	0,0058	Significativo
Rot	208,38	1	208,38	8,99	0,0200	Significativo
t	46,02	1	46,02	1,99	0,2015	
Dp	3,67	1	3,67	0,16	0,7026	
Erro	162,16	7	23,17			
Total	3252,24	15				

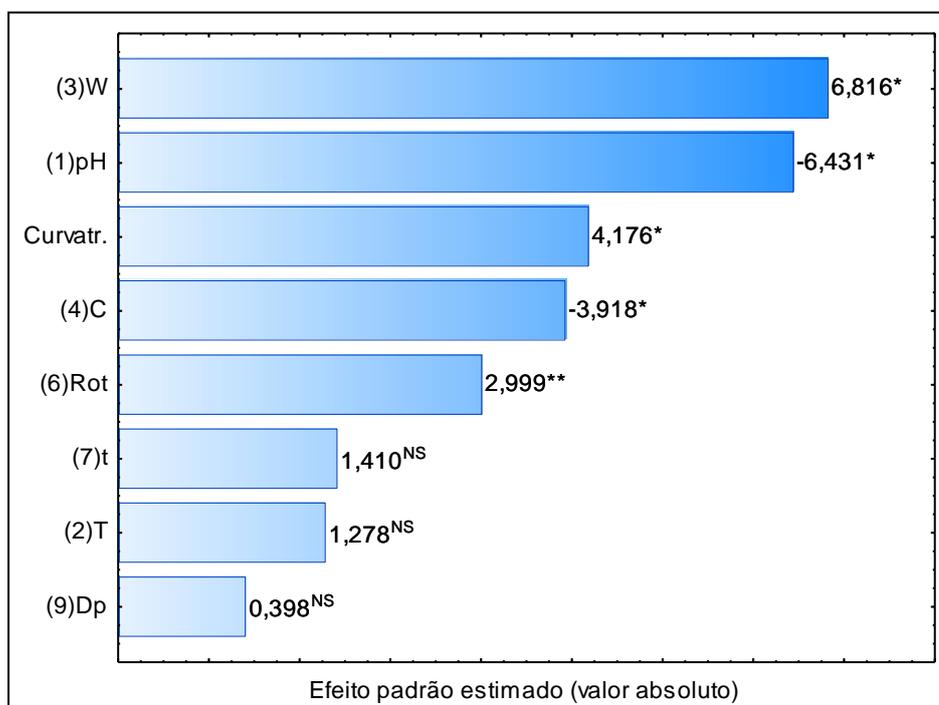
W: Concentração de adsorvente; T: temperatura; C: concentração de corante; Rot: velocidade de rotação; t: tempo; Dp: diâmetro médio de partícula

As Figuras 4.2 e 4.3 apresentam os gráficos de Pareto dos efeitos padronizados para as respostas capacidade de adsorção em certo tempo e remoção, respectivamente. Estes diagramas apresentam de forma rápida e clara os efeitos que foram estatisticamente importantes, nestes gráficos eles foram apresentados com asteriscos, conforme a legenda do gráfico.



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

Figura 4.2: Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados da capacidade de adsorção do corante para o planejamento Plackett-Burman



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

Figura 4.3: Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados da remoção do corante para o planejamento Plackett-Burman

Para a capacidade de adsorção, a Figura 4.2 indica que foram significativos, em ordem decrescente, apenas a concentração de adsorvente, a concentração de corante e o pH. Os fatores concentração de adsorvente e concentração de corante estão relacionados com a força motriz que causa a transferência de massa entre as fases, quanto maior a diferença de concentração de corante entre o meio líquido e o meio sólido maior será essa força motriz. Desta forma, a concentração de adsorvente tem efeito negativo, pois com o aumento do número de sítios disponíveis para a adsorção ocorre uma redução da concentração de corante na fase líquida, e com isso a redução da força motriz. Já a concentração de corante tem efeito positivo porque quanto maior sua concentração maior será a diferença de concentrações entre a fase fluida e o adsorvente, aumentando a força motriz (PICCIN *et al.*, 2012). Isto também pode ser comprovado pela equação da capacidade de adsorção (Eq. 1) em que a concentração inicial de corante é diretamente proporcional à capacidade de adsorção, já a concentração de adsorvente (massa) é inversamente proporcional. O mesmo comportamento foi visto por Bulut e Aydin (2006) quando testaram a adsorção de Azul de Metileno em cascas de trigo. Neste estudo a concentração inicial de corante foi aumentada de 100 a 400 mg·g⁻¹ e a capacidade de adsorção do adsorvente seco aumentou de 76,06 para 113,31 mg·g⁻¹.

Com relação ao pH, o aumento deste fator teve um efeito negativo na resposta, isso ocorre porque a redução do pH tem a capacidade de modificar a superfície dos resíduos de couro. Ao reduzir o pH acontece a protonação dos grupamentos amina do couro para a forma R-NH₃⁺ e, como o corante Vermelho Ácido 357 tem caráter aniônico, ele é mais atraído para a superfície do adsorvente, o que conseqüentemente acaba por aumentar a capacidade de adsorção do couro curtido ao cromo. Oliveira *et al.* (2007) observaram um comportamento similar em seus estudos ao testar a adsorção de dois corantes, um catiônico e outro aniônico, em resíduos de couro curtido ao couro. O corante aniônico obteve uma capacidade de adsorção máxima de 163 mg·g⁻¹, enquanto o corante catiônico alcançou um valor de apenas 3 mg·g⁻¹, confirmando que corantes aniônicos tem uma interação com o couro *wet blue* muito maior que os corantes catiônicos.

Com relação à remoção de corante dos efluentes (Figura 4.3) os fatores significativos, em ordem decrescente, foram a concentração de adsorvente, o pH, a concentração de corante e a velocidade de rotação. Para a concentração de adsorvente e a concentração de corante a situação é inversa ao que é visto para a capacidade de adsorção no equilíbrio. A concentração de adsorvente é significativa positivamente, já que quanto maior a quantidade de adsorvente

disponível para adsorção maior será o número de sítios disponíveis para a adsorção. A concentração de corante tem efeito negativo na remoção de corantes, isto acontece provavelmente porque uma baixa concentração de corante não será capaz de saturar todo o resíduo de couro disponível no sistema, fazendo com que ele possa remover uma percentagem maior de corante (YAGUB *et al.*, 2014), além disso, a equação que representa a remoção de corante (Eq. 2) mostra que este parâmetro é inversamente proporcional à concentração inicial de corante.

O parâmetro velocidade de rotação também tem efeito positivo, provavelmente porque com o aumento da rotação no sistema também aumenta a movimentação das moléculas de corante, aumentando a probabilidade de que elas encontrem um sítio onde possam ser adsorvidas. Da mesma forma que no caso da resposta capacidade de adsorção, o pH é significativo de forma negativa na remoção de corante. Os mesmos motivos se aplicam neste caso, as interações entre a superfície protonada do couro e o corante de característica aniônica são favorecidas.

Outra informação importante que pode ser visualizada no gráfico de Pareto para a remoção de corante (Figura 4.3) é que ele indica que existe curvatura no modelo estatístico, já que o efeito curvatura foi significativo de forma positiva. Isto indica que existe um ponto de remoção de corante máxima entre os pontos de máximo e mínimo das variáveis independentes estudadas e que um novo planejamento de superfície de resposta deve ser feito para otimizar este processo de adsorção.

Finalmente, os fatores temperatura, diâmetro de partícula e tempo não foram significativos para as duas respostas. A variação de temperatura entre temperaturas médias e altas não foi significativa em estudos anteriores, conforme Piccin *et al.* (2013) já que as isotermas de adsorção do corante Vermelho Ácido 357 por resíduos de couro curtido ao cromo em diferentes temperaturas (15 °C, 25 °C, 35 °C e 45 °C) não apresentaram diferenças significativas. O tempo não foi significativo, já que nestes experimentos, geralmente, não é necessário um longo período de tempo para que o sistema alcançasse o equilíbrio, fazendo com que longos tempos de adsorção sejam desnecessários. Já a diferença entre os diâmetros de partícula no intervalo estudado não foi capaz de apresentar diferença significativa.

4.3 Otimização da remoção de corante - Metodologia de Superfície de Resposta

Após a avaliação dos dados do planejamento Plackett-Burman partiu-se para um delineamento composto central rotacional (DCCR) (NETO *et al.*, 2010). Os fatores estudados neste segundo planejamento foram restringidos aos quatro identificados como significativos no estudo anterior, sendo eles a concentração de adsorvente (W), o pH, a concentração de corante em meio líquido (C) e a velocidade de rotação (Rot).

Os níveis destas variáveis foram deslocados para o ponto central e a região de melhor resposta, devido à existência de curvatura para a remoção, segundo os efeitos observados na Figura 4.3. No caso da concentração de corante, para obter novos valores de concentração foi necessário realizar novas misturas com as amostras compostas (AC1 e AC2) e água, conforme apresentado na seção 3.2 (Figura 3.3). Os outros fatores foram mantidos constantes. Desta forma os experimentos foram realizados utilizando uma mistura de todos os diâmetros de partícula, a temperatura ambiente durante uma hora. A Tabela 4.5 apresenta os fatores estudados e seus respectivos níveis no delineamento composto central rotacional.

Tabela 4.5: Fatores e seus níveis no delineamento CCR

Fator / Nível	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
W ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	5	10	15	20	25
pH	2,25	3,0	3,75	4,5	5,25
C ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	56,25 (3AC1:1H ₂ O)	75 (AC1)	93,75 (3AC1:1AC2)	112,5 (ACM)	131,25 (3AC2:1AC1)
Rot (rpm)	27,5	35	42,5	50	57,5

W: Concentração de adsorvente; C: concentração de corante; Rot: velocidade de rotação; AC1: amostra composta 1; AC2: amostra composta 2; ACM: mistura de AC1 e AC2

Foi utilizado um delineamento composto central rotacional (DCCR) com quatro fatores para verificar a curvatura da área da superfície de resposta. O planejamento foi montado a partir da matriz genérica apresentada na Tabela 3.4 para quatro fatores ($k = 4$) e consistiu em 28 pontos, que incluem quatro repetições do ponto central.

Além disso, este planejamento foi avaliado em relação à capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) ao invés da capacidade de adsorção em certo tempo (q_t), visto que no primeiro

planejamento e nos estudos cinéticos não foram observadas variações significativas da capacidade de adsorção após os 60 min. Os dados obtidos foram analisados conforme as cinéticas de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem apresentadas anteriormente na Tabela 2.2 (ajuste não linear). Os valores dos parâmetros dos modelos cinéticos, os respectivos coeficientes de determinação (R^2 , Eq. 3) e o erro relativo médio (E , Eq. 4) para a adsorção do corante Vermelho Ácido 357 dos efluentes de tingimento por resíduos de couro curtido ao cromo estão listados na Tabela 4.6.

Os valores de R^2 e E apresentados na Tabela 4.6 mostram que os dois modelos estudados apresentaram correlações satisfatórias aos dados experimentais das cinéticas de adsorção durante os 60 min de experimento. O modelo de pseudo-primeira ordem forneceu valores de R^2 superiores a 0,996 e erro relativo médio de no máximo 2,48 %, já o de pseudo-segunda ordem obteve valores de R^2 superiores a 0,998 e erro relativo médio de até 1,89 %, sendo que apenas em dois casos o modelo de pseudo-primeira ordem apresentou melhores resultados (experimentos 13 e 23). A partir destes dados é possível constatar que o modelo de pseudo-segunda ordem apresenta melhor ajuste com os dados experimentais.

Tabela 4.6: Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção obtidos para a adsorção do corante pelo resíduo de couro curtido ao cromo

Exp.	Pseudo- primeira ordem				Pseudo-segunda ordem			
	k_1	q_1	R^2	$E(\%)$	k_2	q_2	R^2	$E(\%)$
1	0,112	6,98	0,999	1,43	0,025	7,70	> 0,999	0,10
2	0,090	6,50	0,998	1,65	0,017	7,46	> 0,999	0,37
3	0,183	3,84	> 0,999	0,74	0,157	3,98	> 0,999	0,14
4	0,143	3,67	0,999	1,21	0,084	3,92	> 0,999	0,28
5	0,076	14,84	> 0,999	0,85	0,005	17,58	> 0,999	0,21
6	0,116	13,02	0,998	2,10	0,015	14,27	> 0,999	0,45
7	0,122	8,71	0,999	1,11	0,025	9,48	> 0,999	0,30
8	0,125	5,68	0,998	1,76	0,040	6,16	> 0,999	0,23
9	0,123	7,08	0,998	1,68	0,030	7,71	> 0,999	0,48
10	0,107	6,92	0,996	2,48	0,022	7,73	0,999	1,06
11	0,223	3,71	> 0,999	0,27	0,319	3,79	> 0,999	0,10
12	0,140	3,99	0,999	0,86	0,075	4,26	> 0,999	0,20
13	0,071	12,91	0,999	1,06	0,005	15,55	0,998	1,89
14	0,078	8,70	0,998	2,15	0,010	10,28	> 0,999	0,38
15	0,122	7,34	0,999	1,68	0,029	7,98	> 0,999	0,11
16	0,123	5,19	0,998	1,64	0,041	5,65	> 0,999	0,44
17	0,126	5,85	0,997	1,83	0,039	6,36	> 0,999	0,72
18	0,121	5,82	0,998	1,76	0,035	6,37	> 0,999	0,59
19	0,128	5,84	0,998	1,61	0,040	6,33	> 0,999	0,48
20	0,141	5,86	0,998	1,66	0,050	6,28	> 0,999	0,70
21	0,181	8,37	> 0,999	0,52	0,071	8,67	> 0,999	0,22
22	0,115	6,07	0,997	1,87	0,030	6,69	> 0,999	0,65
23	0,081	21,17	> 0,999	0,62	0,004	24,81	0,998	1,80
24	0,191	4,85	0,999	0,84	0,140	5,01	> 0,999	0,34
25	0,183	4,24	> 0,999	0,43	0,148	4,38	> 0,999	0,35
26	0,138	10,49	0,997	2,06	0,026	11,28	0,999	1,12
27	0,132	7,28	0,998	1,44	0,035	7,85	> 0,999	0,37
28	0,124	6,65	0,998	1,66	0,032	7,24	> 0,999	0,48

Os resultados obtidos para as respostas capacidade de adsorção no equilíbrio (modelo de pseudo-segunda ordem) e percentagem de remoção de corante (Equação 2) para todos os experimentos realizados no delineamento composto central rotacional são apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Valores observados para as respostas estudadas no planejamento experimental DCCR

Exp.	R (%)	q_e (mg·g ⁻¹)	Exp.	R (%)	q_e (mg·g ⁻¹)
1	87,96	7,70	15	93,14	7,98
2	80,55	7,46	16	81,92	5,65
3	93,37	3,98	17	86,32	6,36
4	91,44	3,92	18	86,26	6,37
5	79,72	17,58	19	86,35	6,33
6	86,81	14,27	20	86,54	6,28
7	94,36	9,48	21	90,76	8,67
8	84,00	6,16	22	74,72	6,69
9	89,44	7,71	23	72,69	24,81
10	79,77	7,73	24	92,34	5,01
11	92,25	3,79	25	90,50	4,38
12	90,33	4,26	26	84,20	11,28
13	80,74	15,55	27	86,21	7,85
14	69,20	10,28	28	86,93	7,24

A maior remoção observada nos experimentos foi 94,36 % nas condições de pH 3,0, concentração de adsorvente de 20 g·L⁻¹, concentração inicial de corante na concentração 112,5 g·L⁻¹ (ACM) e velocidade de rotação de 35 rpm. Muitos estudos têm alcançado altas remoções de corantes principalmente por utilizar altas dosagens de adsorvente (W). Khosla *et al.* (2013) aumentaram a remoção do corante Laranja Ácido 7 de 90% para 99% aumentando a dosagem, da mesma forma Garg *et al.* (2003) aumentaram a remoção de 59,9% para 99,8% adsorvendo o corante Verde Básico 4 com serragem de madeira.

Já a maior capacidade de adsorção no equilíbrio foi de 24,81 mg·g⁻¹ em pH 3,75, com uma concentração de adsorvente de 5 g·L⁻¹, concentração inicial de corante de 93,75 g·L⁻¹

(mistura 3AC1:1AC2) e velocidade de rotação de 42,5 rpm. Este valor pode ser considerado baixo em comparação com capacidades de adsorção encontradas por outros autores. Hameed *et al.* (2009) estudaram o fenômeno de adsorção do corante Vermelho Reativo 120 por cinzas e obtiveram uma capacidade máxima de adsorção de 376,41 mg·g⁻¹. Entretanto, em seus estudos os autores utilizaram soluções aquosas destes corantes, ou seja, na solução não há outros poluentes competindo com o adsorvato na adsorção. Um estudo conduzido por Piccin *et al.* (2014) compara a adsorção de corante Vermelho Ácido 357 em efluentes reais e soluções aquosas por resíduos de couro curtido ao cromo. Nele encontram-se valores de capacidade de adsorção no equilíbrio até 40% menores no caso em que os experimentos são realizados com efluentes reais, porém isto só ocorre no caso em que se usam baixas concentrações de adsorvente (2 g·L⁻¹). Quando a quantidade de adsorvente é maior, as diferenças não são tão significativas sugerindo que uma oferta de sítios de adsorção maior diminui a competição entre os compostos presentes no efluente pelos sítios de adsorção. Esta diferença de valores de capacidade de adsorção encontrada comprova que, como mencionado anteriormente, este tipo de pesquisa permite um melhor entendimento de como este fenômeno acontecerá na indústria.

Piccin *et al.* (2013) também estudaram a adsorção do corante Vermelho Ácido 357 em resíduos de couro curtido ao cromo. Nesse estudo, nas condições de pH 2,5 e temperatura de 25 °C, condições muito similares com as utilizadas neste trabalho, o adsorvente obteve uma capacidade de adsorção máxima de 232 mg·g⁻¹. Esse valor é superior aos encontrados neste estudo já que a adsorção foi investigada utilizando soluções aquosas deste corante e não existem outros produtos químicos do acabamento molhado que são adsorvidas pelo adsorvente, ocupando os sítios de adsorção e reduzindo a capacidade de remoção do corantes, como sugere Piccin (2013).

As tabelas 4.8 e 4.9 apresentam a análise de variâncias para a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) e a remoção (R), respectivamente. Os parâmetros significativos foram avaliados com base na probabilidade do erro tipo I ($p < 0,15$).

Tabela 4.8: ANOVA do delineamento composto central rotacional para a resposta q_e

Variável dependente: Capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio (q_e)						
Fator	Soma de quadrados	gl	Quadrados médios	F	p-valor	Observações
(1) pH (L)	10,688	1	10,688	4,33	0,050	Significativo
pH (Q)	1,74	1	1,74	0,70	0,411	
(2) W (L)	413,83	1	413,83	167,63	< 0,001	Significativo
W (Q)	111,11	1	111,11	45,01	< 0,001	Significativo
(3) C (L)	144,56	1	144,56	58,56	< 0,001	Significativo
C (Q)	2,29	1	2,29	0,93	0,346	
(4) Rot (L)	3,14	1	3,14	1,27	0,272	
Rot (Q)	1,19	1	1,19	0,48	0,495	
1L by 2L	0,80	1	0,80	0,32	0,576	
1L by 3L	12,95	1	12,95	5,24	0,032	Significativo
1L by 4L	< 0,01	1	< 0,01	< 0,01	0,978	
2L by 3L	11,82	1	11,82	4,79	0,040	Significativo
2L by 4L	0,94	1	0,94	0,38	0,543	
3L by 4L	4,46	1	4,46	1,80	0,193	
Erro	51,84	21	2,47			
Total	796,87	35				

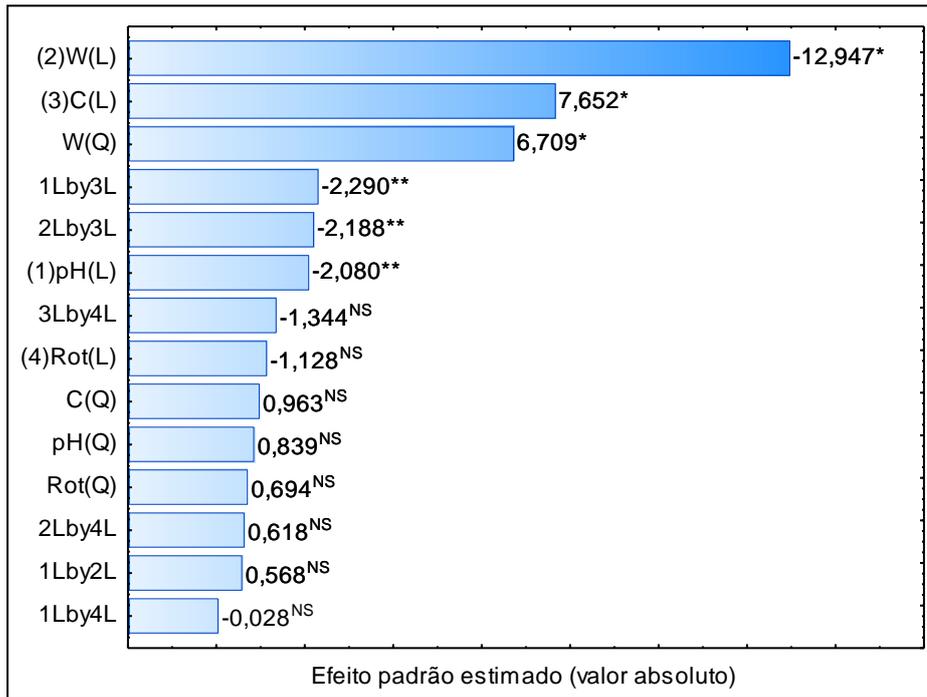
W: Concentração de adsorvente; C: concentração de corante; Rot: velocidade de rotação

Tabela 4.9: ANOVA do delineamento composto central rotacional para a resposta R

Variável dependente: Remoção de corante (R)						
Fator	Soma de quadrados	gl	Quadrados médios	F	p-valor	Observações
(1) pH (L)	392,90	1	392,90	44,54	< 0,001	Significativo
pH (Q)	24,82	1	24,82	2,81	0,108	Significativo
(2) W (L)	673,53	1	673,53	76,35	< 0,001	Significativo
W (Q)	24,72	1	24,72	2,80	0,109	Significativo
(3) C (L)	114,11	1	114,11	12,94	0,002	Significativo
C (Q)	5,70	1	5,70	0,65	0,430	
(4) Rot (L)	10,74	1	10,74	1,22	0,282	
Rot (Q)	1,55	1	1,55	0,18	0,680	
1L by 2L	0,96	1	0,96	0,11	0,745	
1L by 3L	1,62	1	1,62	0,18	0,672	
1L by 4L	29,55	1	29,55	3,35	0,081	Significativo
2L by 3L	3,32	1	3,32	0,38	0,546	
2L by 4L	6,70	1	6,70	0,76	0,393	
3L by 4L	21,05	1	21,05	2,39	0,137	Significativo
Erro	185,24	21	8,82			
Total	1531,64	35				

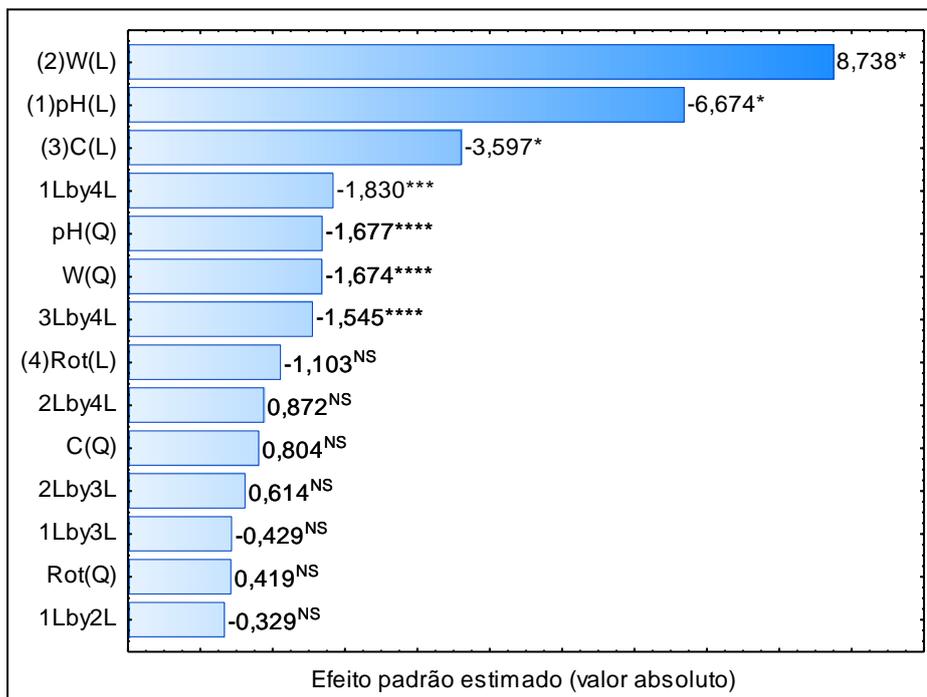
W: Concentração de adsorvente; C: concentração de corante; Rot: velocidade de rotação

Para as duas variáveis de resposta o pH, a concentração de adsorvente e a concentração de corante foram significativos, além de alguns efeitos de interação e quadráticos. Os gráficos de Pareto apresentam os efeitos de cada um dos fatores sobre as respostas de interesse, conforme as Figuras 4.4 e 4.5. Os parâmetros significativos são apresentados por asteriscos (ver legendas dos gráficos).



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

Figura 4.4: Gráfico de Pareto dos efeitos dos fatores estudados para a resposta q_e no DCCR



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

Figura 4.5: Gráfico de Pareto dos efeitos dos fatores estudados para a resposta R no DCCR

O gráfico (Figura 4.4) indica que a concentração de adsorvente, a concentração de corante em solução e o pH, além do efeito quadrático da concentração de adsorvente e das

interações do pH e da concentração de adsorvente com a concentração de corante são significativos para a capacidade de adsorção. Já em relação à remoção (Figura 4.5), os fatores significativos são a concentração de adsorvente, o pH e a concentração de corante, também são significativos os efeitos quadráticos do pH e da concentração de adsorvente e a interação do pH e da concentração de corante com a velocidade de rotação. Nos dois casos a velocidade de rotação não foi significativa, ou seja, entre os principais parâmetros este é o que menos afeta o processo de adsorção. Os efeitos principais que também foram significativos no planejamento DCCR para as respostas capacidade de adsorção no equilíbrio e remoção, o foram pelos mesmos motivos já discutidos no planejamento Plackett-Burman na seção anterior para as respostas capacidade de adsorção em certo tempo e remoção, respectivamente.

Para a capacidade de adsorção no equilíbrio, o efeito quadrático da concentração de adsorvente foi significativo de forma positiva. Isto indica que há curvatura no modelo para este fator e que ela apresenta um ponto de mínimo. O fato dos outros fatores quadráticos não serem significativos indica que para estes fatores o modelo é quase linear.

Para a remoção de corantes, o efeito quadrático do pH e da concentração de adsorvente são significativos, indicando a curvatura do modelo para estes fatores com seus respectivos pontos de máximo.

Tabela 4.10: ANOVA para o modelo obtido para a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e)

Variância	Soma de quadrados	gl	Quadrados médios	F (calc)	F (tab)
Modelo	740,47	8	92,56	44,30	2,30
Experimental	56,41	27	2,09		

Tabela 4.11: ANOVA para o modelo obtido para a remoção de corante (R)

Variância	Soma de quadrados	gl	Quadrados médios	F (calc)	F (tab)
Modelo	1348,86	8	168,61	22,36	2,30
Experimental	203,58	27	7,54		

A partir da análise de variância dos modelos para as respostas capacidade de adsorção no equilíbrio (Tabela 4.8) e remoção de corante (Tabela 4.9), os efeitos não significativos foram retirados, e o teste F-Fisher para a predição dos modelos foi realizado, comparado à variância associada ao modelo, com a variância associada aos dados experimentais, a fim de verificar se os modelos foram apropriados. Como pode ser visto nas Tabelas 4.10 e 4.11, os valores de F-Fisher calculados para o modelo gerado para a capacidade de adsorção no equilíbrio ($F = 44,30$) e para a remoção de corante ($F = 22,36$) foram, respectivamente, aproximadamente 20 e 10 vezes superiores aos valores padronizados da distribuição de Fisher, a um nível de significância de 95,0 %, demonstrando que os modelos são apropriados para correlacionar os dados experimentais.

Além disso, foram geradas as equações que representam o modelo estatístico. Os parâmetros não significativos ($p > 0,15$) foram suprimidos da Equação 5 e, então, foram determinados os coeficientes de determinação. As equações 10 e 11 representam o modelo gerado no planejamento experimental com as variáveis codificadas, para a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) e para a remoção de corantes (R), respectivamente, em função dos fatores significativos.

$$q_e = 7,073 - 0,578 \cdot X_1 - 3,596 \cdot X_2 + 1,642 \cdot X_2^2 + 2,125 \cdot X_3 - 0,900 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,860 \cdot X_2 \cdot X_3 \quad \text{Eq. 10}$$

$$R(\%) = 87,273 - 3,504 \cdot X_1 - 1,050 \cdot X_1^2 + 4,588 \cdot X_2 - 1,049 \cdot X_2^2 - 1,888 \cdot X_3 - 1,359 \cdot X_1 \cdot X_4 - 1,147 \cdot X_3 \cdot X_4 \quad \text{Eq. 11}$$

sendo X_1 o pH, X_2 a concentração de adsorvente, X_3 a concentração de corante e X_4 a velocidade de rotação. Os coeficientes de determinação (R^2) apresentados pelos modelos foram de 0,920 e 0,860, respectivamente, comprovando um ajuste satisfatório dos modelos aos dados experimentais.

Já as equações 12 e 13 representam o modelo gerado com as variáveis reais, para a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) e para a remoção de corantes (R), respectivamente, também em função dos fatores significativos.

$$q_e = 4,736 + 3,259 \cdot pH - 3,160 \cdot W + 0,146 \cdot W^2 + 0,384 \cdot C - 0,050 \cdot pH \cdot C - 0,011 \cdot W \cdot C \quad \text{Eq. 12}$$

$$R(\%) = 61,792 + 9,218 \cdot pH - 1,862 \cdot pH^2 + 3,230 \cdot W - 0,093 \cdot W^2 - 0,025 \cdot C + 0,002 \cdot pH \cdot Rot - 0,001 \cdot C \cdot Rot \quad \text{Eq. 13}$$

Os coeficientes de determinação (R^2) apresentados por estes modelos foram de 0,917 e 0,837, respectivamente, também mostrando ajuste satisfatório dos modelos aos dados experimentais.

Dos resultados apresentados anteriormente para o delineamento composto central rotacional, foram geradas as superfícies de resposta a fim de verificar as regiões experimentais que geram os melhores resultados. As Figuras 4.6 e 4.7 apresentam as superfícies de resposta para as respostas capacidade de adsorção no equilíbrio e remoção de corantes no meio líquido, respectivamente. Nestas figuras os fatores de estudo estão apresentados para os valores reais das variáveis.

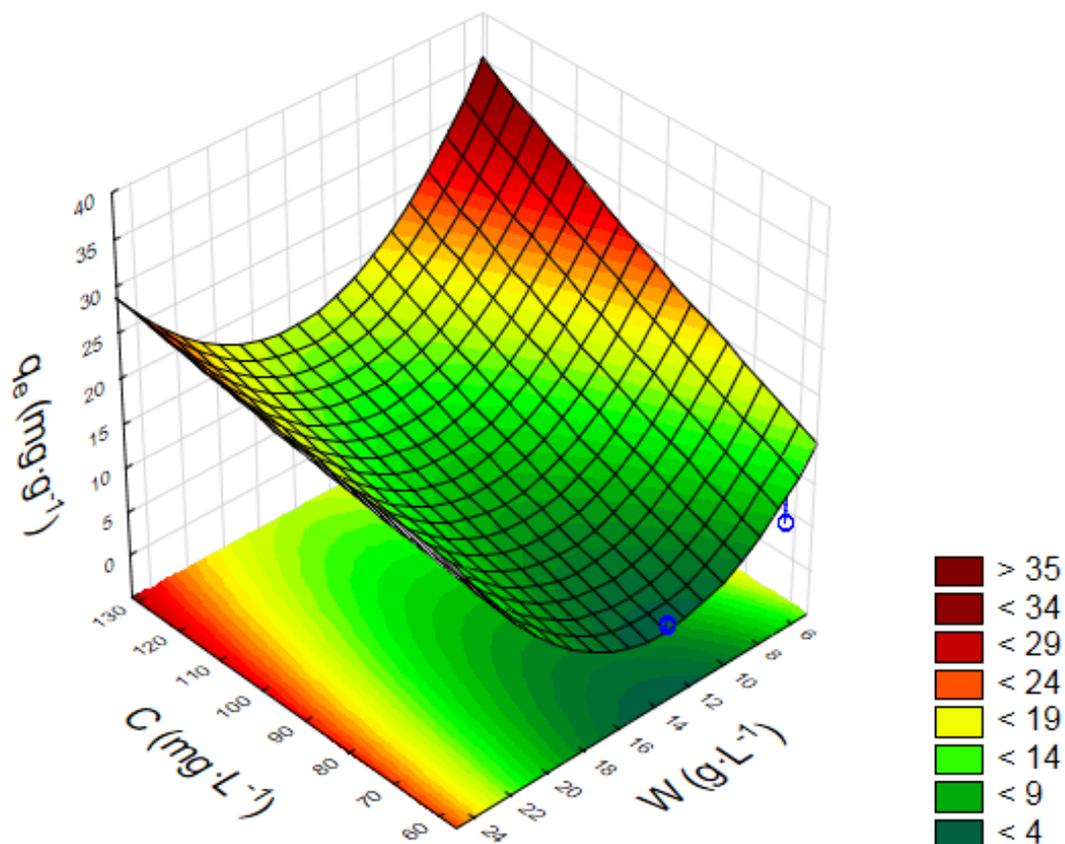


Figura 4.6: Superfície de resposta do efeito de C e W na resposta q_e com pH e Rot fixos no nível $-\alpha$ dos ensaios de adsorção de corante por resíduos de couro

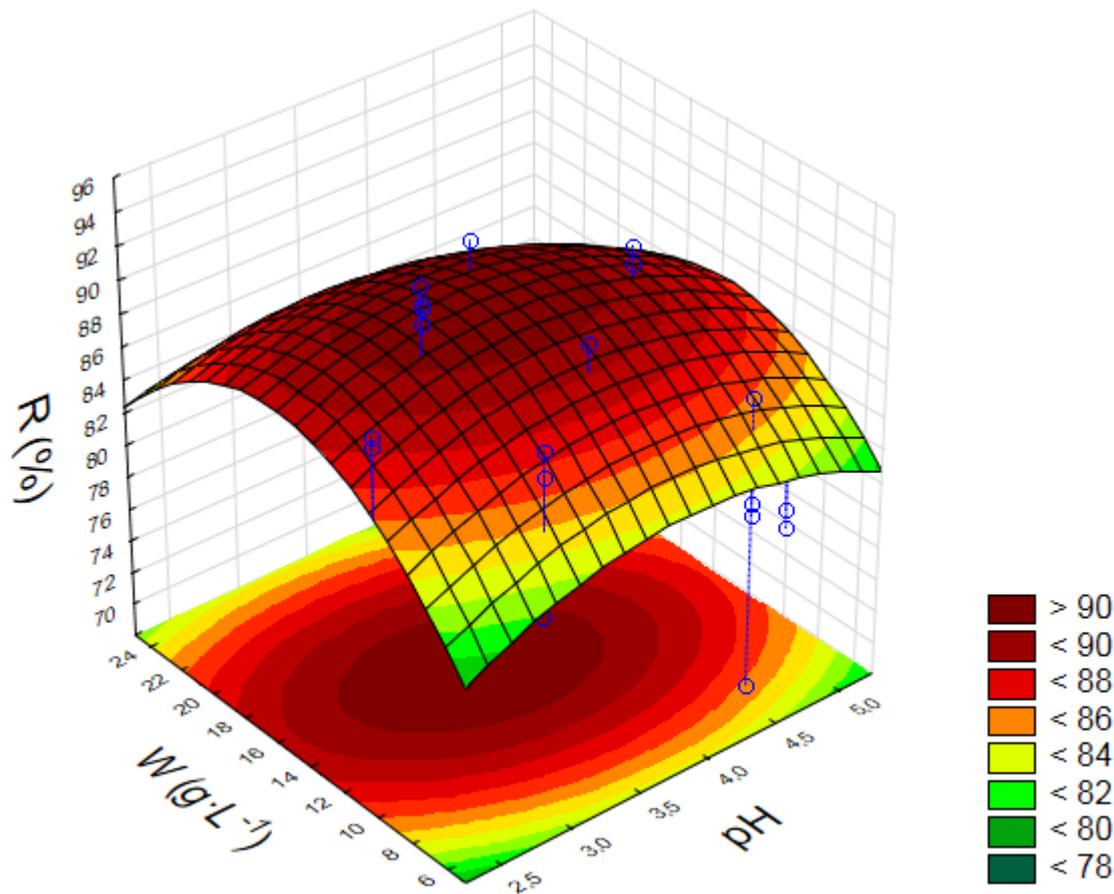


Figura 4.7: Superfície de resposta do efeito de W e pH na resposta $R(\%)$ com C e Rot fixos no nível $-\alpha$ dos ensaios de adsorção de corante por resíduos de couro

Na superfície de resposta para a capacidade de adsorção no equilíbrio (Figura 4.6) foram estudados os fatores concentração de adsorvente e de corante. Os parâmetros pH e velocidade de rotação foram fixados no nível $-\alpha$ já que, de acordo com a Figura 4.4, dos fatores principais estudados estes são os que menos afetam o processo de adsorção e os dois favorecem mais a adsorção quando mantidos no menor nível. O gráfico indica que quanto maior a concentração de corante e para baixas concentrações de adsorvente melhor será a resposta. Como mencionado anteriormente, isto ocorre porque aumenta a força motriz do sistema, já que existe uma grande quantidade de moléculas de corante na fase líquida que não diminui significativamente com a pequena quantidade de sítios disponíveis para a adsorção, ou seja, durante todo o tempo em que ocorre a adsorção a força motriz permanece elevada, até que o equilíbrio seja alcançado e o adsorvente saturado. As informações vistas no gráfico de Pareto com relação aos efeitos quadráticos são confirmadas nas superfícies de resposta. O

fator concentração de adsorvente apresenta curvatura com ponto de mínimo, já a concentração de corante é linear.

Para a resposta remoção de corantes do meio líquido (Figura 4.7) foram estudados os fatores pH e concentração de adsorvente. Os parâmetros concentração de corante e velocidade de rotação foram fixados no nível $-\alpha$ por serem os efeitos principais de menor significância dentre os estudados para esta resposta e, porque ao serem mantidos no nível mais baixo, favorecem mais o processo adsorptivo (Figura 4.5). Verifica-se curvatura com ponto de máximo para os dois fatores estudados na superfície de resposta, concentração de adsorvente e pH, como já havia sido indicado no gráfico de Pareto. O ponto onde a remoção de corante é maximizada é aproximadamente em um pH médio (aproximadamente 3,75) e na concentração de adsorvente máxima ($25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).

4.4 Otimização multivariável utilizado a função *desirability*

As duas respostas de interesse, capacidade de adsorção no equilíbrio e remoção de corantes, foram otimizadas simultaneamente através do uso da função *desirability*, como é apresentado na Figura 4.8. Nesta figura os fatores de estudo estão apresentados para os valores reais das variáveis.

A partir da avaliação do perfil *desirability* apresentado na Figura 4.8, é possível verificar as condições do processo que otimizam as duas respostas simultaneamente. Estas condições são pH de 2,3; concentração de adsorvente de $12,34 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; concentração de corante de $131,25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (mistura 3AC2:1AC1) e velocidade de rotação de 27,5 rpm. Os valores das respostas no ponto ótimo foram 87,37% de remoção de corante e $24,74 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ de capacidade de adsorção no equilíbrio com uma *desirability* global de 0,848.

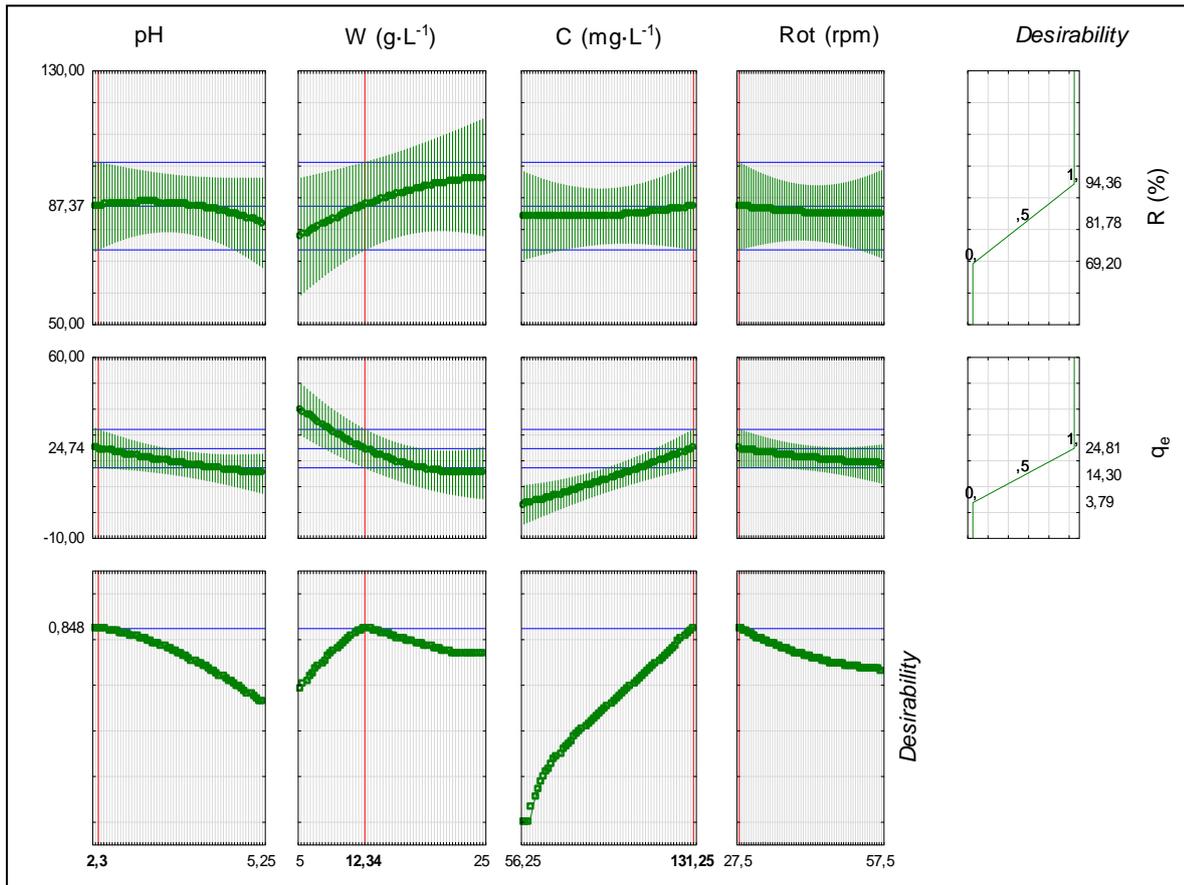


Figura 4.8: Perfil *desirability* para a otimização dos parâmetros do processo

Considerando que o valor de *desirability* global é próximo a um e a partir do que foi observado na literatura conclui-se que este valor é satisfatório, já que outros estudos alcançaram valores inferiores. Shi *et al.* (2014) alcançaram um valor de 0,566 na otimização multi-resposta das condições operacionais de um processo de produção de H₂. Silva *et al.* (2013) encontraram valores na faixa de 0,7 a 0,8 para a *desirability* global da otimização do processo de microencapsulação *spray-dryig* dos extratos da casca de jabuticaba. Também são encontrados valores superiores na literatura, como é o caso da otimização dos parâmetros da produção de madeira compensada de qualidade onde o valor para a função *desirability* encontrado foi de 0,922 (ISLAM *et al.*, 2012).

4.5 Processo otimizado e aumento de escala

Após a otimização dos fatores para as melhores respostas pela função *desirability*, foi realizado um último teste de confirmação em escala piloto. Este ensaio foi realizado tentando reproduzir os valores encontrados para os parâmetros pH, concentração de corante, concentração de adsorvente e velocidade de rotação no ponto ótimo.

Devido às dificuldades de se trabalhar com efluentes reais e escalas maiores não foi possível reproduzir com exatidão os valores dos parâmetros encontrados pela avaliação do perfil *desirability*. Os valores utilizados foram pH de 2,22; concentração de adsorvente de 12,46 g·L⁻¹; concentração de corante de 111,73 mg·L⁻¹ e velocidade de rotação de 27,5 rpm. Os valores das respostas teóricas obtidos, de acordo com os modelos estatísticos (Equações 12 e 13), foram 86,54% de remoção de corante e 16,86 mg·g⁻¹ de capacidade de adsorção no equilíbrio. Os valores foram inferiores aos obtidos pela otimização devido a menor concentração inicial de corante. A cinética da remoção de corante e a cinética para obtenção da capacidade de adsorção de equilíbrio (cinética de pseudo-segunda ordem) obtidas neste ensaio são apresentadas na Figura 4.9.

a)

b)

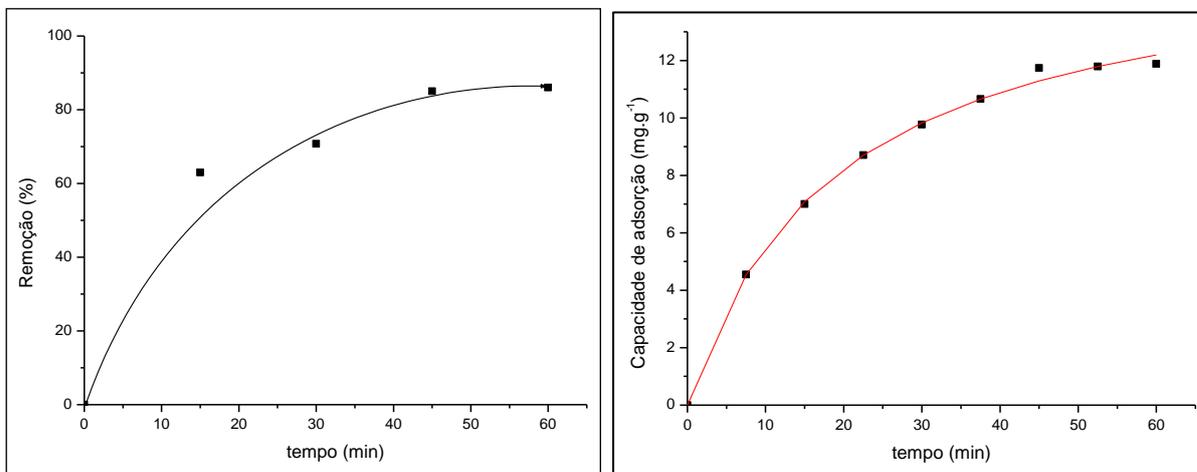


Figura 4.9: Cinéticas para a Remoção de corante (a) e para obtenção da Capacidade de adsorção no equilíbrio (b) no ensaio otimizado

Os resultados apresentados na Figura 4.9 demonstram que a remoção do corante foi de 86,04%, enquanto a capacidade de adsorção no equilíbrio foi 16,05 mg·g⁻¹, predita pelo modelo de pseudo-segunda ordem, de acordo com a linha sólida da Figura 4.9 (b). Para a remoção os valores preditos para as condições de estudo pela equação 13 (processo em pequena escala) e em escala piloto (Fig. 4.9 (a)) são equivalentes. Já a capacidade de adsorção

inferior observada na escala piloto deve-se, especialmente, à homogeneização do sistema, que pode não ter sido tão eficiente na escala piloto. Entretanto, o aumento de escala demonstrou que o processo de adsorção sugerido, usando fulões como sistema em batelada de adsorção, parece uma tecnologia viável e com aplicação favorável em curtumes, para o tratamento de efluentes do processo de tingimento.

Capítulo 5

Conclusões e sugestões para futuros trabalhos

Esta dissertação apresentou bons resultados para o uso da técnica de adsorção para o tratamento de efluentes de acabamento molhado de couro contendo corantes, onde o adsorvente utilizado foi o resíduo de couro curtido ao cromo gerado na etapa de rebaixamento do couro. Foram tiradas as seguintes conclusões:

a) A caracterização dos efluentes de tingimento mostrou que, na formulação estudada, as concentrações de corante Vermelho Ácido 357 que podem ser encontradas partem do valor de $75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e podem alcançar o valor de $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Também se concluiu que a presença de sólidos nas amostras deve-se a resíduos de fibras, sujidades e produtos químicos residuais, o Cr(III) residual é proveniente do próprio couro *wet blue* e o nitrogênio e o carbono orgânico presentes são provenientes dos produtos químicos utilizados na formulação e do couro;

b) Nos ensaios cinéticos de adsorção realizados em frascos em escala laboratorial para o planejamento experimental Plackett-Burman, na maioria dos casos, o equilíbrio já foi ou está sendo alcançado no tempo de 60 min. Isto indica que o equilíbrio é alcançado em curtos tempos de adsorção e que longos tempos não seriam necessários em escala piloto ou industrial;

c) A triagem de variáveis, realizada no primeiro planejamento, indicou as variáveis que mais afetam o processo de adsorção. Para a resposta capacidade de adsorção (q_t) as variáveis independentes concentração de adsorvente, concentração de corante e pH foram as mais significativas nesta ordem de importância. Já para a remoção de corante do meio líquido

(*R*) os fatores significativos foram a concentração de adsorvente, o pH, a concentração de corante e a velocidade de rotação, nesta ordem de importância. Os resultados também mostraram que, no caso da remoção, o efeito da “curvatura” também foi significativo, indicando a presença de região de ótimo e a necessidade de utilização de um modelo quadrático para a obtenção da superfície de resposta;

d) Os ensaios cinéticos do segundo planejamento foram avaliados segundo os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem e concluiu-se que o modelo de pseudo-segunda ordem representa melhor ajuste com os dados experimentais. A análise estatística desse planejamento demonstrou que:

e) A concentração de adsorvente é significativa negativamente para a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e), porém é significativa positivamente para a remoção (*R*). Isto ocorre porque um aumento no número de sítios ativos para a adsorção aumenta a remoção de corante, porém causa uma rápida redução na concentração de corante no meio aquoso e diminui a força motriz que causa a transferência de massa entre as duas fases. Quando aumenta a concentração de corante inicial no meio líquido tem-se uma elevada força motriz;

f) A concentração de corante tem efeito positivo para a capacidade de adsorção no equilíbrio, porém negativo para a remoção. Quando se tem uma baixa concentração de corante no meio líquido a força motriz também é baixa e não se conseguem altas capacidades de adsorção, porém demora-se mais para saturar todo o adsorvente disponível, fazendo com que ele seja capaz de remover mais corante;

g) O pH é significativo negativamente nos dois casos já que quando o pH é reduzido ocorre a protonação dos grupos amina do couro e, como o corante tem caráter aniônico, a adsorção é favorecida;

h) Na otimização utilizando superfícies de resposta concluiu-se que a resposta capacidade de adsorção no equilíbrio é maximizada aproximadamente nas condições velocidade de rotação de 27,5 rpm, pH 2,25, concentração de adsorvente de 5 g·L⁻¹ e concentração de corante de 131,25 mg·L⁻¹. Já para a remoção o ponto ótimo estaria aproximadamente nas condições de velocidade de rotação de 27,5 rpm, concentração de corante de 56,25 mg·L⁻¹, pH de 3,75 e concentração de adsorvente de 25 g·L⁻¹;

i) Na otimização multi-resposta utilizando a função *desirability* de Derringer, os valores dos parâmetros no ponto ótimo foram pH de 2,3, concentração de adsorvente de 12,34 g·L⁻¹; concentração de corante de 131,25 g·L⁻¹ e velocidade de rotação de 27,5 rpm, para as respostas *R* de 87,37% e q_e de 24,74 mg·g⁻¹ e uma *desirability* global de 0,848.

A partir dos resultados obtidos neste trabalho fazem-se algumas sugestões para trabalhos futuros:

- a) Caracterização do adsorvente por FTIR e MEV para comparação dos resultados com Piccin (2013);
- b) Testar novas formulações de acabamento molhado e a utilização de outros corantes;
- c) Escalonamento dos testes realizados para quantidades maiores de efluentes;
- d) Analisar a adsorção de outros poluentes dos efluentes de tingimento nos resíduos de couro curtido ao cromo;
- e) Análise da redução de toxicidade dos efluentes de tingimento após o tratamento com a técnica de adsorção;
- f) Avaliar a possibilidade de reuso destes efluentes tratados.

Capítulo 6

Referências Bibliográficas

ABIDI, N.; ERRAIS, E.; DUPLAY, J.; BEREZ, A.; JRAD, A.; SCHÄFER, G.; GHAZI, M.; SEMHI, K.; TRABELSI-AYADI, M. Treatment of dye-containing effluent by natural clay. *Journal of Cleaner Production*, (In Press), 2014.

ABQTIC. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS QUÍMICOS E TÉCNICOS DA INDÚSTRIA DO COURO. Guia brasileiro do couro. 2014.

AKSU, Z.; YENER, J. A comparative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents. *Waste Management* 21 (8), 695-702, 2001.

ALI, I.; ASIM, M.; KHAN, T. A. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Management* 113, 170-183, 2012.

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

ANDRIOLI, E.; GUTTERRES, M. Emprego de tanino vegetal no tratamento de águas. *Saneamento Ambiental* 119, 29 - 33, 2006.

ANGIN, D. Utilization of activated carbon produced from fruit juice industry solid waste for the adsorption of Yellow 18 from aqueous solutions. *Bioresource Technology* 168, 259-266, 2014.

ANIRUDHAN, T. S.; RADHAKRISHNAN, P. G. Improved performance of a biomaterial-based cation exchanger for the adsorption of uranium(VI) from water and nuclear industry wastewater. *Journal of Environmental Radioactivity* 100 (3), 250-257, 2009.

ANNADURAI, G.; LING, L. Y.; LEE, J.-F. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *Journal of Hazardous Materials* 152 (1), 337-346, 2008.

AQUIM, P.; GUTTERRES, M.; TRIERWEILER, J. Assessment of Water Management in Tanneries. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists* 94 (6), 253-258, 2010.

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

ARTHY, M.; SARAVANAKUMAR, M. P. Isotherm modeling, kinetic study and optimization of batch parameters for effective removal of Acid Blue 45 using tannery waste. *Journal of Molecular Liquids* 187, 189-200, 2013.

BACCAR, R.; BLÁNQUEZ, P.; BOUZID, J.; FEKI, M.; ATTIYA, H.; SARRÀ, M. Decolorization of a tannery dye: From fungal screening to bioreactor application. *Biochemical Engineering Journal* 56 (3), 184-189, 2011.

BALAKRISHNAN, P.; ARUNAGIRI, A.; RAO, P. Ozone generation by silent electric discharge and its application in tertiary treatment of tannery effluent. *Journal of Electrostatics* 56 (1), 77-86, 2002.

BAUR, L. Estudo e identificação de nitrogênio em efluentes de curtume. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

BECKER, A. L. Controle e formulação de cor na indústria coureira. *Revista do Couro* 211, 34-37, 2010.

BELHACHEMI, M.; JEGUIRIM, M.; LIMOUSY, L.; ADDOUN, F. Comparison of NO₂ removal using date pits activated carbon and modified commercialized activated carbon via different preparation methods: Effect of porosity and surface chemistry. *Chemical Engineering Journal* 253, 121-129, 2014.

BENVENUTI, J. Estudo de caso de avaliação da eficiência do tratamento biológico de lodos ativados. (Trabalho de Conclusão em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

BORDINGNON, S. ; GUTTERRES, M.; VELHO, S. K.; FUCK, W. F.; SCHOR, A. V.; COOPER, M.; BRESOLIN, L. Novel natural dyes for eco-friendly leather articles. *Journal of aqueic* 64 (4), 93-99, 2012.

BOX, G. E. P.; HUNTER, J. S. Multi-Factor Experimental Designs for Exploring Response Surfaces. *The Annals of Mathematical Statistics* 28 (1), 195-241, 1957.

BOX, G. E. P.; WILSON, K. B. On the Experimental Attainment of Optimum Conditions. *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)* 13 (1), 1-45, 1951.

BRANCHU, S.; FORBES, S. T.; YORK, P.; NYQVIST, H. A Central Composite Design to Investigate the Thermal Stabilization of Lysozyme. *Pharmaceutical Research* 16 (5), 702-708, 1999.

- BULUT, Y.; AYDIN, H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination* 194 (1-3), 259-267, 2006.
- CABUK, A.; AYTAR, P; GEDIKLI, S; OZEL, Y. K.; KOCABIYIK, E. Biosorption of acidic textile dyestuffs from aqueous solution by *Paecilomyces* sp isolated from acidic mine drainage. *Environmental Science and Pollution Research* 20 (7), 4540-4550, 2013.
- CANDIOTI, L.; ZAN, M. M.; CÁMARA, M. S.; GOICOECHEA, H. C. Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. *Talanta* 124, 123-138, 2014.
- CECEN, F.; AKTAS, Ö. *Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment*. First Edition. Weinheim: Wiley-VCH, 2011.
- CHABAANE, L.; TAHIRI, S.; ALBIZANE, A.; KRATI, M.; CERVERA, M. L.; GUARDIA, M. Immobilization of vegetable tannins on tannery chrome shavings and their use for the removal of hexavalent chromium from contaminated water. *Chemical Engineering Journal* 174 (1), 310-317, 2011.
- CHENG, R. ; JIANG, Z.; OU, S.; LI, Y.; XIANG, B. Investigation of acid black 1 adsorption onto amino-polysaccharides. *Polymer Bulletin* 62 (1), 69-77, 2009.
- CHEUNG, C. W.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. *Water Research* 35, (3), 605-612, 2001.
- CHONG, M. F.; LEE, K. P.; CHIENG, H. J.; RAMLI, I. I. S. B. Removal of boron from ceramic industry wastewater by adsorption–flocculation mechanism using palm oil mill boiler (POMB) bottom ash and polymer. *Water Research* 43, (13), 3326-3334, 2009.
- CHRISTIE, R. M. *Colour Chemistry*. United Kingdom: The Royal Society of Chemistry, 2001.
- CICB. CENTRO DAS INDÚSTRIAS DE CURTUMES DO BRASIL. *Brazilian Leather*. 2014.
- CIOLA, R. *Fundamentos da Catálise*. 1ª edição. Editora Moderna, São Paulo, 1981.
- COONEY, D. O. *Adsorption design for wastewater treatment*. Lewis Publishers, EUA, 1999.
- COOPER, M.; GUTTERRES, M.; MARCILIO, N. Environmental Developments and Researches in Brazilian Leather Sector. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists* 95 (6), 243-249, 2011.
- COVINGTON, A. D. *Tanning Chemistry*. The Royal Society of Chemistry, Reino Unido, 2011.
- CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science* 30 (1), 38-70, 2005.
- CRITTENDEN, J. C. *MWH's water treatment principles and design*, 3ª edição. Hoboken, N.J., 2012.

- DE GISI, S.; GALASSO, M.; DE FEO, G. Treatment of tannery wastewater through the combination of a conventional activated sludge process and reverse osmosis with a plane membrane. *Desalination* 249 (1), 337-342, 2009.
- DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous-optimization of several response variables. *Journal of Quality Technology* 12 (4), 214-219, 1980.
- DI IACONI, C.; RAMADORI, R.; LOPEZ, A. The effect of ozone on tannery wastewater biological treatment at demonstrative scale. *Bioresource Technology* 100 (23), 6121-6124, 2009.
- DOS SANTOS, A.; CERVANTES, F.; VAN LIER, J. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology* 98 (12), 2369-2385, 2007.
- DOTTO, G. L.; ESQUERDO, V. M.; VIEIRA, M. L.; PINTO, L. A. Optimization and kinetic analysis of food dyes biosorption by *Spirulina platensis*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 91, 234-241, 2012.
- EROSA, M.; MEDINA, T. I. S.; MENDOZA, R. N.; RODRIGUEZ, M. A.; GUIBALB, E. Cadmium sorption on chitosan sorbents: kinetic and equilibrium studies. *Hydrometallurgy* 61 (3), 157-167, 2001.
- ESFANDIAR, N.; NASERNEJAD, B.; EBADI, T. Removal of Mn(II) from groundwater by sugarcane bagasse and activated carbon (a comparative study): Application of response surface methodology (RSM). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 (5), 3726-3736, 2014.
- FABABUJ-ROGER, M.; MENDOZA-ROCA, J. A.; GALIANA-ALEIXANDRE, M. V.; BES-PIÁ, A.; CUARTAS-URIBE, B.; IBORRA-CLAR, A. Reuse of tannery wastewaters by combination of ultrafiltration and reverse osmosis after a conventional physical-chemical treatment. *Desalination* 204 (1-3), 219-226, 2007.
- FAHIM, N.; BARSOUM, B. N.; EIDA, A. E.; KHALIL, M. S. Removal of chromium(III) from tannery wastewater using activated carbon from sugar industrial waste. *Journal of Hazardous Materials* 136 (2), 303-309, 2006.
- FROHLICH, G.; ARNHOLD, M.; KOCK, T. Uso do mirtilo como alternativa natural no tingimento de couros. *Revista do Couro* 209, 47-52, 2010.
- FUCK, W. F.; LOPES, F. C.; GRASSELLI, L. P.; ODY, D.; BRANDELLI, A.; GUTTERRES, M. Development of fungal dyes and application in leather dyeing. In: XVIII Congress of the Latin American Federation of Leather Technologist and chemists, FLAQTIC, 2012, Montevideo. XVIII Congress of the Latin American Federation of Leather Technologist and chemists, FLAQTIC, 2012.
- GALLEGO-MOLINA, A.; MENDOZA-ROCA, J. A.; AGUADOB, D.; GALIANA-ALEIXANDRE, M. V. Reducing pollution from the deliming-bating operation in a tannery. Wastewater reuse by microfiltration membranes. *Chemical Engineering Research and Design* 91 (2), 369-376, 2013.

GAMMOUN, A.; TAHIRI S.; ALBIZANE, A.; AZZI, M.; MOROS, J.; GARRIGUES, S.; GUARDIA, M. Separation of motor oils, oily wastes and hydrocarbons from contaminated water by sorption on chrome shavings. *Journal of Hazardous Materials* 145 (1-2), 148-153, 2007.

GARDÈRE, H.; QUINTANA, M. O tingimento de couros. *Revista do Couro* 211, 51-53, 2010.

GARG, V.; GUPTA, R.; YADAV, A. B.; KUMAR, R. Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Bioresource Technology* 89 (2), 121-124, 2003.

GEYIKCI, F.; KILIÇB, E.; ÇORUHC, S.; ELEVLIID, S. Modelling of lead adsorption from industrial sludge leachate on red mud by using RSM and ANN. *Chemical Engineering Journal* 183, 53-59, 2012.

GIACOBBO, A.; RODRIGUES, M.; BERNARDES, A.; FERREIRA, J.; MENEGUZZI, A. Microfiltração aplicada ao tratamento de efluentes de curtume. In: VII Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental, 2012, Porto Alegre. VII Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental, 2010.

GOKCE, Y.; AKTAS, Z. Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol. *Applied Surface Science* 313, 352-359, 2014.

GUPTA, V. K.; ALI, I. *Environmental water : advances in treatment, remediation and recycling*. Elsevier, Amsterdam, 2013.

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

GUTTERRES, M.; AQUIM, P. M.; PASSOS, J. B.; TRIERWEILER, J. O. Water reuse in tannery beamhouse process. *Journal of Cleaner Production* 18 (15), 1545-1552, 2010.

GUTTERRES, M.; AQUIM, P. M. Wastewater reuse focused on industrial applications, cap. 5. In: SHARMA, S. K. e SANGHI, R. (Ed.). *Wastewater reuse and management*. Springer, New York, 2013.

GUTTERRES, M.; MELLA, B. Chromium in Tannery Wastewater, cap, 16. In: *Heavy Metals In Water*. Royal Society of Chemistry, 2014.

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

GUTTERRES, M.; PASSOS, J. B.; FRIEDRICH, D. Uso da água e caracterização das correntes parciais residuais de curtumes. *Tecnicouro* 211 (3), 68-72, 2005.

HAMEED, B. H.; AHMAD, A. A.; AZIZ, N. Adsorption of reactive dye on palm-oil industry waste: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination* 247 (1-3), 551-560, 2009.

- HEIDEMANN, E. Fundamentals of leather manufacture. Eduard Roether KG, Darmstadt, 1993.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. *Process Safety and Environmental Protection* 76 (4), 332-340, 1998.
- IMMICH, A.; DE SOUZA, A.; SOUZA, S. Removal of Remazol Blue RR dye from aqueous solutions with Neem leaves and evaluation of their acute toxicity with *Daphnia magna*. *Journal of Hazardous Materials* 164 (2-3), 1580-1585, 2009.
- ISARAIN-CHAVEZ, E.; ROSA, C.; GODÍNEZ, L. A.; BRILLAS, E.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M. Comparative study of electrochemical water treatment processes for a tannery wastewater effluent. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 713, 62-69, 2014.
- ISLAM, A.; ALAM, R.; HANNAN O. Multiresponse optimization based on statistical response surface methodology and desirability function for the production of particleboard. *Composites: Part B* 43, 861-868, 2012.
- IULTCS. IUE 6 - Typical pollution values related to conventional tannery processes, 2012.
- JOHN, G. Posibles fallas en el cuero y en su producción : conceptos, causas, consecuencias, remedios y tipos de cueros. G. John, Lampertheim, Europaring, 1998.
- KALAVATHY, H.; REGUPATHI, I.; PILLAI, M. G; MIRANDA, L. M. Modelling, analysis and optimization of adsorption parameters for H₃PO₄ activated rubber wood sawdust using response surface methodology (RSM). *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces* 70 (1), 35-45, 2009.
- KAVITHA, D.; NAMASIVAYAM, C. Capacity of activated carbon in the removal of acid brilliant blue: Determination of equilibrium and kinetic model parameters. *Chemical Engineering Journal* 139 (3), 453-461, 2008.
- KHOSLA, E.; KAUR, S.; DAVE, P. N. Tea waste as adsorbent for ionic dyes. *Desalination and Water Treatment* 51 (34-36), 6552-6561, 2013.
- KONRAD, C.; LORBER, K. E.; MENDEZ, R.; LOPEZ, J.; MUNOZ, M.; HIDALGO, D.; BORNHARDT, C.; TORRES, M.; RIVELCA, B. Systematic analysis of material fluxes at tanneries. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists* 86 (1), 18-25, 2002.
- LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar* 24 (4), 1 - 39, 1898.
- MACHADO, F. M.; BERGMANN, C. P.; FERNANDES, T. H.; LIMA, E. C.; ROYER, B.; CALVETE, T.; FAGAN S. B. Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 192 (3), 1122-1131, 2011.
- MANE, V. S.; DEO MALL, I.; CHANDRA SRIVASTAVA, V. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash. *Journal of Environmental Management* 84, (4), 390-400, 2007.

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

MARSAL, A.; MALDONADO, F.; CUADROS, S.; BAUTISTA, E.; MANICH, A. M. Adsorption isotherm, thermodynamic and kinetics studies of polyphenols onto tannery shavings. *Chemical Engineering Journal* 183 (21-29), 2012.

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

MELLA, B. Remoção de cromo de banhos residuais de curtimento através de precipitação química e eletrocoagulação. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

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

MELLA, B.; GLANERT, A. C.; GUTTERRES, M. Removal of chromium from tanning wastewater and its reuse. In: 10th Asian International Conference on Leather Science and Technology, 2014, Okayama. 10th Asian International Conference on Leather Science and Technology, 2014a.

MELLA, B.; GLANERT, A. C.; GUTTERRES, M. Remoção de cromo de banhos residuais de curtimento através de precipitação química e eletrocoagulação. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014, Florianópolis. Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014b.

MELLA, B.; GLANERT, A. C. C.; GUTTERRES. Removal of chromium from tanning wastewater by chemical precipitation and electrocoagulation. In: XXXII Congress of the International Union of Leather Technologists and Chemist Societies, 2013, Istanbul. XXXII Congress of the International Union of Leather Technologists and Chemist Societies, 2013.

MESTRE, A. S.; PIRES, R. A.; AROSO, I.; FERNANDES, E. M.; PINTO, M. L.; REIS, R. L.; ANDRADE, M. A.; PIRES, J.; SILVA, S. P.; CARVALHO, A. P. Activated carbons prepared from industrial pre-treated cork: Sustainable adsorbents for pharmaceutical compounds removal. *Chemical Engineering Journal* 253, 408-417, 2014.

MURUGESAN, A.; VIDHYADEVIA, T.; KALAIIVANIA, S. S.; THIRUVENGADARAVIA, K. V.; RAVIKUMARB, L.; ANURADHAC, C. D.; SIVANESANA, S. Modelling of lead(II) ion adsorption onto poly(thiourea imine) functionalized chelating resin using response surface methodology (RSM). *Journal of Water Process Engineering* (In Press), 2014.

- MUSSO, T. B.; PAROLO, M. E.; PETTINARI, G.; FRANCISCA F. M. Cu(II) and Zn(II) adsorption capacity of three different clay liner materials. *Journal of Environmental Management* 146, 50-58, 2014.
- NASSAR, M. M.; MAGDY, Y. H. Removal of different basic dyes from aqueous solutions by adsorption on palm-fruit bunch particles. *Chemical Engineering Journal* 66 (3), 223-226, 1997.
- NAZER, D.; AL-SA'ED, R.; SIEBEL, M. Reducing the environmental impact of the unhairing-liming process in the leather tanning industry. *Journal of Cleaner Production* 14 (1), 65-74, 2006.
- NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 4ª edição. Editora Bookman, Porto Alegre, 2010.
- NGUYEN, N. V.; JEONG, J.; JHA, M. K.; LEE, J.; OSSEO-ASARE, K. Comparative studies on the adsorption of Au(III) from waste rinse water of semiconductor industry using various resins. *Hydrometallurgy* 105 (1-2), 161-167, 2010.
- OLIVEIRA, D.; GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C.; GUILHERME, L. R. Removal of As(V) and Cr(VI) from aqueous solutions using solid waste from leather industry. *Journal of Hazardous Materials* 151 (1), 280-284, 2008.
- OLIVEIRA, L.; GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, D.; GUERREIRO, M. C.; GUILHERME, L. R.; DALLAGO, R. M. Solid waste from leather industry as adsorbent of organic dyes in aqueous-medium. *Journal of Hazardous Materials* 141 (1), 344-347, 2007.
- ORTIZ-MONSALVE, S.; GUTTERRES, M.; VALENTE, P.; DORNELLES, J. Decolorization of tannery azo dyes by white-rot fungi and yeast-like fungi. In: 16th International Biotechnology Symposium and Exhibition, 2014, Fortaleza. 16th International Biotechnology Symposium and Exhibition, 2014.
- ORTIZ-MONSALVE, S.; VALENTE, P.; GUTTERRES, M. Biodegradação de corantes de curtume por isolados fúngicos. In: XIII Oktoberforum, 2014, Porto Alegre. XIII Oktoberforum, 2014.
- OZDEMIR, I.; ŞAHİN, M.; ORHAN, R.; ERDEM, M. Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation. *Fuel Processing Technology* 125, 200-206, 2014.
- OZSOY, H. D.; LEEUWEN, J. H. V. Removal of color from fruit candy waste by activated carbon adsorption. *Journal of Food Engineering* 101 (1), 106-112, 2010.
- PAVLOVIĆ, M. D.; BUNTIC, A. V.; MIHAJLOVSKI, K. R.; ŠILER-MARINKOVIC, S. S.; ANTONOVIC, D. G.; RADOVANOVIC, Z.; DIMITRIJEVIC-BRANKOVIC, S. I. Rapid cationic dye adsorption on polyphenol-extracted coffee grounds—A response surface methodology approach. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45 (4), 1691-1699, 2014.

PERIASAMY, K.; NAMASIVAYAM, C. Removal of copper(II) by adsorption onto peanut hull carbon from water and copper plating industry wastewater. *Chemosphere* 32 (4), 769-789, 1996.

PICCIN, J.; DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; PINTO, L. A. Kinetics and Mechanism of the Food Dye FD&C Red 40 Adsorption onto Chitosan. *Journal of Chemical and Engineering Data* 56 (10), 3759-3765, 2011.

PICCIN, J.; FERIS, L. A.; COOPER, M.; GUTTERRES, M. Dye Adsorption by Leather Waste: Mechanism Diffusion, Nature Studies, and Thermodynamic Data. *Journal of Chemical and Engineering Data* 58 (4), 873-882, 2013.

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

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

PICCIN, J. S.; GOMES, C. S.; GUTTERRES, M. Adsorção aplicada ao efluente de tingimento de couro idêntico ao real usando resíduos de couro wet-blue como adsorvente não convencional. In: X Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2014, Guarujá. X Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2014.

PLACKETT, R. L.; BURMAN, J. P. The Design of Optimum Multifactorial Experiments. *Biometrika* 33 (4), 305-325, 1946.

QIN, C.; CHEN, Y.; GAO, J.-M. Manufacture and characterization of activated carbon from marigold straw (*Tagetes erecta L*) by H₃PO₄ chemical activation. *Materials Letters* 135, 123-126, 2014.

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

QUADROS, A. V.; DARSIE, F. R. F.; BERNARDES, A. M.; GUTTERRES, M. Tratamento biológico utilizando chorume de resíduos industriais perigosos. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014, Florianópolis. Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014.

RÊGO, T. V.; CADAVAL, T. R.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. Statistical optimization, interaction analysis and desorption studies for the azo dyes adsorption onto chitosan films. *Journal of Colloid and Interface Science* 411, 27-33, 2013.

SADEGHI-KIAKHANI, M.; ARAMI, M.; GHARANJIG, K. Preparation of chitosan-ethyl acrylate as a biopolymer adsorbent for basic dyes removal from colored solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1 (3), 406-415, 2013.

SALDAÑA-ROBLES, A.; GUERRA-SÁNCHEZ, R.; MALDONADO-RUBIO, M. I.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M. Optimization of the operating parameters using RSM for

- the Fenton oxidation process and adsorption on vegetal carbon of MO solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20, (3), 848-857, 2014.
- SANGHI, R.; BHATTACHARYA, B. Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents. *Coloration Technology* 118 (5), 256-269, 2002.
- SANTOS, L.; GUTTERRES, M. Reusing of a hide waste for leather fatliquoring. *Journal of Cleaner Production* 15 (1), 12-16, 2007.
- SANTOS, S. C. R.; BOAVENTURA, R. A. R. Adsorption modelling of textile dyes by sepiolite. *Applied Clay Science* 42 (1-2), 137-145, 2008.
- 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 & Biotechnology* 82 (4), 407-413, 2007.
- SAĀ, Y.; AKTAY, Y. Kinetic studies on sorption of Cr(VI) and Cu(II) ions by chitin, chitosan and *Rhizopus arrhizus*. *Biochemical Engineering Journal* 12 (2), 143-153, 2002.
- SELVI, A.; ARAVINDHAN, R.; MADHUSN, B.; RAO, J. R. Studies on the application of natural dye extract from *Bixa orellana* seeds for dyeing and finishing of leather. *Industrial Crops and Products* 43, 84-86, 2013.
- SENAI. Evolução dos processos de curtimento. *Revista do Couro*, 36-39, 1989.
- SEPULVEDA, L.; FERNÁNDEZ, K.; CONTRERAS, E.; PALMA C. Adsorption of dyes using peat: Equilibrium and kinetic studies. *Environmental Technology* 25 (9), 987-996, 2004.
- SHAO-LAN, D.; LING, L.; AI-TAO, Z. Study on the ammonia nitrogen removal from tannery wastewater by natural and synthetic zeolite. In: XXX Congress of the International Union of Leather Technologists and Chemists Societies, 2009, Pequim. Congress of the International Union of Leather Technologists and Chemists Societies, 2009.
- SHI, X.; LI, W.; YU, H. Optimization of H₂ photo-fermentation from benzoate by *Rhodospseudomonas palustris* using a desirability function approach. *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (9), 4244-4251, 2014.
- SHOJAEIMEHR, T.; RAHIMPOUR, F.; KHADIVI, M. A.; SADEGHI, M. A modeling study by response surface methodology (RSM) and artificial neural network (ANN) on Cu²⁺ adsorption optimization using light expanded clay aggregate (LECA). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 (3), 870-880, 2014.
- SILVA, P.; STRINGHETA, P. C.; TEÓFILO, R. F.; OLIVEIRA, I. R. N. Parameter optimization for spray-drying microencapsulation of jaboticaba (*Myrciaria jaboticaba*) peel extracts using simultaneous analysis of responses. *Journal of Food Engineering* 117 (4), 538-544, 2013.
- SISWOYO, E.; MIHARA, Y.; TANAKA, S. Determination of key components and adsorption capacity of a low cost adsorbent based on sludge of drinking water treatment plant to adsorb cadmium ion in water. *Applied Clay Science* 97-98, 146-152, 2014.

SONG, Z.; EDWARDS, S. R.; BURNS, R. G. Treatment of naphthalene-2-sulfonic acid from tannery wastewater by a granular activated carbon fixed bed inoculated with bacterial isolates *Arthrobacter globiformis* and *Comamonas testosteroni*. *Water Research* 40 (3), 495-506, 2006.

SOUZA, M. F. Óxido de magnésio: uma especialidade química olvidada. *Tecnología del Cuero* 23 (77), 22-27, 2011.

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

SUN, S.; YANG, J.; LI, Y.; WANG, K.; LI, X. Optimizing adsorption of Pb(II) by modified litchi pericarp using the response surface methodology. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 108, 29-35, 2014.

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

TAHIR, S. S.; RAUF, N. Removal of Fe(II) from the wastewater of a galvanized pipe manufacturing industry by adsorption onto bentonite clay. *Journal of Environmental Management* 73 (4), 285-292, 2004.

VAN NGUYEN, N.; LEE, J.; JHA, M. K.; YOO, K.; JEONG, J. Copper recovery from low concentration waste solution using Dowex G-26 resin. *Hydrometallurgy* 97, (3-4), 237-242, 2009.

VARGAS, A. M. M.; MARTINS, A. C.; ALMEIDA, V. C. Ternary adsorption of acid dyes onto activated carbon from flamboyant pods (*Delonix regia*): Analysis by derivative spectrophotometry and response surface methodology. *Chemical Engineering Journal* 195-196, 173-179, 2012.

VELMURUGAN, P.; KAMALA-KANNAN, S.; BALACHANDAR, V.; LAKSHMANAPERUMALSAMY, P.; CHAE, J. C.; OH, B. T. Natural pigment extraction from five filamentous fungi for industrial applications and dyeing of leather. *Carbohydrate Polymers* 79 (2), 262-268, 2010.

VIEIRA DOS SANTOS, A. C.; MASINI, J. C. Evaluating the removal of Cd(II), Pb(II) and Cu(II) from a wastewater sample of a coating industry by adsorption onto vermiculite. *Applied Clay Science* 37 (1-2), 167-174, 2007.

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

WANG, Y.; LIAO, X.; GU, Y.; ZHAO, S.; SHI, B.; Alternative utilization of skin wastes: Preparation of a Fe(III)-loaded adsorbent for anionic dyes in aqueous solution. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists* 90 (5), 205-210, 2006.

WINTER, C. Caracterização e propriedades de filmes poliméricos utilizados em acabamento de couros. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre 2014.

YAGUB, M.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 209, 172-184, 2014.

ZELDOWITSCH, J. Über den mechanismus der katalytischen oxydation von CO an MnO₂. *Acta Physicochemical URSS* 1, 364 - 449, 1934.

ZHANG, M.; LIAO, X.; SHI, B. Adsorption of surfactants on chromium leather waste. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists* 90, (1), 1-6, 2006.

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

ZHANG, Y.; XINGB, Z.; DUANA, Z.; LIB, M.; WANGB, Y. Effects of steam activation on the pore structure and surface chemistry of activated carbon derived from bamboo waste. *Applied Surface Science* 315, 279-286, 2014.

ZHENG, Z.; XIA, H.; SRINIVASAKANNAN, C.; PENG, J.; ZHANG, L. Utilization of Crofton weed for preparation of activated carbon by microwave induced CO₂ activation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 82, 1-8, 2014.