

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

Estudo e aplicação de diferentes farelos de rebaixamento como adsorventes de baixo custo para corantes da indústria coureira

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

NADINI SANDI CARVALHO PINHEIRO

Porto Alegre

2021

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

Estudo e aplicação de diferentes farelos de rebaixamento como adsorventes de baixo custo para corantes da indústria coureira

Nadini Sandi Carvalho Pinheiro

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

Área de concentração: Pesquisa e desenvolvimento de processos.

Orientadores:

Prof^a. Dr^a. Mariliz Gutterres Soares

Prof. Dr. Oscar William Perez-Lopez

**Porto Alegre
2021**

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 *Estudo e aplicação de diferentes farelos de rebaixamento como adsorventes de baixo custo para corantes da indústria coureira*, elaborada por Nadini Sandi Carvalho Pinheiro, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Andreia Neves Fernandes

Prof^a. Dr^a. Caroline Borges Agustini

Prof^a. Dr^a. Fernanda de Castilhos

RESUMO

O processo de transformação de peles animais em couros exige uma série de operações que geram grande quantidade de resíduos sólidos, que podem ser aproveitados como subprodutos, onde destaca-se o farelo gerado durante a etapa de rebaixamento do couro. Conforme o tipo de couro produzido, obtêm-se farelos com diferentes propriedades e que necessitam de uma destinação adequada frente a sua produção em elevada quantia. Ainda, devido à grande parte das operações necessitarem de meio aquoso, os efluentes líquidos também são uma problemática para a indústria do couro, contendo substâncias como agentes curtentes e corantes, por exemplo. Neste trabalho investigou-se as propriedades de diferentes farelos de rebaixamento e propôs-se a utilização dos mesmos como adsorventes de baixo custo para remoção de corantes de soluções aquosas. Assim, realizou-se uma revisão bibliográfica sistemática para verificar os mais recentes usos reportados na literatura para farelo de couro *wet-blue* (WB), farelo de couro curtido com tanino vegetal (TV), farelo de pele piquelada (PIQ) e farelo pré-curtido *wet-white* (WW). A revisão sistemática evidenciou que a temática do farelo ainda é objeto das pesquisas atuais e que ainda há campo de pesquisa para os farelos com diferentes agentes curtentes, uma vez que a grande maioria dos estudos volta-se para o farelo de couro *wet-blue*, tendo como principais aplicações a recuperação do conteúdo de colágeno e a adsorção. Nos estudos experimentais com os farelos citados, efetuaram-se caracterizações de ponto de carga zero, área superficial, temperatura de retração e espectroscopia de infravermelho. Quanto aos ensaios de adsorção, foram avaliadas as capacidades de remoção dos farelos perante o corante Marrom Ácido 414 (MA-414) e Vermelho Básico 2 (VB-2). Os resultados experimentais demonstraram sólidos de baixa área superficial, todas inferiores a 4,0 m².g. Os pontos de carga zero foram iguais a 4,0, 3,9, 4,1 e 6,0 e as temperaturas de retração iguais a 110°C, 37°C, 68°C e 70°C, para os WB, PIQ, WW e TV, respectivamente. PIQ obteve os maiores percentuais de remoção do corante MA-414 em todas as variáveis testadas, chegando a atingir 98%, seguido de WW, com resultados similares, sendo que para tais casos, os dados experimentais foram melhor ajustados pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem e isoterma de Sips. Para a adsorção de MA-414 em WB, verificou-se um melhor ajuste do modelo cinético de Elovich e isoterma de Sips. Para VB-2, apenas TV obteve remoções expressivas, nas condições testadas, chegando a 97%, com melhor ajuste dos dados ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem, porém o espectro de varredura indicou liberação de tanino no meio reacional.

Palavras-chave: couro, adsorção, corantes, curtentes.

ABSTRACT

The process of transforming animal skins into hides requires a series of operations that generate large amounts of solid wastes that can be used as by-products, in which leather shavings highlight, which are generated during the leather thickness adjustment. Depending on the type of leather, leather shavings with different properties are obtained and need an appropriate destination because of their high amount production. Furthermore, due to the fact that most operations require aqueous medium, liquid effluents are also a problem for the leather industry, containing substances such as tanning agents and dyes, for instance. In this work, the properties of different leather shavings were investigated, and it was proposed to use them as low-cost adsorbents for removing dyes from aqueous solutions. Thus, a systematic bibliographic review was carried out to verify the most recent uses reported in the literature for wet-blue leather shavings (WB), vegetable-tanned leather shavings (TV), pickled hide shavings (PIQ) and wet-white leather shavings (WW). The review showed that leather shavings are still the subject of current researches and that there is still a research field for leather shavings tanned with different tanning agents, since the majority of studies are focused on wet-blue leather shavings, and main applications are the recovery of collagen content and adsorption. In experimental studies, for these shavings, point of zero charge, surface area, shrinkage temperature and infrared spectroscopy were characterized. For the adsorption tests, the shavings removal capacities were evaluated with Acid Brown 414 (MA-414) and Basic Red 2 (VB-2) dyes. The experimental results showed solids with low surface areas, all lower than $4.0 \text{ m}^2/\text{g}$. The points of zero charge were equal to 4.0, 3.9, 4.1 and 6.0 and the shrinkage temperatures equal to 110°C , 37°C , 68°C and 70°C , for WB, PIQ, WW and TV, respectively. PIQ obtained the highest percentage of dye removal for MA-414 in all the tested variables, reaching up 98%, followed by WW, with similar results, and for such cases, the experimental data were better adjusted by the pseudo-second order kinetic model and Sips isotherm. For MA-414 in WB adsorption, a better fit of the Elovich kinetic model and Sips isotherm was found. For VB-2 dye, only TV obtained significant removals, under the conditions tested, reaching up 97%, with a better adjustment of the data to the pseudo-first order kinetic model, however the scanning spectrum indicated release of tannin in the reaction medium.

Keywords: leather, adsorption, dyes, tanning agents

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma adaptado de processo de produção de couros.....	18
Figura 2 - Cadeia polipetídica.	19
Figura 3 - Mecanismo de curtimento mineral com sulfato básico de cromo.	21
Figura 4 - Estrutura de tanino hidrolisável.	23
Figura 5 - Estrutura formadora de um tanino condensado.	23
Figura 6 - Modelo de interação entre tanino vegetal e colágeno.	24
Figura 7 - Exemplo de estrutura de tanino sintético.	25
Figura 8 - Esquema representativo da etapa de rebaixamento do couro.	26
Figura 9 - Exemplos de estruturas de corantes azo com complexos metálicos de ferro (a), alumínio (b) e cromo (c).	34
Figura 10 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) dos farelos de rebaixamento.	52
Figura 11 - Pontos de carga zero dos farelos de couro <i>wet-blue</i> (a), curtido com tanino vegetal (b), piquelado (c) e <i>wet-white</i> (d).	54
Figura 12 - Remoção do corante MA-414 com farelos de rebaixamento em diferentes tempos de contato.....	55
Figura 13 - Remoção do corante MA-414 com diferentes massas de farelos de rebaixamento.	57
Figura 14 - Remoção do corante MA-414 com diferentes concentrações iniciais do corante.	59
Figura 15 - Espectros FTIR para WB (a), TV (b), PIQ (c) e WW (d), antes e após a adsorção do corante Marrom Ácido 414.....	61
Figura 16 - Dados experimentais e ajuste dos modelos cinéticos para adsorção do corante MA-414 em farelo de couro <i>wet-blue</i>	64
Figura 17 - Dados experimentais e ajuste dos modelos cinéticos para adsorção do corante MA-414 em farelo de pele piquelada.	66
Figura 18 - Dados experimentais e ajuste dos modelos cinéticos para adsorção do corante MA-414 em farelo pré-curtido <i>wet-white</i>	67
Figura 19 - Isotermas de adsorção para MA-414 em (a) WB, (b) PIQ e (c) WW.....	69
Figura 20 - Remoção do corante VB-2 nos testes preliminares de adsorção.	72
Figura 21 - Remoção do corante VB-2 utilizando TV como adsorvente em diferentes tempos de contato.....	73
Figura 22 - Dados experimentais e ajuste dos modelos cinéticos para adsorção do corante MA-414 em farelo de couro curtido com tanino vegetal.	74

Figura 23 - Espectro FTIR para TV antes e após adsorção e do corante VB-2.....	76
Figura 24 - Espectros de varredura das amostras da adsorção de VB-2 em TV e da amostra de TV apenas em água, no tempo de 150 minutos.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais grupos cromóforos dos corantes orgânicos sintéticos.	31
Tabela 2 - Exemplos de corantes utilizados no tingimento de couros.....	32
Tabela 3 - Área superficial BET dos farelos de rebaixamento utilizados.	52
Tabela 4 - ANOVA dos resultados dos ensaios de adsorção com MA-414 para variação do tempo.	56
Tabela 5 - ANOVA dos resultados dos ensaios de adsorção de MA-414 com variação da massa de adsorvente.	58
Tabela 6 - Parâmetros cinéticos para adsorção do corante MA-414 em farelo de couro <i>wet-blue</i>	65
Tabela 7 - Parâmetros cinéticos para adsorção do corante MA-414 em farelo de pele piquelada.	67
Tabela 8 - Parâmetros cinéticos para adsorção do corante MA-414 em farelo pré-curtido <i>wet-white</i>	68
Tabela 9 - Parâmetros das isotermas de adsorção para MA-414 nos farelos testados.	71
Tabela 10 - ANOVA dos resultados da adsorção de VB-2 em TV para variação do tempo. ..	74
Tabela 11 - Parâmetros cinéticos para adsorção do corante VB-2 em farelo de couro curtido com tanino vegetal.....	75

LISTA DE ABREVIATURAS

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CONSEMA – Conselho Estadual do Meio Ambiente

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura

DQO – Demanda Química de Oxigênio

E(%) – Erro Médio Relativo em percentual

FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

MA-414 – corante Marrom Ácido 414

NTK – Nitrogênio total (Kjeldahl)

PIQ – Farelo de pele piquelada

SDT – Sólidos Dissolvidos Totais

SIGECORS – Sistema de Gerenciamento e Controle de Resíduos Sólidos Industriais

TGA – Análise Termogravimétrica

TV – Farelo de couro curtido com tanino vegetal

VB-2 – Corante Vermelho Básico 2 (Safranina)

WB – Farelo de couro *wet-blue*

WW – Farelo de couro *wet-white*

$\overline{y_{exp}^l}$ – Média dos valores experimentais

y_{exp}^i – Valor experimental

y_{mod}^i – Valor calculado pelo modelo

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
1.2 Objetivos.....	14
1.3 Estrutura do trabalho	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1 A etapa de curtimento.....	19
2.1.1 Curtimento mineral.....	20
2.1.2 Curtimento vegetal	22
2.2.3 Curtimento sintético	24
2.2 A etapa de rebaixamento	25
2.3 Farelos de rebaixamento.....	26
2.3.1 Caracterização dos farelos de rebaixamento	28
2.4 A etapa de tingimento.....	30
2.4.1 Corantes	30
2.5 Efluentes líquidos da indústria do couro	36
2.6 Adsorção.....	39
2.6.1 Fatores que afetam a adsorção.....	40
2.6.2 Cinética da adsorção.....	41
2.6.3 Isotermas de adsorção.....	43
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1 Design da revisão bibliográfica sistemática – <i>Roadmap</i>	45
3.2 Materiais	45
3.3 Preparo e caracterização dos farelos de rebaixamento	46
3.4 Ensaio de adsorção.....	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1 Revisão Bibliográfica Sistemática (<i>Roadmap</i>): Aplicações recentes com farelos de rebaixamento na literatura	49

4.2 Caracterização dos farelos de rebaixamento	51
4.3 Ensaio de adsorção.....	54
4.3.1 Adsorção do corante aniônico Marrom Ácido 414	54
4.3.1.1 Caracterização após adsorção para o corante Marrom Ácido 414	61
4.3.1.2 Cinética de adsorção do corante Marrom Ácido 414	64
4.3.1.3 Isotermas de adsorção do corante Marrom Ácido 414.....	68
4.3.2 Adsorção do corante catiônico Vermelho Básico 2 (Safranina).....	72
4.3.2.1 Cinética de adsorção do corante Vermelho Básico 2 (Safranina)	74
4.3.2.2 Caracterização após adsorção para o corante Vermelho Básico 2	75
5. CONCLUSÃO.....	79
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de couro, sendo responsável também pela exportação deste produto para oitenta países. Assim, o setor coureiro detém de considerável participação financeira na economia, visto sua inserção principalmente nos segmentos moveleiro, calçadista e automotivo (CICB, 2019). Apesar de apresentar alguns avanços em relação às questões ambientais pertinentes ao processamento, a indústria coureira ainda é caracterizada como grande poluidora, pois o processamento das peles envolve uma série de operações químicas e físicas, que geram uma vasta quantidade de resíduos (FELA et al., 2011; JIANG et al., 2016; KANAGARAJ et al., 2006; PICCIN, 2013).

O curtimento é uma das principais etapas da indústria coureira, pois é através dele que as fibras do colágeno das peles animais são estabilizadas por meio de ligações químicas, e assim, as peles serão transformadas em um produto de valor agregado de longo tempo de vida: o couro (HU et al., 2020). As substâncias responsáveis pelo curtimento são denominadas de agentes curtentes, constituindo-se desde compostos extraídos de plantas, sais metálicos a substâncias sintetizadas a partir de compostos aromáticos (KESARWANI et al., 2015). Como se ligam a determinados grupos funcionais do colágeno, os curtentes afetam diretamente as características físico-químicas dos couros (SIZELAND et al., 2015).

As operações físicas do processamento do couro geram resíduos sólidos como aparas, restos de material subcutâneo, pó de lixamento e farelo de couro (PICCIN, 2013). Este último é produzido em vasta quantidade durante a etapa de rebaixamento (RAO et al., 2002). Dependendo da presença ou não de agente curtente, bem como do tipo dessa substância, podem-se obter diferentes tipos de farelos de couro, que precisam de uma destinação final adequada, o que tem sido objeto de estudo das pesquisas científicas em diversos países, uma vez que a

geração de farelo de couro é reportada em toneladas anualmente e, embora existam algumas técnicas de aproveitamento, ainda são insuficientes para suprimir toda a quantidade produzida, levando a necessidade de sua disposição em aterros sanitários (BASEGIO, et al., 2006; ZENGIN et al., 2012). No entanto, reporta-se que a disposição em aterros pode ter um custo econômico de até U\$5,00/m³ de resíduo, incrementando despesas ao processo de produção das indústrias coureiras (GARCIA et al., 2015).

Além dos resíduos sólidos, os efluentes líquidos também constituem uma forma de poluição dos curtumes. Em média, produz-se entre 30 a 35 m³ de águas residuais por tonelada de pele crua, porém o intervalo de variação de geração é entre 10-100 m³, dependendo da matéria-prima e do processo (LOFRANO et al., 2013). Estas águas residuais podem conter uma enorme variedade de substâncias químicas usadas no processamento do couro como ácidos, bases, sais, curtentes, tensoativos, engraxantes, corantes, recurtentes e agentes auxiliares, uma vez que estes compostos não são totalmente absorvidos (GUTTERRES, 2006). Esses contaminantes devem ser removidos das águas residuais, de modo a controlar sua descarga nos corpos hídricos receptores, evitando prejuízos ao meio ambiente e à saúde humana (MAIA, 2019). A adsorção é uma técnica promissora para o tratamento de efluentes de curtumes, especialmente contendo a presença de corantes (PICCIN, 2013). A remoção eficiente de compostos orgânicos tem sido reportada através da adsorção (LLADÓ et al., 2017). O uso de materiais adsorventes de baixo custo tem ganhado espaço frente ao carvão ativado comercial que é tradicionalmente utilizado em processos de adsorção. Desta forma, os próprios resíduos sólidos colagênicos dos curtumes, como inclusive o farelo de rebaixamento, surgem como alternativa para a adsorção, podendo reduzir custos e ainda contribuir com o meio ambiente através do reaproveitamento do resíduo (LLADÓ et al., 2017; PICCIN, 2013).

Conforme verificado nos estudos desta dissertação, embora algumas pesquisas proponham o uso de farelo de couro *wet-blue* como material adsorvente, pouco se tem investigado sobre o uso de farelos de rebaixamento oriundos de outros tipos de curtimento além do cromo, tanto em adsorção como em pesquisas no geral. A prevalência do curtimento com cromo mundialmente faz com que o farelo de couro *wet-blue* seja utilizado nas pesquisas científicas majoritariamente. No entanto, com o encorajamento de couros livres de cromo pelas questões ambientais, faz-se necessário investigar sobre os farelos gerados nesses outros processos. O farelo de couro curtido com tanino vegetal, farelo de pele piquelada e farelo pré-curtido *wet-white* ainda são pouco relatados em pesquisas.

A principal motivação deste trabalho é investigar o uso de diferentes farelos de rebaixamento como adsorventes de baixo custo para remoção de corantes. Assim, verificar como a presença (ou ausência) de agentes curtentes distintos influencia nas características dos farelos e, portanto, no processo de adsorção. Ainda, através de uma revisão bibliográfica sistemática (*Roadmap*), identificar as aplicações mais recentes dadas na literatura para tais farelos, constatando qual dos tipos de farelo está sendo mais utilizado nas pesquisas científicas e quais os principais temas das mesmas.

1.2 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho consistiu em apresentar uma alternativa para o aproveitamento de diferentes farelos de couro gerados na etapa de rebaixamento, a fim de viabilizar o uso dos mesmos como potenciais materiais adsorventes alternativos. Dessa forma, evidenciar a possibilidade de uso desses resíduos por parte dos próprios curtumes, para tratamento de seus efluentes contendo corantes.

Como objetivos específicos destacam-se:

- a) Realizar uma revisão bibliográfica sistemática a respeito das aplicações recentes com farelos de couro reportadas na literatura;
- b) Realizar o aproveitamento de diferentes farelos de couro (curtido ao cromo, curtido com tanino vegetal, pré-curtido e piquelado) gerados na etapa de rebaixamento, como material adsorvente para corantes utilizados em curtumes;
- c) Caracterizar os farelos de couro utilizados quanto a estabilidade hidrotérmica, área superficial e ponto de carga zero;
- d) Comparar a capacidade de remoção de corante dos quatro farelos de couro aplicados para um corante aniônico (Marrom Ácido 414) e um corante catiônico (Vermelho Básico 2);
- e) Estudar as isotermas de equilíbrio de adsorção para solução aquosa de corante aniônico;
- f) Verificar o comportamento cinético da adsorção dos corantes em solução aquosa.

1.3 Estrutura do trabalho

Esta dissertação está estruturada em capítulos conforme descrito abaixo.

- a) Capítulo 1: introdução, objetivos e estrutura do trabalho.
- b) Capítulo 2: neste capítulo é feita a revisão bibliográfica a respeito das etapas do processamento do couro, focando naquelas que vão de encontro com os objetivos deste trabalho: etapas de curtimento (abordando os principais tipos de curtimento existentes), rebaixamento e tingimento (abordando aspectos fundamentais sobre corantes e a fixação do corante ao couro). Discute-se a respeito do farelo de rebaixamento, que é objeto de estudo deste trabalho, fazendo a contextualização a respeito dos diversos tipos de farelo gerados e apresentação de dados referentes a sua geração, identificando a problemática relacionada ao resíduo. Também, são apresentadas algumas técnicas de caracterização para farelos de rebaixamento. Ainda, é feita uma breve revisão sobre a técnica de adsorção, que é um dos focos deste trabalho, e sobre os efluentes líquidos da indústria coureira e seu possível tratamento através da adsorção, com base em literatura atualizada dos últimos cinco anos.
- c) Capítulo 3: neste capítulo é apresentada a metodologia utilizada para execução dos testes experimentais de adsorção realizados em laboratório. Também é descrita a metodologia empregada na execução da revisão bibliográfica sistemática a respeito das aplicações dadas aos farelos de rebaixamento na literatura.
- d) Capítulo 4: neste capítulo, inicialmente, são apresentados os resultados da Revisão Bibliográfica Sistemática (*Roadmap*) a respeito das aplicações recentes dadas para diferentes farelos de rebaixamento. No restante do capítulo são apresentados os resultados e discussão referentes aos testes de caracterização e adsorção com metodologia descrita no capítulo anterior. Parte desses resultados experimentais encontra-se publicado em artigo intitulado “*Solid leather wastes as adsorbents for cationic and anionic dye removal*” na revista *Environmental Technology* (Taylor & Francis Online).

- e) Capítulo 5: apresenta as conclusões obtidas através dos testes de adsorção. Também são descritas algumas sugestões para trabalhos futuros.

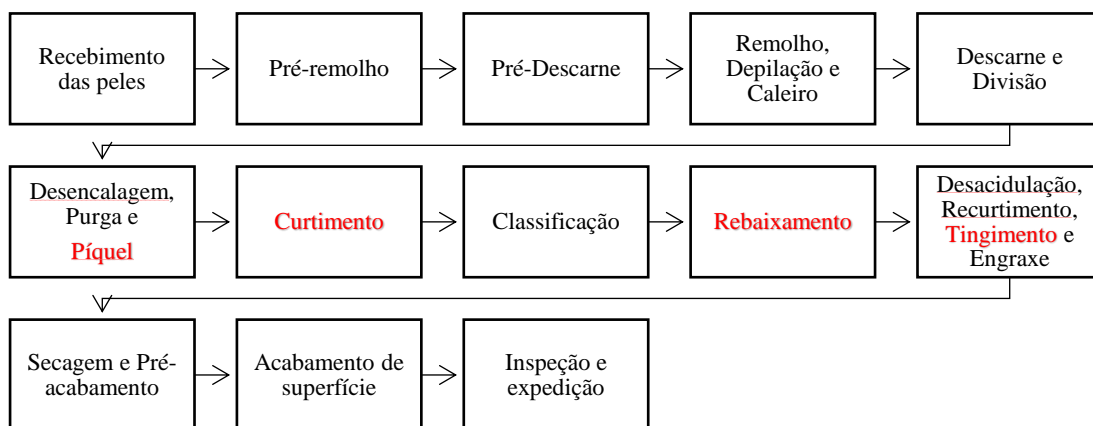
Capítulo 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A produção de couros no Brasil é uma atividade bastante antiga, que foi inicialmente praticada no sul do país, ao final do século XVII pelos “Sete Povos das Missões”. Ao expandir-se pelo território nacional, a atividade manufatureira foi aprimorada e tornou-se mais tecnológica, colocando o país em posição de competição com potências mundiais nesse setor (CICB, 2007). Existem 260 curtumes que movimentam a indústria coureira brasileira, porém grande parte deles permanece no Rio Grande do Sul (CICB, 2019). A produção de couros está intimamente ligada à indústria frigorífica, uma vez que contribui com esta a partir da utilização de um de seus sub-produtos: as peles (VILLENA-MOZO et al., 2018). No entanto, a importância econômica da indústria coureira contrapõe-se com as questões ambientais relacionadas ao seu processo produtivo, que estão cada vez mais em voga visto a preocupação mundial com produções mais sustentáveis (PICCIN, 2013).

O processamento do couro pode ser dividido em três grandes fases de trabalho: ribeira, curtimento e acabamento. A Figura 1 ilustra um típico processo de produção de couro, incluindo as principais etapas. A fase de ribeira compreende as etapas iniciais como pesagem, pré-remolho, descarte, remolho, depilação, entre outras. Assim, o objetivo da ribeira é efetuar a limpeza das peles e eliminar as partes que não servem para obter o couro. Na fase de ribeira, dá-se destaque para o volume de resíduos líquidos, advindo dos remolhos, por exemplo, e, resíduos sólidos como gordura e pelos (AQUIM, 2004; SOUZA, 2010; MANCOPES, 2011; PICCIN, 2013).

Figura 1 - Fluxograma adaptado de processo de produção de couros.



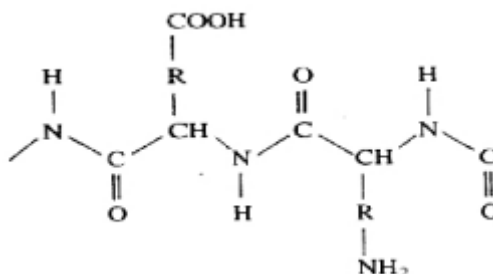
A etapa de curtimento é fundamentalmente importante, visto que é a responsável por transformar a pele em couro (SILVA et al., 2006; GUTTERRES, 2008). O curtimento pode ser realizado com diversos agentes curtentes, o que resultará em couros com diferentes propriedades e usos. Podem ser utilizados sais de cromo, taninos vegetais e outros curtentes como taninos sintéticos, por exemplo. Após o curtimento, os couros passam pelas operações de enxugamento e rebaixamento, onde têm sua umidade e espessura reduzidas e uniformizadas (PICCIN, 2013). A etapa de rebaixamento gera o farelo de rebaixamento, que consiste em um resíduo sólido gerado em grande quantidade nessa operação (BASEGIO et al., 2006; RAO et al., 2002).

O acabamento do couro consiste em etapas para aprimorar as propriedades físicas e mecânicas dos artigos, conferir cor, impermeabilidade, flexibilidade, corrigir pequenos defeitos, entre outros (AQUIM, 2004; SOUZA, 2010). Assim, há as operações do acabamento molhado, que consistem em etapas como o recurtimento e o tingimento. Ainda, há a etapa de secagem e algumas operações de pré-acabamento como o amaciamento. E, por fim, o acabamento final com revestimento da superfície e estampagem com efeitos diversos. Neste trabalho serão aprofundadas as etapas de curtimento, rebaixamento e tingimento, as quais vão de encontro com os objetos de estudo propostos.

2.1 A etapa de curtimento

O curtimento tem a finalidade de transformar a pele em couro, tornando-a um material estável e imputrescível, com valor comercial significativo e apropriado para diversas aplicações (LOFRANO, et al., 2013; KESARWANI et al., 2015). As peles são principalmente constituídas de colágeno, em uma estrutura triplo helicoidal formada por cadeias polipeptídicas que apresenta fragilidade frente a substâncias ácidas, básicas, calor e tratamentos térmicos. Assim, o curtimento proporciona a preservação e estabilidade da estrutura de colágeno, melhorando as propriedades químicas e físicas de suas fibras. Isso é possível devido à ação dos agentes curtentes, que são adicionados ao banho de curtimento para realizarem ligações químicas cruzadas (*crosslinking*) com as hélices triplas do colágeno (CAO et al., 2020). Ou seja, o agente curtente irá reagir quimicamente com determinados grupos funcionais presentes na estrutura do colágeno (ZENGIN et al., 2012). Alguns desses grupos funcionais (grupos carboxílicos e aminas) podem ser visualizados na Figura 2, que ilustra uma cadeia polipeptídica formadora da estrutura de hélice tripla do colágeno (FUCK, 2008).

Figura 2 - Cadeia polipeptídica.



Fonte: Fuck, 2008.

No entanto, para que a pele esteja apta a receber o agente curtente, é preciso que etapas da ribeira tenham sido executadas, de forma a “abrir”, limpar e preparar a estrutura do colágeno para melhor fixação do agente. Como na etapa de depilação/caleiro as peles foram submetidas a um banho em substâncias básicas, faz-se necessária uma redução de pH das peles para facilitar a penetração do agente curtente e evitar o inchamento. Assim, estas são submetidas a um banho salino-ácido, constituído de ácido sulfúrico, ácido fórmico e cloreto de sódio, na etapa conhecida como píquel. A quantidade de ácidos adicionados é em torno de 1,0-1,8% e de pelo

menos 6% para o sal (cloreto de sódio), considerando o peso das peles (ZHANG et al., 2016). A pele resultante desta etapa é nomeada de piquelada (não curtida).

Quando a pele não é direcionada para curtimento com cromo (*wet-blue*), na sequência, adiciona-se surfactante e algum tanino sintético, por exemplo, que auxiliará na etapa de curtimento. Também, podem ser adicionadas substâncias estabilizadoras para aumentar a resistência térmica do colágeno. Até esse ponto, obtém-se o couro chamado de pré-curtido tipo *wet-white*, nome representativo da sua coloração esbranquiçada (ROSU et al., 2018; SIZELAND et al., 2015). Outros exemplos de pré-curtentes além dos taninos sintéticos são os aldeídos como o glutaraldeído (C₅H₈O₂). Ainda, há relatos de couros *wet-white* produzidos com sais de alumínio e dióxido de silício, por exemplo (FATHIMA et al., 2005). O pré-curtimento além de facilitar a difusão do curtente para o interior da pele e prevenir a oxidação mantendo sua coloração mais clara, também tem impacto nas propriedades físicas do couro (COVINGTON, 2009). Benvenuti et al. (2017) verificaram que a utilização do pré-curtente no curtimento com tanino vegetal melhorou o atravessamento, a maciez e estabilidade hidrotérmica dos couros, dando destaque para pré-curtimento com glutaraldeído.

Na etapa de curtimento, as peles são carregadas no fulão e submersas no banho de curtimento, cujos componentes podem compreender sais de cromo, taninos vegetais, taninos sintéticos, reguladores de pH e biocidas (BENVENUTI, 2015). Todavia a composição do banho de curtimento vai variar conforme o agente curtente utilizado e, por consequência o tipo de produto a ser fabricado. O curtimento pode ser do tipo mineral, vegetal ou sintético (COVINGTON, 2009).

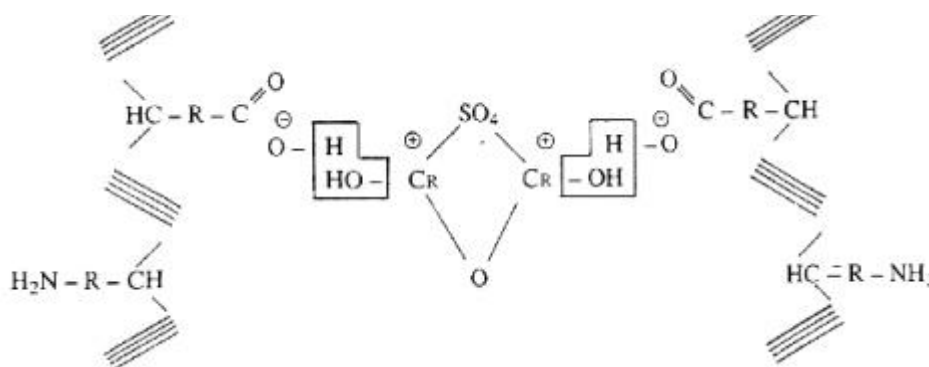
2.1.1 Curtimento mineral

Neste tipo de curtimento são utilizados sais metálicos. Dá-se destaque aos sais de cromo sendo o principal o sulfato básico de cromo(III) – CrOHSO₄, devido a questões relacionadas a qualidade dos couros obtidos, tempo de processo, custos de fabricação competitivos e facilidade de execução (FUCK, 2008). Portanto, este tipo de curtimento ainda é o mais utilizado mundialmente (CAO et al., 2020), sendo que mais de 90% das peles processadas são submetidas ao curtimento com cromo (SASIA et al., 2019). Assim, do curtimento mineral obtém-se o

couro curtido ao cromo ou *wet-blue*, nome representativo da sua coloração azulada, e que corresponde ao principal tipo de couro produzido também no Brasil (CICB, 2019).

Como as peles piqueladas apresentam pH entre 2 e 3, o sulfato básico de cromo mantém-se estável e consegue penetrar na estrutura do colágeno. A esta ocorrência, dá-se o nome de atravessamento, e espera-se que seja completo, ou seja, que haja penetração total do sal de cromo na estrutura proteica. Peles mal piqueladas não terão o atravessamento completo, pois o sal de cromo em contato com as partes não acidificadas torna-se um composto insolúvel (hidróxido de cromo) que se deposita sob a superfície da pele ao invés de atravessar toda a sua espessura (FUCK, 2008). Sais de cromo com basicidade moderada e teor de cromo entre 16% a 26% são solúveis em meio ácido e conseguem ligar-se às cadeias polipeptídicas do colágeno conforme ilustrado na Figura 3 (FUCK, 2008). Assim, o cromo reage com os grupos carboxílicos presentes na estrutura do colágeno.

Figura 3 - Mecanismo de curtimento mineral com sulfato básico de cromo.



Fonte: Fuck, 2008.

O sulfato básico de cromo de basicidade moderada (33%) tem alta capacidade de difusão para dentro das fibras de colágeno. Porém, após esta difusão, para garantir uma ótima fixação do sal à fibra, é necessário elevar a basicidade. Então, ao final do atravessamento, eleva-se gradualmente o pH do banho através da adição de basicificantes como bicarbonato de sódio e óxido de magnésio, por exemplo (NUSSBAUM; PEDERZOLLI, 2007). O teor final de cromo nos couros é entre 5% e 6%, sendo que uma fração pode permanecer na estrutura em forma solúvel, mas não ligada quimicamente, ou integrará o banho residual, parte dos efluentes líquidos da etapa de curtimento (FUCK, 2008).

Algumas outras vantagens do curtimento ao cromo são a alta estabilidade hidrotérmica conferida aos couros *wet-blue*, sendo inclusive acima de 100°C; pouca alteração da estrutura

de colágeno, visto que o teor de cromo ligado quimicamente é de até 6%; constituição de caráter mais hidrofóbico (resistência à umidade) ao couro se comparado com curtimento vegetal; melhor fixação de corantes e variedade de tons devido a sua coloração pálida azulada (COVINGTON, 2009).

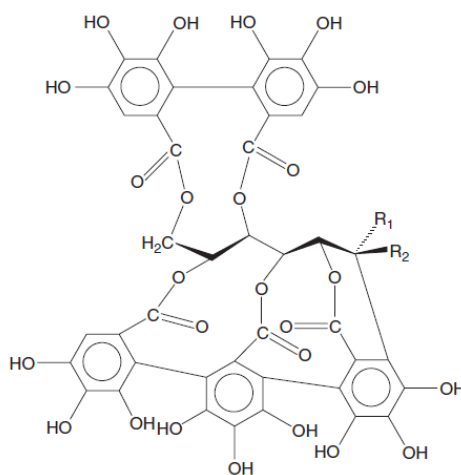
Em contrapartida, o cromo é um metal que apresenta toxicidade e embora no curtimento seja utilizado no estado de oxidação Cr^{+3} , sendo este menos tóxico do que sua forma hexavalente (Cr^{+6}), a exposição ao cromo em ambas as configurações pode causar riscos não só para os seres aquáticos como também para os seres humanos (SEBESTYÉN et al., 2019). Assim a permanência de cromo nas águas residuais é um desafio para os sistemas de tratamento de efluentes, sendo uma grande preocupação a nível ambiental (WU et al., 2019). No entanto, a remoção do cromo (em ambos estados de oxidação) dos efluentes é exigida na Resolução CONAMA 430/2011, que trata das condições para que efluentes líquidos de qualquer fonte poluidora possam ser lançados em corpos receptores. Tal Resolução explicita que a concentração máxima de Cr^{+6} não pode ultrapassar $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ e a de Cr^{+3} não deve ser superior a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ (CONAMA, 2011). A nível estadual, a resolução CONSEMA 355/2017 mantém o valor para a concentração máxima de Cr^{+6} e estabelece o limite de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ para cromo total (CONSEMA, 2006).

2.1.2 Curtimento vegetal

O curtimento vegetal emprega taninos vegetais como agentes curtentes, e são altamente utilizados no curtimento (KALYANARAMAN et al., 2015). Taninos vegetais são polímeros naturais de compostos fenólicos encontrados na natureza em partes de plantas como cascas ou folhas. Estes compostos apresentam uma estrutura formada por grupamentos de polifenóis e dividem-se em dois tipos: taninos hidrolisáveis (Figura 4), que sofrem hidrólise na presença de ácidos ou enzimas, formando moléculas menores (glicose, ácido elágico e ácido gálico) e taninos condensados, formados por anéis flavonoides (Figura 5) e na presença de ácidos ou enzimas tendem a polimerizar. Exemplos conhecidos de taninos hidrolisáveis e condensados são tanino castanheiro e acácia, respectivamente (COVINGTON, 2009; HASSOUNE et al. 2017).

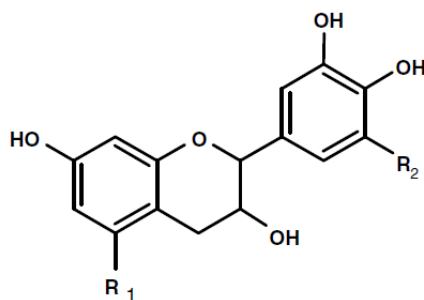
As principais fontes de taninos vegetais condensáveis utilizados no curtimento de couros são dos componentes lenhosos de plantas como mimosa e quebracho. Quanto às fontes de taninos hidrolisáveis destacam-se a madeira de castanheiro, galhos de carvalho, entre outros (PROIETTI et al., 2020). Os taninos de castanheiro, acácia negra e quebracho são majoritariamente aplicados, configurando cerca de 80% dos curtimentos vegetais (AUAD, 2018).

Figura 4 - Estrutura de tanino hidrolisável.



Fonte: Covington, 2009.

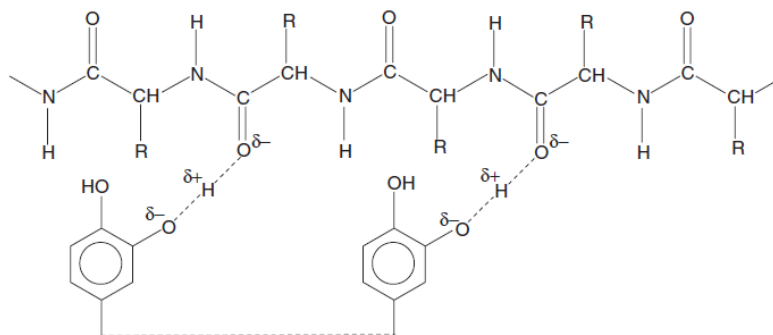
Figura 5 - Estrutura formadora de um tanino condensado.



Fonte: Hassoune, 2017.

Os taninos vegetais apresentam excelente interação com o colágeno, tornando o couro resistente ao ataque de microrganismos. Através de ligações de hidrogênio, os taninos vegetais reagem com os grupos CO-NH e amino das cadeias polipeptídicas do colágeno (SEBESTYÉN et al., 2019 ; ZENGIN et al., 2012). Assim, a modificação estrutural da hélice tripla é maior no curtimento vegetal, uma vez que o teor de taninos vegetais ofertado pode ser de até 30% (COVINGTON, 2009) .Um modelo representativo desta ligação é ilustrado na Figura 6.

Figura 6 - Modelo de interação entre tanino vegetal e colágeno.



Fonte: Covington, 2009.

No entanto, couros curtidos com taninos vegetais, ou couros atanados, apresentam algumas restrições de uso devido a sua coloração mais amarronzada. Também, torna-se mais difícil obter couros macios e flexíveis, especialmente em espessuras menores (KESARWANI et al., 2015).

Mesmo sendo uma alternativa livre de cromo, o curtimento vegetal apresenta certo risco para o meio ambiente, uma vez que nem todo tanino será atravessado no couro e assim integrará o banho residual. Por terem efeito antimicrobiano, em certas concentrações os taninos são prejudiciais para o desenvolvimento de microrganismos, inibindo sua atividade. Assim, efluentes líquidos com elevada quantidade de taninos vegetais terão seu tratamento biológico prejudicado, devido a estabilidade à biodegradação destes compostos, e apresentam alta DQO e toxicidade (SPIER; GUTTERRES 2019; PROIETTI, et al., 2020).

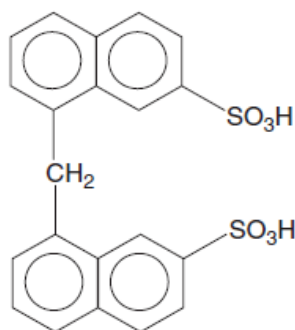
2.2.3 Curtimento sintético

Neste tipo de curtimento são empregados agentes orgânicos principalmente os taninos sintéticos. Também chamados de sintanos, são moléculas de alto peso molecular sintetizadas a partir de substâncias aromáticas como fenóis e naftaleno utilizando formaldeído, o que acarreta certa toxicidade para o meio ambiente. Além da etapa de pré-curtimento, são amplamente empregados na etapa de recurtimento devido a sua capacidade de preencher os espaços vazios remanescentes no couro (AUAD, 2018; CHINA, 2020; THANKAPPAN et al., 2015). Reagem

com o colágeno ligando-se aos grupamentos amino (-NH₂) da estrutura de tripla hélice (ÖZGÜNAY et al., 2009).

Taninos sintéticos são geralmente mais caros que outros curtentes e por isso, são empregados mais como auxiliares de curtimento. A principal vantagem é que auxiliam na penetração de outros curtentes e melhoram o tingimento posterior (COVINGTON, 2009). Assim como os taninos vegetais, apresentam difícil biodegradação e podem permanecer nas águas por demasiado tempo, acarretando altos níveis de toxicidade (THANKAPPAN et al., 2015). Um exemplo de estrutura de tanino sintético é ilustrado na Figura 7.

Figura 7 - Exemplo de estrutura de tanino sintético.

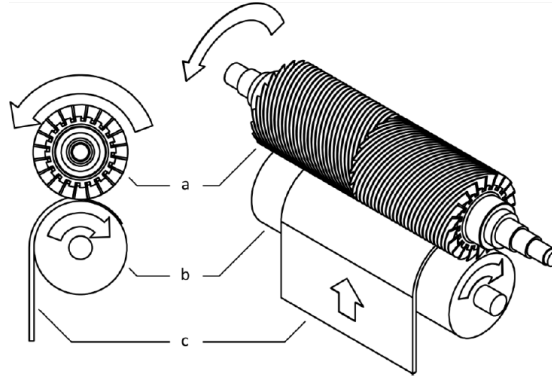


Fonte: Covington, 2009.

2.2 A etapa de rebaixamento

Após a etapa de curtimento, os couros de peles de animais maiores (bovinos) encontram-se bastante espessos para a maioria das aplicações. Assim, é necessário fazer o ajuste da espessura da peça, submetendo a mesma à operação de rebaixamento antes de prosseguir nas etapas do pós curtimento. Essa etapa é realizada na máquina de rebaixar, que é similar a uma serra de fita horizontal, onde suas lâminas de corte helicoidais nivelam a espessura do couro para atender às especificações exatas (Figura 8). Ainda, essa operação promove a abertura das fibras para uma melhor resposta do couro às etapas subsequentes do processo (BASEGIO et al., 2006).

Figura 8 - Esquema representativo da etapa de rebaixamento do couro.



Fonte: Witt, 2019.

2.3 Farelos de rebaixamento

Ao realizar o ajuste da espessura do couro na etapa de rebaixamento, gera-se um resíduo sólido denominado farelo de rebaixamento, bastante similar a uma serragem, porém de consistência mais espessa (BASEGIO et al., 2006). Como são majoritariamente compostos de colágeno, os farelos de couro possuem os grupos funcionais presentes na estrutura do mesmo. O farelo de pele piquelada, por exemplo, é constituído de 90% de colágeno (TANG et al., 2021). Farelo de couro curtido ao cromo pode apresentar entre 75-85% de colágeno, em base seca. Além disso, os farelos de couro podem apresentar outros componentes químicos como cromo, sais, gorduras, entre outros (SHAKILANISHI et al., 2017).

Dependendo do agente curtente utilizado na pele, podem ser obtidos farelos de couro com diferentes características. O farelo do couro *wet-blue* apresenta cromo na sua constituição, sendo classificado como classe I – Perigoso pela norma ambiental brasileira NBR 1004 (ABNT, 2004). Os farelos de couros curtidos com taninos, apesar de não conter cromo, devem ter disposição final adequada, pois os taninos são compostos fenólicos que apresentam toxicidade em determinadas concentrações (KALYANARAMAN et al., 2015). Segundo estudos de Tang et al. (2021), os resíduos de pele piquelada são biodegradáveis, porém há uma geração tão alta que satura a destinação desses resíduos, e por isso precisam ser encontradas formas alternativas de utilização dos mesmos.

Cada tonelada de pele processada gera 250 kg de couro acabado e 450-730 kg de resíduos sólidos, dentre os quais está presente o farelo de rebaixamento (PEI et al., 2019). No

Rio Grande do Sul, estima-se que cada pele processada gere 4 kg de farelo de rebaixamento (CASTILHOS, 1998). O Estado permanece atualmente com a maior concentração de curtumes e como o maior exportador de couro do Brasil (ABQTIC 2020). Devido à elevada produção de couros a nível mundial, é possível inferir a grande quantidade gerada de farelo de couro, que necessita de uma destinação adequada (FANG et al., 2018). Segundo estudos de Marsal (2012), eram gerados mundialmente cerca de 800.000 ton/ano de farelo de couro *wet-blue* e 100.000 ton/ano de farelo pré-curtido *wet-white*. Estimativas mais atuais, relatam que 2,6 milhões de toneladas de farelo de couro *wet-blue* são geradas anualmente em todo o mundo (ARCIBAR-OROZCO et al., 2019).

Segundo estudos de Metz (2016), que analisou dados do SIGECORS da FEPAM entre 2013 e 2014, no Rio Grande do Sul, a principal aplicação do farelo de couro atanado foi para produção de cola (64,7%), restando cerca de 3% destinados aos aterros sanitários; o farelo curtido com cromo foi majoritariamente utilizado na produção de fertilizantes (46,8%), restando cerca de 27% destinados a estes aterros. Ainda, Metz (2016) ressalta que a tipologia da FEPAM classificava os couros apenas segundo 2 tipos de curtimento (atanado e com cromo), não sendo possível identificar outros tipos de curtimento. Também, o rótulo utilizado para classificação provinda do IBAMA, agrupa o farelo juntamente com os resíduos de pó e serragem. A maior aplicação do farelo pré-curtido *wet-white* é para produção de cola (ELSAYED et al., 2018).

Em escala mundial, até o momento, o modo de destinação mais empregado para farelos não curtidos é a produção de cola ou gelatina, enquanto que para os farelos curtidos é a disposição em aterros, porém esta última constitui uma alternativa economicamente custosa e não apropriada do ponto de vista ambiental (ELSAYED et al., 2018; SASIA et al., 2019; ERDEM, 2006). O volume dos resíduos, o gasto com a disposição e eventuais vazamentos para o solo são os principais pontos preocupantes da destinação em aterros sanitários, especialmente no caso do cromo +3 (MWONDU et al., 2020). Além disso, a biodegradação de couros é lenta, visto que todo o processo de curtimento é feito justamente para tornar o material imputrescível. A biodegradabilidade de couros – e por consequência dos farelos de couro – é diretamente afetada pelo tipo de agente curtente utilizado (ZURIAGA-AGUSTÍ et al., 2015). Zuriaga-Agustí et al. (2015) investigaram a biodegradação de couros curtidos com sais de titânio, glutaraldeído, cromo e tanino vegetal, sob condições aeróbicas utilizando restos alimentícios conjuntamente. Durante 45 dias na composteira apenas os couros curtidos com titânio e glutaraldeído apresentaram biodegradação, enquanto os outros não apresentaram nenhuma modificação. A

incineração também é reportada como uma técnica de destinação dos farelos de couro. No entanto, os componentes orgânicos dos farelos podem gerar gases tóxicos de composição SO_x/NO_x , correspondendo também a uma alternativa que não é ambientalmente amigável (YANG et al., 2019).

Devido à sua composição majoritariamente proteica, os farelos de couro apresentam características interessantes para uso em diversas aplicações ao invés de apenas descarte (CAO et al., 2020). Vários estudos têm sido realizados para propor alternativas de tratamento e o possível uso deste resíduo em outras aplicações, empregando-o de forma direta ou não, uma vez que a geração do resíduo é tão alta que nem sempre o uso direto é possível. Entre os diversos usos para os farelos de couro reportados na literatura em períodos anteriores, destacam-se: farelo de couro *wet-blue* na produção de materiais cerâmicos (BASEGIO et al., 2006), produção de ligas para aço inoxidável (ALVES et al., 2012), produção de espumas de borracha (GARCIA et al., 2015), produção de recurtentes e pigmentos (RAO et al., 2002), aplicado como material adsorvente para remoção de substâncias como polifenóis (MARSAL et al., 2012), corantes (PICCIN, 2013; GOMES, 2014), surfactantes (ZHANG, et al., 2006) e ácidos orgânicos aromáticos (ZHANG et al., 2008); farelo pré-curtido *wet-white* para adsorção de polifenóis (MARSAL et al., 2012) e produção de painéis de madeira (WIELAND et al., 2013); farelo de couro curtido com tanino vegetal na produção de carvão ativado para remoção de fenol, corante e cromo +6 (KANTARLI; YANIK, 2010), e remoção de compostos orgânicos voláteis (GIL et al., 2014).

2.3.1 Caracterização dos farelos de rebaixamento

A estrutura dos farelos de rebaixamento pode ser investigada por diferentes técnicas de análise de materiais sólidos. Algumas técnicas são usuais na literatura para materiais a base de colágeno e especificamente couro.

A técnica de DSC corresponde a uma termoanálise dos materiais, que no caso específico do couro é responsável por determinar a temperatura de retração, ou seja, a temperatura máxima a que se pode submeter o couro sem que a estrutura do colágeno seja alterada e ocorra o encolhimento do material (GUTTERRES; OSÓRIO, 2004; RITTERBUSCH et al., 2014). É um método bastante utilizado em pesquisas para determinar a temperatura de retração de

materiais a base de colágeno, couros e farelos de rebaixamento (ELSAYED et al., 2018; YOSEPH et al., 2020; GOMES et al., 2020). Esta técnica utiliza-se das amostras úmidas de couro submetendo-as ao aquecimento em uma faixa controlada de temperatura, identificando o ponto exato em que se dá o início do encolhimento do couro (CUCOS et al., 2011). Nesta técnica é possível identificar a influência do curtente sob o material, visto que a temperatura de retração é diretamente influenciada pela presença ou não de curtente, e ainda, pelo tipo de curtimento aplicado no couro. Assim, farelos de couro wet-blue terão as maiores temperaturas de retração, superior a 100°C. Farelos de couro curtido com tanino vegetal terão uma temperatura de retração de no máximo 85°C, dependendo do tanino utilizado (COVINGTON, 2009).

A técnica de FTIR permite a análise estrutural, possibilitando identificar os grupos funcionais da estrutura dos farelos de rebaixamento, ou seja, os grupos funcionais do colágeno e assim, eventuais modificações na estrutura após algum processo (FANG et al., 2018). É uma técnica extensivamente utilizada para análise de farelos de rebaixamento e materiais a base destes (HU et al., 2020; PICCIN et al., 2016).

A área de superfície pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET) é outra técnica bastante conhecida para caracterização de materiais sólidos. Utiliza-se imprescindivelmente em materiais empregados como adsorventes, para nortear a respeito da porosidade dos mesmos. Farelos de couro e materiais produzidos a partir deles têm sido caracterizados a partir deste método (PICCIN et al., 2016; TANG et al. 2021; KANTARLI; YANIK, 2010).

O ponto de carga zero (pH_{pcz}) é uma medida obtida através de titulação ácido-base que dará como resposta a carga da superfície de um material sólido. Assim, o sólido é submerso em uma solução de sal neutro e são feitos diversos ajustes de pH, e obtidas as leituras de pH inicial (antes da agitação) e pH final (após o tempo de contato). O valor do ponto de carga zero será o ponto que intercepta a linha $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{inicial}}$ (ADAM, 2008). Esta propriedade é interessante para prever o comportamento de sólidos frente a outras substâncias como por exemplo em processos de adsorção, antecipando a fraca ou ótima interação entre adsorvente e adsorvato (KOMULSKI, 2016). Resíduos sólidos do couro têm sido caracterizados por esta técnica (MELLA et al. 2017).

Ainda, outras técnicas de caracterização podem ser utilizadas para investigar a estrutura e as propriedades dos farelos de couro, como TGA (GUAN et al., 2019), MEV (PICCIN et al., 2016), DRX (RIBEIRO et al., 2012), entre outros.

2.4 A etapa de tingimento

O tingimento é uma das principais etapas do pós-curtimento, sendo responsável por atribuição de coloração definitiva ao artigo de couro, realizado através da aplicação de corantes em meio líquido (RAMALINGAM; JONNALAGADDA, 2017). O tingimento é realizado durante o processamento de acabamento molhado quando também é realizada a desacidulação, o recurtimento e o engraxe dos couros. O banho de tingimento é normalmente composto por água, corantes aniônicos ou catiônicos, e auxiliares como ácidos e mordentes (MELLA, 2017; FRINHANI, 2003).

A fixação do corante à fibra acontece através de ligações entre o corante e os grupos funcionais livres do colágeno, ou seja, aqueles grupos que não reagiram com o agente curtente. Assim, a taxa de fixação do corante vai depender do número de sítios livres para que estas ligações aconteçam, o que vai estar diretamente relacionado com o tipo de curtente utilizado (HAROUN, 2005; ÖZGÜNAY et al., 2009), pois interações eletrostáticas são determinantes para o processo de tingimento de couros. Couros curtidos com cromo possuem uma superfície carregada positivamente, ao contrário dos curtidos com taninos vegetais, por exemplo. Dessa forma, os primeiros terão melhor fixação com corantes aniônicos e os últimos de corantes catiônicos (ÖZGÜNAY et al., 2009; RAMALINGAM; JONNALAGADDA, 2017).

2.4.1 Corantes

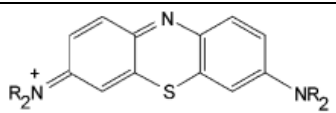
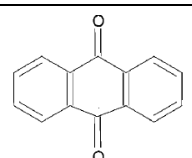
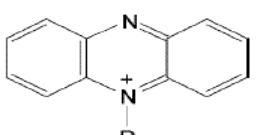
A maioria das indústrias que faz uso de corantes, incluindo a coureira, utiliza corantes orgânicos sintéticos, o que justifica sua produção mundial superior a 1.000.000 toneladas anuais. Além disso, existem mais de 100.000 variedades desses corantes disponíveis (TKACZYK et al., 2020). Estas substâncias são compostas de dois grupamentos fundamentais: os grupos cromóforos e os grupos auxócromos (FRINHANI, 2003).

Os grupos cromóforos são formados por ligações duplas conjugadas, tendo uma configuração de elétrons que são capazes de absorver radiação na parte visível do espectro eletromagnético. Assim, eles são responsáveis pela cor. Na maioria dos corantes orgânicos, os grupos cromóforos são sucedidos de anéis aromáticos. Porém é comum a ocorrência de átomos

de nitrogênio ou enxofre substituindo algum átomo de carbono. Os grupos auxócromos são responsáveis por garantir as interações corante-fibra, formando a ligação entre o corante e o substrato ao qual se quer ligá-lo. Eles são grupamentos ionizados ou não que substituem átomos de hidrogênio da tradicional estrutura do cromóforo (KIERAN, 2001).

O espectro do corante é diretamente influenciado pelo tipo de grupo cromóforo e auxócromo que o compõe. Os principais grupos auxócromos são $-\text{NH}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ (FRINHANI, 2003). A Tabela 1 traz alguns exemplos de grupamentos cromóforos dos corantes sintéticos orgânicos.

Tabela 1 - Principais grupos cromóforos dos corantes orgânicos sintéticos.

Grupamentos cromóforos	
Azo	$-\text{N}=\text{N}-$
Nitro	$\begin{array}{c} \\ \text{N} \rightarrow \text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$
Tiazina	
Antraquinona	
Nitroso	$\begin{array}{c} \\ \text{N} = \text{O} \end{array}$
Azóico	$\begin{array}{c} \\ \text{N} \\ \\ \text{N} \rightarrow \text{O} \\ \end{array}$
Azina	

Fonte: Adaptado de Tkaczyk, 2020; Kiernan, 2001.

Os corantes orgânicos sintéticos possuem duas principais formas de classificação: conforme o grupo cromóforo e conforme fins de aplicação. A primeira é definida conforme explicitado na Tabela 1 (incluindo outros grupos não especificados), a segunda classifica

conforme as nomenclaturas ácido, básico, reativo, direto, disperso, mordente etc. (TKACZYK et al., 2020).

Um curtume pode utilizar entre 50 a 100 corantes diferentes a depender dos artigos a serem produzidos (SELVI et al., 2013). No tingimento do couro os principais corantes utilizados são do tipo azo, e ainda, ácidos (cerca de 70%), visto que são os mais propícios para couros curtidos com cromo (RAMALINGAM; JONNALAGADDA, 2017; ORTIZ-MONSALVE, 2019). Os corantes azo podem ter a repetição de seu grupo cromóforo, sendo dessa forma mono, diazo, triazo ou poliazo. Os corantes ácidos possuem carga negativa, sendo também chamados de aniônicos (KIERNAN, 2001). Além disso, os corantes ácidos possuem excelente fixação à fibra de colágeno e em geral são de baixo custo (ORTINZ-MONSALVE, 2019). A Tabela 2 compila alguns exemplos de corantes utilizados na indústria do couro.

Tabela 2 - Exemplos de corantes utilizados no tingimento de couros.

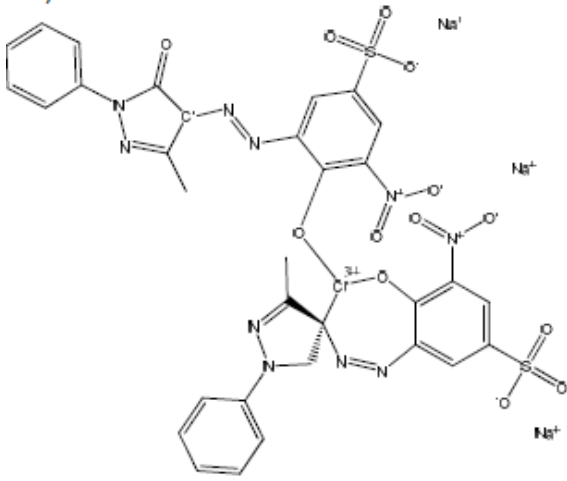
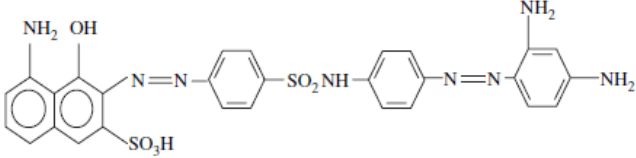
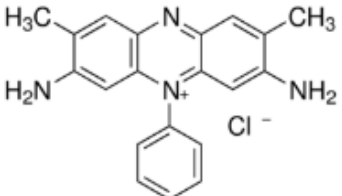
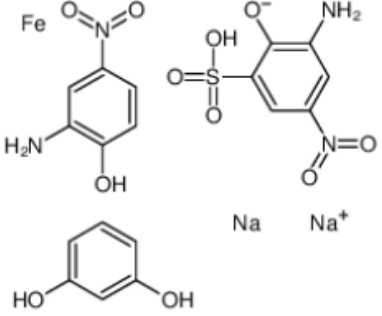
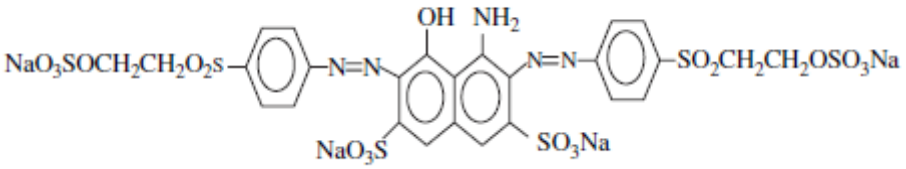
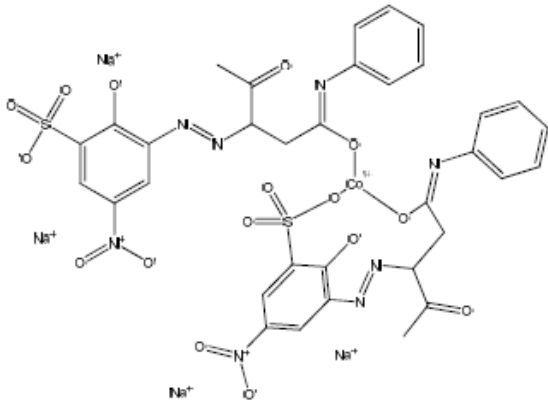
Nome	Fórmula estrutural
<p>Vermelho Ácido 357</p>	
<p>Preto Ácido 210</p>	
<p>Vermelho Básico 2</p>	

Tabela 2 - Exemplos de corantes utilizados no tingimento de couros. (continuação)

Nome	Fórmula estrutural
<p>Marron Ácido 414</p>	
<p>Preto Reativo 5</p>	
<p>Amarelo Ácido 194</p>	

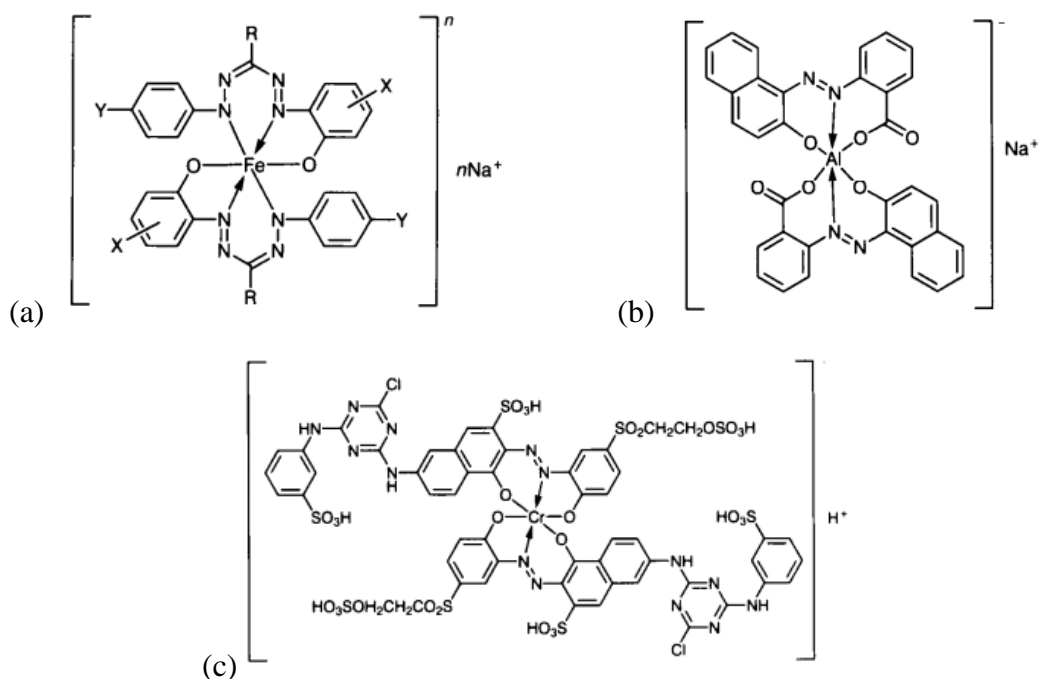
Fonte: Adaptado de Piccin, 2013; Mella, 2019; Ramalingam; Jonnalagadda, 2017.

Alguns corantes possuem um arranjo atômico que lhes permite formar ligação com elementos metálicos, constituindo assim fortes complexos coordenados. Tais corantes provêm geralmente de estruturas mono azo, com grupamentos adicionais de hidroxila, carboxila e amino, e, os metais mais comuns presentes nesses corantes são o cromo, ferro e alumínio (BAYRAMOGLU et al., 2017; KIERNAN, 2001). Diversas configurações podem ser geradas nos complexos metálicos com moléculas de corante. A Figura 9 ilustra alguns exemplos de estruturas que podem ser obtidas em corantes deste tipo.

A presença do metal melhora aspectos do corante, conferindo uma grande variedade de tons, maior brilho e estabilidade da coloração (ORTINZ-MONSALVE, 2019). Corantes azo

complexados com ferro são próprios para tingimento de fibras proteicas e poliamidas. As cores podem variar conforme a estrutura do complexo, sendo desde tons de violeta, azul, marrom a preto. Assim diversos corantes poliazo complexados com ferro tem sido desenvolvidos para tingimento do couro. Além disso, para tingimento de couro reporta-se na literatura o uso de corantes complexados com cromo, cobalto e ocasionalmente níquel e cobre (SZYMCZYK; FREEMAN, 2004).

Figura 9 - Exemplos de estruturas de corantes azo com complexos metálicos de ferro (a), alumínio (b) e cromo (c).



Fonte: Szymczyk; Freeman, 2004.

O corante Marrom Ácido 414 (representado na Tabela 2) é um exemplo de corante poliazo complexado com ferro utilizado no tingimento de couro, e ainda é pouco investigado na literatura. Mella et al. (2019) utilizaram carvão ativado de pelo bovino para remoção deste corante em soluções aquosas, e obtiveram 71% de remoção para uma concentração inicial de corante igual a 100 mg L^{-1} . Para um efluente de processamento de couro simulado em laboratório contendo o mesmo corante e sais de cromo, Mella et al. (2019) alcançaram uma remoção de 52% de Marrom Ácido com o carvão ativado obtido a partir de pelo bovino. Ortiz-Monsalve (2015) realizou a biodescoloração em meio líquido contendo Marrom Ácido 414 através de isolados fúngicos e obteve remoção próxima a 91% para uma concentração inicial de corante igual a 200 mg L^{-1} .

Corantes que possuem grupos sulfonatos ($-\text{SO}_3^-$) apresentam a parte cromófora carregada negativamente. Esse tipo de corante é aplicado em valores de pH baixos, pois quando a fibra proteica é exposta a meio ácido, seus grupamentos amino serão protonados à forma $-\text{NH}_3^+$, permitindo então a fixação do corante através da ligação destes dois grupamentos de cargas opostas (KIERNAN, 2001).

Os corantes básicos são também chamados de catiônicos. Podem apresentar grupamentos amino laterais que em meio ácido ficam carregados positivamente, ou até mesmo átomos de nitrogênio quaternários que assumem carga positiva tanto em meio neutro como alcalino. Esses grupamentos positivamente carregados são atraídos por materiais cujas superfícies tenham carga oposta (KIERNAN, 2001). A reação dá-se entre os grupos amino do corante e grupos carboxílicos da estrutura de colágeno, efetuando um tingimento em profundidade (ORTIZ-MONSALVE, 2015).

O corante Vermelho Básico 2, ou Safranina (representado na Tabela 2), é um exemplo de corante catiônico do tipo azina que pode ser utilizado no couro. Este corante também possui outras aplicações como na indústria alimentícia, porém pode causar efeitos danosos aos seres humanos como danos oculares permanentes, irritações de pele e do trato respiratório. Diversas pesquisas na literatura atentam para os riscos aos organismos aquáticos em caso de presença deste corante e classificam-no como carcinogênico. Inclusive a remoção de Safranina tem sido proposta por adsorventes de baixo custo como casca de arroz, tratada com hidróxido de sódio, alcançando remoções próximas a totalidade, dependendo do parâmetro avaliado, para uma concentração inicial de corante igual a 20 mg L^{-1} (CHOWDHURY et al., 2010).

O grande problema dos corantes sintéticos é o fato de não serem absorvidos totalmente pelo couro, e assim, uma parcela ficar remanescente nos efluentes líquidos da indústria coureira (entre 1-10%), acarretando toxicidade (ORTIZ-MONSALVE, 2015). Gomes (2014) realizou processamento de couro *wet-blue* em escala laboratorial e através dos banhos residuais verificou que a concentração remanescente de corante (Vermelho Ácido 357) foi de 75 mg L^{-1} . A legislação brasileira a nível federal e estadual estabelece que corantes devem estar virtualmente ausentes das águas, ou seja, não perceptíveis pela visão, olfato e paladar, não conferindo mudança de cor ao corpo hídrico receptor (CONAMA, 2005; CONSEMA, 2017), porém não são estabelecidos valores de concentração permitida.

A presença de corantes sintéticos dificulta o posterior tratamento dos efluentes líquidos visto que estes compostos são moléculas aromáticas complexas, de alto peso molecular e resistentes à degradação ou remoção por alguns processos de tratamento (CHOWDHURY et

al., 2010). No entanto, a retirada dos corantes sintéticos de efluentes líquidos é prevista em normas e essencial para manutenção dos corpos hídricos com valores adequados de DQO, DBO e pH, para permitir boa atividade fotossintética, penetração de luz solar e difusão de oxigênio. Corantes azo, especificamente, são reportados na literatura como altamente tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos para os seres humanos e os animais. A constituição molecular da maioria desses corantes torna-os de difícil degradação por parte de microrganismos anaeróbios. Pesquisas têm sido desenvolvidas combinando tratamento biológico anaeróbio e aeróbio para degradação de corantes azo (ALABDRABA; ALBAYATI, 2014). Além disso, existem diversas técnicas reportadas na literatura para remoção de corantes em meio líquido, como adsorção (PICCIN et al., 2016), degradação fotocatalítica (HAYAT et al., 2011), coagulação-floculação, ozonização (MELLA et al., 2018), entre outros.

O estudo de corantes orgânicos deu-se primeiramente através da espectroscopia em UV/visível (POZZI et al., 2012). Esta técnica ainda é bastante utilizada, visto que tem simples execução e análise, necessitando apenas do conhecimento do comprimento de onda para leitura e da relação entre a absorbância de uma solução e a concentração, fornecendo medidas precisas. Para análises mais aprofundadas pode-se fazer o uso de técnicas cromatográficas, sendo HPLC a mais usada, que permite a separação dos componentes no caso de misturas de corantes por exemplo, possibilitando a análise de amostras complexas. Em contrapartida, o tempo de análise é mais elevado assim como o custo do equipamento, requer uma quantidade maior de amostra e do ponto de vista ambiental há ainda preocupação com o uso de solventes poluentes nas análises (GARCÍA-GONZÁLEZ et al., 2020). A técnica de FTIR pode ser usada também para identificação de grupos funcionais de corantes orgânicos (YANG et al., 2020).

2.5 Efluentes líquidos da indústria do couro

Além dos resíduos sólidos gerados no processamento do couro, há elevada produção de efluentes líquidos, normalmente entre $1,5 \times 10^4 - 5 \times 10^4$ kg a cada tonelada de pele processada (PEI et al., 2019). Além do grande volume, a composição desses efluentes é um desafio para as estações de tratamento e uma preocupação do ponto de vista ambiental. Cerca de 130 produtos químicos são utilizados nas etapas de processamento das peles até a obtenção do couro acabado, dentre os quais pode-se citar agentes curtentes sintéticos e naturais, ácidos,

corantes, desacidulantes, óleos, surfactantes, sais, biocidas, entre outros. Como não há retenção total dos químicos no couro, eles permanecem em vasta quantidade nos banhos residuais (HANSEN et al., 2020). Diversas pesquisas dedicam-se a caracterizar tais efluentes e elucidar sua toxicidade frente a diversos parâmetros como DBO e DQO (MELLA et al., 2018; SUNGUR; ÖZKAN, 2017), SDT (SELVARAJU et al., 2017), quantidade de cromo (PICCIN et al., 2016), NTK (AÇIKEL et al., 2017), teor de sulfatos (KARTHIKEYAN et al., 2015) e citotoxicidade (HANSEN et al., 2020).

Tradicionalmente, os efluentes líquidos de curtumes são tratados por tecnologias convencionais como tratamento físico-químico e biológico. Após o tanque de equalização da vazão, a primeira etapa corresponde ao tratamento físico-químico. É realizado o ajuste de pH do efluente e através da coagulação/floculação faz-se a remoção dos materiais não sedimentáveis (metais e corantes, por exemplo) que após este processo irão ficar retidos nos tanques decantadores. A segunda etapa corresponde ao tratamento biológico, geralmente feito por lodos ativados, efetuando a remoção da carga orgânica com posterior sedimentação do lodo biológico. A terceira etapa de tratamento torna-se necessária visto que a baixa biodegradabilidade dos efluentes de curtume prejudica o tratamento biológico. Assim, o tratamento avançado do efluente etapa é realizado para a descarga posterior nos corpos hídricos (PICCIN, 2013). Nessa etapa, alguns curtumes optam por realizar tratamento físico-químico novamente como forma de polimento, porém podem ser aplicadas técnicas como adsorção, separação por membranas, processos oxidativos, entre outros (MELLA et al., 2017).

A adsorção tem sido reportada como uma técnica simples, eficiente, ambientalmente amigável para remoção de inúmeras substâncias orgânicas e inorgânicas, dando destaque ao uso de adsorventes alternativos para diminuir custos de aquisição de carvão ativado. Nos efluentes de curtume a adsorção pode ser aplicada para remoção cromo. Bedada et al. (2020) obtiveram 89% de remoção de cromo utilizando carvão ativado obtido da planta *Parthenium hysterophorus*, tendo como amostra efluente líquido real de um curtume.

Ainda, a adsorção pode ser aplicada como técnica de remoção de corantes sintéticos dos efluentes de curtume, visto que a remoção destas moléculas se torna difícil a partir de reagentes químicos e microrganismos, uma vez que se caracterizam por estruturas complexas e de alta estabilidade (CLAVIJO; OSMA, 2019). Grande parte das pesquisas investiga a remoção de corantes utilizados no processamento do couro a partir de soluções aquosas. Além disso, muitas dessas pesquisas utilizam os próprios resíduos do couro como proposta de material adsorvente. Clavijo e Osma (2019) utilizaram resíduos do couro de uma indústria de calçados para realizar

adsorção do corante azo Vermelho Congo, a partir de uma solução aquosa com concentração inicial de corante de 60 mg L^{-1} , alcançando remoção próxima a 100% em 2000 minutos de tempo de contato. Arcibaz-Orozco et al. (2020) utilizaram carvão ativado de farelo de couro *wet-blue* para adsorção do corante Preto Ácido 210, obtendo capacidade de adsorção máxima de $44,3 \text{ mg/g}$, com 50 mg de adsorvente e concentração inicial de corante de 100 mg L^{-1} . Mella et al. (2017) utilizaram soluções aquosas com concentrações iniciais individuais de corante iguais a 100 mg L^{-1} e pelo bovino, na remoção de Preto Ácido 210 e Azul Ácido 161. Assim, obtendo remoções máximas de 70,92% para o corante preto e 77,18% para o corante azul, nas variações de pH e, 92,6% e 96,1% para os mesmos corantes, utilizando $1,0 \text{ g}$ e $2,5 \text{ g}$ de adsorvente, respectivamente. Mella et al. (2019) produziram carvão ativado de pelo bovino para remoção dos corantes Marrom Ácido 414 e Laranja Ácido 142, obtendo remoção de 71,06% e 73,05%, respectivamente, para $0,1 \text{ g}$ de adsorvente e concentração inicial de corante igual a 100 mg L^{-1} . Estudos de Puchana-Rosero et al. (2016) utilizando carvão ativado obtido do lodo de efluente de curtume mostraram para os corantes Preto Ácido 210 e Vermelho Ácido 357, remoções superiores a 90% para baixos valores de pH.

Também algumas pesquisas estudam a remoção de corantes por adsorção a partir de efluentes simulados, ou seja, banhos residuais de processamento de couro (com ou sem pele) realizado em escala de laboratório, através de uma formulação sintetizada com base em condições reais. Gomes et al. (2016) utilizou farelo de couro *wet-blue* para adsorção do corante Vermelho Ácido 357 de efluentes simulados, obtendo a maior remoção (94,36%) com uma dosagem de adsorvente igual a $20,0 \text{ g L}^{-1}$ para uma concentração inicial de corante igual a $112,5 \text{ g L}^{-1}$. Mella et al. (2019) obtiveram remoção de 51,94% para o corante Marrom Ácido 414 e 49,73% para o corante Laranja Ácido 142, utilizando efluente sintético e carvão ativado de pelo bovino como adsorvente. Piccin et al. (2016) utilizaram farelo de couro *wet-blue* para remoção do corante Vermelho Ácido 357 de efluente sintético da etapa de tingimento, com concentração inicial de corante superior a 400 mg L^{-1} e assim, obtendo remoção de 57,9%. Puchana-Rosero et al. (2016) através de efluentes simulados com a presença de vários corantes, utilizaram carvão ativado feito de lodo de curtume, obtendo percentuais de remoção superiores a 93%. Os estudos apontam a dificuldade em trabalhar com este tipo de formulação, devido ao elevado número de compostos químicos presentes semelhantes aos encontrados em efluentes reais.

Ainda, avanços precisam ser feitos em relação a pesquisas com efluentes líquidos reais obtidos nos curtumes. No entanto, realizar adsorção com estas amostras torna mais difícil o controle do processo, pois haverá disputa dos sítios ativos do adsorvente entre o corante e os

outros químicos presentes no efluente. Também, efluentes reais necessitam de maior quantidade de análises a fim de caracterizá-los como DBO, DQO, SDT, entre outros, e por fim pode ser necessário fazer algum pré-tratamento antes de iniciar a adsorção (GEORGE et al., 2015).

Por fim, a adsorção pode ser combinada com outras técnicas de tratamento avançadas. Mahmood et al. (2015) utilizaram leito de carvão ativado produzido a partir de espigas de milho como suporte para bactérias realizarem a biodescoloração de efluente simulado com Preto Reativo 5. Mella et al. (2018) combinou com a adsorção os processos de coagulação/floculação, para remoção do corante Vermelho Ácido 357 de efluente simulado, utilizando pelo bovino como adsorvente. A remoção alcançada foi de 61,13%, após a etapa de coagulação/floculação.

Assim, fica evidente a relevância que a adsorção permanece obtendo nas pesquisas com foco em remoção de corantes, tanto em soluções aquosas como em efluentes sintéticos. Apesar disso, a maioria das pesquisas ainda opta por trabalhar com soluções aquosas que contenham apenas o corante a ser removido, em virtude da menor complexidade da amostra que possibilita um melhor controle da operação.

2.6 Adsorção

A adsorção é um processo de transferência de massa de um soluto presente em uma fase fluida (líquido ou gás), para uma fase sólida (WANG; GUO, 2020). Representa um fenômeno de superfície no qual o soluto fica acumulado na superfície da fase sólida (PICCIN, 2013), podendo interagir por forças relativamente fracas – Van der Waalls – representando adsorção física ou fisissorção, ou ligar-se quimicamente através de interações de maior força, modificando efetivamente a superfície do sólido caracterizando a adsorção química ou quimissorção (NASCIMENTO et al., 2014; CIOLA, 1981). A primeira representa um processo reversível e a última, um processo geralmente irreversível (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020). Ainda, a adsorção caracteriza-se por um processo espontâneo, do ponto de vista termodinâmico, com diminuição da energia livre superficial e da entropia do sistema (ARDIZZONE et al., 1993).

A adsorção é uma das técnicas mais conhecidas para tratamento de águas residuais contaminadas com metais pesados, aromáticos e moléculas de coloração (CRINI, 2005). A adsorção de substâncias iônicas, também interessante para as indústrias coureiras, tem sido

investigada em estudos como os de Maia (2019), onde hidróxidos duplos lamelares foram utilizados para remoção de ânions de soluções aquosas e de efluentes industriais.

2.6.1 Fatores que afetam a adsorção

De maneira geral, pode-se dividir em três grandes grupos os fatores que afetam o processo de adsorção, como natureza do adsorvente, que compreende fatores como área superficial e tamanho do poro; natureza do adsorvato, compreendendo sua polaridade, tamanho da molécula, acidez ou basicidade; e das condições operacionais como temperatura, pH e natureza do solvente (COONEY, 1999). Para a adsorção de corantes, por exemplo, alguns fatores são primordiais como pH da solução, concentração de corante na solução, temperatura e dosagem de adsorvente (YAGUB et al., 2014).

A eficiência da adsorção é dependente do pH da solução, visto que afeta a capacidade de adsorção do adsorvente. Alterações de pH conduzem a variações no grau de ionização das moléculas do adsorvato, e por conseguinte, nas propriedades da superfície do material adsorvente (NANDI et al., 2009). A carga dos sítios ativos presentes na superfície do adsorvente bem como a capacidade de adsorção de compostos carregados positivamente ou negativamente, são indicados pela variável conhecida como ponto de carga zero (pH_{pcz}). Esta variável ajuda a entender o mecanismo da adsorção, uma vez que fornece o pH em que a superfície é neutra. Para corantes catiônicos, a adsorção é favorecida para $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$; para corantes aniônicos deve-se trabalhar com $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$ a fim de obter melhores resultados para a adsorção, pois assim a superfície torna-se carregada positivamente (LIU et al., 2012).

A quantidade de corante removida depende da concentração inicial da solução de corante. De modo geral, o percentual de remoção é inversamente proporcional ao aumento da concentração inicial da solução, devido à saturação dos sítios ativos disponíveis. A capacidade de adsorção do adsorvente tem relação direta com o aumento da concentração inicial da solução, advinda da alta força motriz para transferência de massa em concentrações elevadas (BULUT; AYDIN, 2006).

A temperatura está relacionada com a capacidade de adsorção. Ela também afeta a constante de velocidade da adsorção, a solubilidade e a mobilidade das moléculas do adsorvato, além de alterar a sua taxa de difusão intrapartícula. O aumento da temperatura favorece a

difusão, aumenta a velocidade de adsorção e desobstrui os poros do material adsorvente, facilitando a penetração de moléculas maiores (DOGAN; ALKAN; DEMIRBAS, 2006; ALMEIDA, 2005).

A capacidade do adsorvente também está relacionada com a sua dosagem no meio. De modo geral, o percentual de remoção é diretamente proporcional ao aumento da dosagem de adsorvente na solução, pois há o aumento da quantidade de sítios ativos disponíveis. Alterando esta variável, pode-se encontrar a menor dosagem em que se alcançam altos percentuais de remoção, visando um processo mais econômico do ponto de vista de quantidade de adsorvente a ser adicionada (SALLE et al., 2011).

2.6.2 Cinética da adsorção

O estudo da cinética da adsorção é capaz de fornecer informações a respeito do mecanismo que está ocorrendo, por exemplo (PUCHANA-ROSETO et al., 2016). A capacidade de adsorção do adsorvente no tempo (q_t), em mg.g^{-1} , é calculada através da Equação 1, relacionando a concentração inicial da solução (C_0), concentração em qualquer tempo (C_t) – residual – e o volume de solução do ensaio (V) e assim, utilizando os dados de concentração no tempo em questão e a massa de adsorvente (m) utilizada no ensaio (DIPSHIKHA; RAMESH, 2017). Existem diversos modelos cinéticos que podem ser aplicados aos dados experimentais para tentar explicar o comportamento da adsorção. Os modelos comumente utilizados são o de pseudo-primeira ordem (Equação 2), pseudo-segunda ordem (Equação 3) e modelo de Elovich (Equação 4), descritos aqui em suas formas não lineares (PICCIN, 2013; KHAN et al., 2015), onde k_1 (min^{-1}) e k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) representam as constantes de taxa de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem respectivamente, q_1 e q_2 as capacidades de adsorção no equilíbrio previstas por cada modelo (mg.g^{-1}) e t o tempo de contato (PUCHANA-ROSETO et al., 2016). A equação do modelo de Elovich traz os parâmetros α ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) e β (g.mg^{-1}), que representam a taxa de adsorção inicial e a constante de Elovich de dessorção, respectivamente, sendo que β também está relacionado ao grau de cobertura e a energia de ativação para quimissorção (KHAN et al., 2015).

De forma geral, tanto o modelo de pseudo-primeira quanto o de pseudo-segunda ordem têm boa aplicação. Estes modelos consideram que a adsorção acontece como uma pseudo-

reação química. No entanto, o modelo de pseudo-primeira ordem está relacionado com adsorções que ocorrem devido a um gradiente de concentração na superfície do adsorvente. A principal vantagem deste modelo é sua facilidade de aplicação, porém em geral se observa que este modelo se adequa melhor aos pontos experimentais iniciais, de até 30 minutos. Por outro lado, o modelo de pseudo-segunda ordem, envolve também a difusão interna (PICCIN, 2013). O modelo de Elovich considera a heterogeneidade da superfície do adsorvente e que não há interação entre as espécies adsorvidas (KHAN et al., 2015).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1t)) \quad (2)$$

$$q_t = \frac{k_2q_2^2t}{1 + k_2q_2t} \quad (3)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (4)$$

Outra variável resposta a ser obtida pela adsorção é o percentual de remoção do contaminante ($R\%$), que pode ser calculado através da Equação 5 (DIPSHIKHA; RAMESH, 2017).

$$R\% = \frac{(C_0 - C_t)V}{C_0} \times 100 \quad (5)$$

A acurácia dos modelos pode ser determinada através do coeficiente de determinação R^2 (Equação 6) e pelo erro relativo médio em percentual dado pela Equação 7 (PICCIN, 2013), sendo que para este último considera-se como aceitável valores até 10% .

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_{mod}^i - y_{exp}^i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_{exp}^i - \bar{y}_{exp})^2} \quad (6)$$

$$E(\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|y_{mod}^i - y_{exp}^i|}{y_{exp}^i} \quad (7)$$

2.6.3 Isotermas de adsorção

No equilíbrio, a capacidade de adsorção do material adsorvente, em mg.g^{-1} , (q_e) pode ser calculada a partir da Equação 8, utilizando as condições de equilíbrio estabelecidas, onde C_e representa a concentração residual do adsorvato no equilíbrio (CHOUDHURY, et al., 2010).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (8)$$

Para descrever o comportamento no equilíbrio, as isotermas de adsorção auxiliam na identificação do tipo de adsorção que está acontecendo, ou seja, quimissorção ou fisissorção, e assim identificar as forças de interação responsáveis pelo fenômeno. Diversas isotermas são descritas na literatura, sendo as mais usuais as de Langmuir, Freundlich e Sips (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020).

A isoterma de Langmuir está representada em sua forma não linear pela Equação 9, onde k_L é a constante de equilíbrio de adsorção ou constante de Langmuir (L.g^{-1}), que relaciona as forças de interação entre adsorvato e adsorvente e q_{max} representa a máxima capacidade de adsorção na monocamada, em mg.g^{-1} (MELLA, 2017).

$$q_e = \frac{q_{\text{max}}k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (9)$$

O modelo de Langmuir é empírico e baseia-se no conceito de monocamada para adsorção, ou seja, cada molécula ocupa apenas um sítio, e que os sítios são todos equivalentes e idênticos. Assume-se adsorção homogênea e todas as moléculas do adsorvato tem interação idêntica com cada sítio. De forma geral, descreve adsorções por quimissorção. Vale ressaltar que o modelo apresenta falhas uma vez que não considera a heterogeneidade do sistema e as diferentes energias nos sítios ativos. Contudo este tipo de isoterma é um dos mais descritos na literatura para explicar a adsorção dos mais diversos tipos de contaminantes devido a sua facilidade de aplicação (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020).

A isoterma de Freundlich não linearizada pode ser calculada através da Equação 10, onde k_F (mg.g^{-1}) é a constante de Freundlich e n o fator de heterogeneidade (MARSAL et al., 2012). Este modelo descreve interações mais fracas entre adsorvente e adsorvato, caracterizando o processo de fisissorção. Assim, explana o processo de adsorção reversível e não ideal, sendo possível a aplicação para multicamada, ao contrário do modelo de Langmuir. A equação de Freundlich, também empírica, define a heterogeneidade do sistema e a

distribuição exponencial dos sítios e suas energias. É bastante utilizada para descrever a adsorção de compostos orgânicos, por exemplo (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020).

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (10)$$

A isoterma de Sips combina as duas isotermas anteriormente citadas, porém com a correção do modelo de Langmuir para quimissorção, considerando multicamada e ajuste do modelo de Freundlich para altas concentrações de adsorvato, considerando um limite finito. Pode ser obtida pela Equação 11, onde k_s é constante de equilíbrio de Sips ($L.mg^{-1}$), γ é expoente do modelo e q_m é a capacidade de adsorção máxima em $L.mg^{-1}$ (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020). A acurácia das isotermas também pode ser determinada pelo coeficiente de determinação R^2 e pelo erro relativo médio em percentual (PICCIN, 2013).

$$q_e = \frac{q_m k_s C_e^\gamma}{1 + k_s C_e^\gamma} \quad (11)$$

Capítulo 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Design da revisão bibliográfica sistemática – *Roadmap*

Para execução da *Roadmap*, selecionou-se a base de dados Scopus, que abrange mais de 21.500 periódicos de diferentes ciências. Foram adotadas algumas palavras chaves para condução da busca, e, a fim de identificar as aplicações mais recentes dadas aos farelos de rebaixamento, foi delimitado o intervalo de busca entre os anos de 2016-2020. Após, escolheu-se analisar os artigos científicos, que representaram o maior número dos documentos reportados pela base. A revisão consistiu em ponderar os documentos quanto ao tipo, ano de publicação, país de publicação, centro de afiliação, tema principal da pesquisa, processo estudado e farelo de rebaixamento aplicado.

3.2 Materiais

Os resíduos sólidos de curtume utilizados na parte experimental deste estudo foram o farelo de couro *wet-blue*, farelo de couro curtido com tanino vegetal, farelo de pele piquelada e farelo pré-curtido *wet-white*, os quais foram obtidos em curtumes distintos, próximos à cidade de Porto Alegre, RS. Os corantes utilizados nos testes de adsorção foram o corante Marrom Ácido 414, nome comercial BAYGENAL Dark Brown L-N2G, fórmula molecular

$C_{18}H_{17}FeN_4Na_2O_{11}S$, caráter aniônico, massa molar de $598,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, fornecido por Lanxess; e o corante Vermelho Básico 2 (Safranina), caráter catiônico, fórmula molecular $C_{20}H_{19}ClN_4$, massa molar de $350,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, fornecido por Sigma-Aldrich.

3.3 Preparo e caracterização dos farelos de rebaixamento

Os farelos de rebaixamento foram inicialmente triturados e submetidos a termoanálise de DSC para determinação da temperatura de desnaturação (retração). Para esta técnica os farelos foram previamente submersos em água por um período de 24 horas, para garantir a hidrólise sob aquecimento e evitar erros na interpretação dos resultados. As análises foram executadas em equipamento Perkin-Elmer para termoanálise, modelo DSC 6000, e as amostras foram aquecidas de 0°C a 150°C com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Com as temperaturas de retração determinadas, os farelos foram submetidos à secagem em estufa (Solab, SL-102). Os farelos de couro *wet-blue*, *wet-white* e curtido com tanino vegetal foram secos à temperatura de 60°C por 4 horas, e o farelo de pele piquelada foi seco à temperatura ambiente por 72 horas. Após a secagem, todos os farelos de couro foram e peneirados em peneira 32 mesh ($500 \mu\text{m}$), marca Bertel.

O ponto de carga zero foi analisado conforme a metodologia previamente utilizada por Mella (2017): 11 tubos Falcon de 50 mL foram preenchidos separadamente com 20 mL de solução de NaCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Os valores de pH das soluções foram ajustados de 1 a 11 utilizando soluções de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH e HCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e efetuou-se a leitura de pH. Após, em cada tubo foi adicionado 50 mg do farelo de rebaixamento a ser testado. As amostras foram submetidas a agitação em incubadora tipo Shaker refrigerada (Solab, SL – 223) a 25°C por 48 horas e 150 rpm. Decorrido este tempo, as suspensões foram centrifugadas a 3500 rpm por 10 minutos e efetuou-se nova leitura de pH. Os valores de pH das soluções antes da adição do farelo de rebaixamento (pH_i) e o pH do sobrenadante após o tempo de contato com o farelo de rebaixamento (pH_f) foram medidos utilizando um pHmetro de bancada marca Digimed, modelo DM-22. Assim, foram construídas as curvas de ponto de carga zero para cada farelo de rebaixamento.

A determinação da área superficial foi realizada por adsorção de nitrogênio e os valores determinados através do método multipontos BET, utilizando o analisador de poros e superfície Quantachrome, modelo NOVA 4200e.

A identificação dos grupos funcionais presentes na estrutura dos farelos de rebaixamento utilizados foi feita através de análises de FTIR. Também, fez-se esta análise para identificar os grupos funcionais do corante Marrom Ácido 414 e do corante Vermelho Básico 2. Por fim, as amostras sólidas de farelo com corante após a adsorção também foram submetidas a FTIR. Os espectros foram obtidos na região de 4000–400 cm^{-1} utilizando equipamento Perkin-Elmer FTIR/NIR, modelo Frontier.

3.4 Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados em modo batelada para ambos os corantes. Para o corante Marrom Ácido 414 foram avaliados o efeito do tempo de contato, da massa de adsorvente e da concentração inicial de corante. Cada ensaio consistiu em 20 mL de solução de corante, arranjados em tubos Falcon de 50 mL. Para os ensaios que avaliaram o efeito do tempo de contato, foram preparadas amostras com uma concentração inicial de corante igual a 50 mg L^{-1} para os tempos de contato iguais a 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos, utilizando 30 mg do respectivo farelo de rebaixamento a ser testado.

Nos ensaios para avaliar o efeito da massa de adsorvente, fixou-se o tempo de contato em 60 minutos e variou-se a massa entre 10, 20, 40 e 50 mg do farelo de rebaixamento a ser testado. No caso do farelo de couro *wet-blue* fez-se necessário testar as massas de 60 e 70 mg, até obter a equivalência estatística dos resultados. Para os ensaios avaliando a concentração inicial de corante, utilizou-se também o tempo de 60 minutos, as massas de cada farelo dadas pelas análises estatísticas e variou-se a concentração inicial de corante em 50, 100, 200, 300, 400 e 500 mg L^{-1} .

Todos os ensaios foram realizados sob agitação em incubadora tipo Shaker refrigerada (Solab, SL – 223) a 30°C e 150 rpm. Após cada ensaio de adsorção, efetuou-se a centrifugação das amostras, durante 10 minutos a 3500 rpm. Para a quantificação da concentração residual de corante nas soluções, efetuou-se a leitura de absorbância das mesmas em espectrofotômetro visível (Thermo Scientific, Genesys 30), utilizando comprimento de onda de 420 nm. Todos os

ensaios foram realizados em duplicata. As condições fixadas foram estabelecidas com base nos resultados das análises estatísticas.

A metodologia empregada para o corante catiônico Vermelho Básico 2 (Safranina) foi a mesma previamente descrita, porém avaliou-se apenas o tempo de contato, decorrente de motivo que será explanado ao longo deste trabalho, sendo que a leitura em espectrofotômetro foi realizada no comprimento de onda 530 nm.

Ainda, análises estatísticas foram efetuadas com os dados experimentais utilizando o software Microsoft Excel (versão 2016) para Windows. A equivalência estatística entre os pontos foi verificada utilizando a análise de variância – ANOVA – fator único. As diferenças foram consideradas significativas quando o p-valor foi menor do que 0,05.

Por fim, avaliou-se a cinética da adsorção para ambos os corantes, utilizando os modelos a dois parâmetros pseudo-primeira ordem, pseudo segunda ordem e Elovich. Para o corante MA-414 também foi avaliado o comportamento da adsorção no equilíbrio através do ajuste de isothermas aos dados experimentais, utilizando-se de isothermas a dois parâmetros, Langmuir e Freundlich, e da isoterma de Sips a três parâmetros. Tanto os modelos cinéticos quanto as isothermas tiveram sua acuracidade apurada com base no coeficiente de determinação (R^2) e no erro relativo médio percentual (E%).

Capítulo 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da revisão bibliográfica sistemática, dos ensaios de caracterização e adsorção estão descritos no presente Capítulo. No item 4.1 é apresentado o resumo dos resultados obtidos com a *Roadmap*. A partir do item 4.2 tem-se os resultados da seção experimental deste trabalho. Parte desses resultados experimentais encontra-se publicado em artigo intitulado “*Solid leather wastes as adsorbents for cationic and anionic dye removal*” na revista *Environmental Technology* (Taylor & Francis Online).

4.1 Revisão Bibliográfica Sistemática (*Roadmap*): Aplicações recentes com farelos de rebaixamento na literatura

Para este estudo, realizou-se a revisão bibliográfica sistemática (*Roadmap*) a respeito das aplicações dadas para diferentes farelos de rebaixamento na literatura. Os resultados serão expostos de forma resumida, uma vez que se pretende compilar os dados em forma de artigo para futura submissão para periódico.

Através da metodologia de revisão bibliográfica sistemática (*Roadmap*), foram verificadas as aplicações recentes dadas aos farelos de rebaixamento produzidos em diferentes processos de fabricação do couro, além do tradicional farelo de couro *wet-blue*, uma vez que os farelos são resíduos de curtume amplamente gerados. Utilizando a base de dados Scopus, identificou-se que, dentro do intervalo delimitado, os documentos em maior percentual sobre farelo de rebaixamento foram os artigos científicos (73%), sendo as Universidades as

responsáveis majoritárias por essas publicações (57%). Os demais tipos de documentos representaram um percentual menor, sendo trabalhos em conferências (25%) e capítulos de livro (2%). Os principais países de publicação foram Índia, China e Brasil, detentores dos maiores rebanhos bovinos mundiais. As temáticas identificadas nos artigos foram de recuperação do conteúdo de colágeno dos farelos, aplicações relacionadas com adsorção, biodegradação dos farelos, produção de materiais compósitos e degradação térmica dos farelos. Os principais focos das publicações foram a recuperação do conteúdo de colágeno dos farelos (32%) e aplicações relacionadas com a adsorção (21%), visto que estas duas categorias foram objeto de estudo da maioria dos artigos. Quanto à categoria de recuperação do conteúdo de colágeno, os artigos trataram na sua totalidade sobre a técnica de hidrólise, para obtenção de um hidrolisado proteico a partir dos farelos. A principal diferença entre tais artigos foi o tipo de hidrólise utilizada, sendo química (ácida ou alcalina) ou biológica (enzimática), ou até mesmo a junção dos dois tipos configurando hidrólise químico-biológica. A grande desvantagem reportada da técnica de hidrólise é que o método é economicamente inviável e, no caso do farelo de couro *wet-blue* que foi o mais utilizado, por exemplo, não é possível obter a retirada total do cromo, gerando poluição secundária, e ainda, nem sempre o colágeno obtido tem peso molecular plausível para aplicações posteriores. Alguns artigos trataram da hidrólise de farelo de pele piquelada e farelo pré-curtido *wet-white*, mas a desvantagem econômica persiste. No que diz respeito às aplicações relacionadas com a adsorção, os artigos trataram da produção de carvão ativado, sobretudo a partir de farelo de couro *wet-blue*, e, alguns artigos traziam a posterior utilização desse carvão na adsorção de corantes principalmente. Vale ressaltar que nenhum dos corantes utilizados em tais artigos foram os mesmos desse trabalho. A categoria de biodegradação (15%) constituiu-se majoritariamente de artigos que investigavam a produção de biogás. Nessa categoria foi possível identificar o uso tanto de farelo de couro *wet-blue*, farelo de couro curtido com tanino vegetal e farelo de pele piquelada, mesmo que estes dois últimos em uma quantidade de artigos muito menos expressiva. Os artigos referentes à degradação térmica (13%) investigaram, em sua maioria, a técnica de pirólise do farelo de couro *wet-blue*, distinguindo-se ao estudar as condições do processo ou verificando os gases tóxicos gerados, por exemplo. No que diz respeito aos artigos referentes a materiais compósitos (19%), o uso de farelo de couro *wet-blue* foi reportado na produção de diversos itens como micro revestimento e materiais isolantes térmicos e acústicos, sendo que a principal vantagem dessa categoria é permitir o uso direto do farelo, sem a necessidade de uma técnica de hidrólise, por exemplo. Os quarenta e sete artigos revisados destacam que o farelo de couro

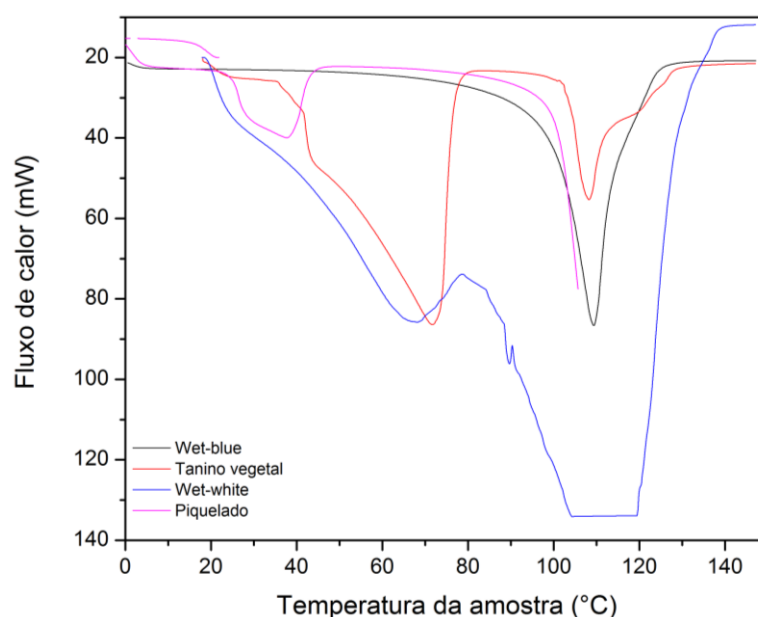
wet-blue continua sendo o assunto da maioria das pesquisas, o que está atrelado ao fato de o curtimento com cromo permanecer como o mais empregado nos curtumes. Inferiu-se que novas pesquisas poderiam ser desenvolvidas em farelos de rebaixamento produzidos em outros processos de produção de couro, como o farelo de couro curtido com tanino vegetal (utilizando diferentes taninos vegetais), farelo de pele piquelada e o farelo pré-curtido *wet-white* (utilizando diferentes pré-curtentes, como os taninos sintéticos), que foram reportados em uma pequena quantidade de artigos nessa pesquisa, mas que apresentam propriedades interessantes e passíveis de investigação.

4.2 Caracterização dos farelos de rebaixamento

A Figura 10 ilustra os resultados das análises de temperatura de retração através da técnica de DSC para os quatro farelos de rebaixamento utilizados nesse estudo. A retração ou encolhimento é a desnaturação da estrutura proteica do farelo, fornecendo uma medida da temperatura da estabilidade hidrotérmica (sob aquecimento em água). Esta medida está diretamente relacionada ao agente curtente utilizado no couro, o qual proverá maior ou menor temperatura de retração (ZHANG et al., 2019; COHEN et al., 2000).

A partir da Figura 10 é possível inferir que os farelos apresentam diferentes temperaturas de retração. Couros curtidos com cromo possuem temperaturas de retração superiores a 100°C, sendo assim, o farelo de couro *wet-blue* teve temperatura de retração próxima a 110°C. Os taninos vegetais formam couros com temperaturas de retração entre 70-80°C. Dessa forma o farelo de couro curtido com tanino vegetal apresentou temperatura de retração igual a 70°C. O mesmo comportamento é esperado para couros curtidos com taninos sintéticos, de modo que o farelo pré-curtido *wet-white* apresentou temperatura de retração de 68°C. Por sua vez, o farelo de pele piquelada apresentou a menor temperatura de retração entre os farelos utilizados, com valor de aproximadamente 37°C. Isto pode ser explicado pelo fato de que o farelo de pele piquelada não é curtido, ou seja, a ausência do agente curtente culmina em uma menor temperatura de estabilização da estrutura do colágeno, fazendo com que a retração aconteça em temperaturas mais baixas do que couros (com curtimento). Os valores de temperatura de retração dos farelos de rebaixamento encontram-se de acordo com a literatura (RITTERBUSCH et al., 2014)

Figura 10 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) dos farelos de rebaixamento.



A Tabela 3 compila os resultados das análises de área superficial pelo método BET para os farelos de rebaixamento utilizados.

Tabela 3 - Área superficial BET dos farelos de rebaixamento utilizados.

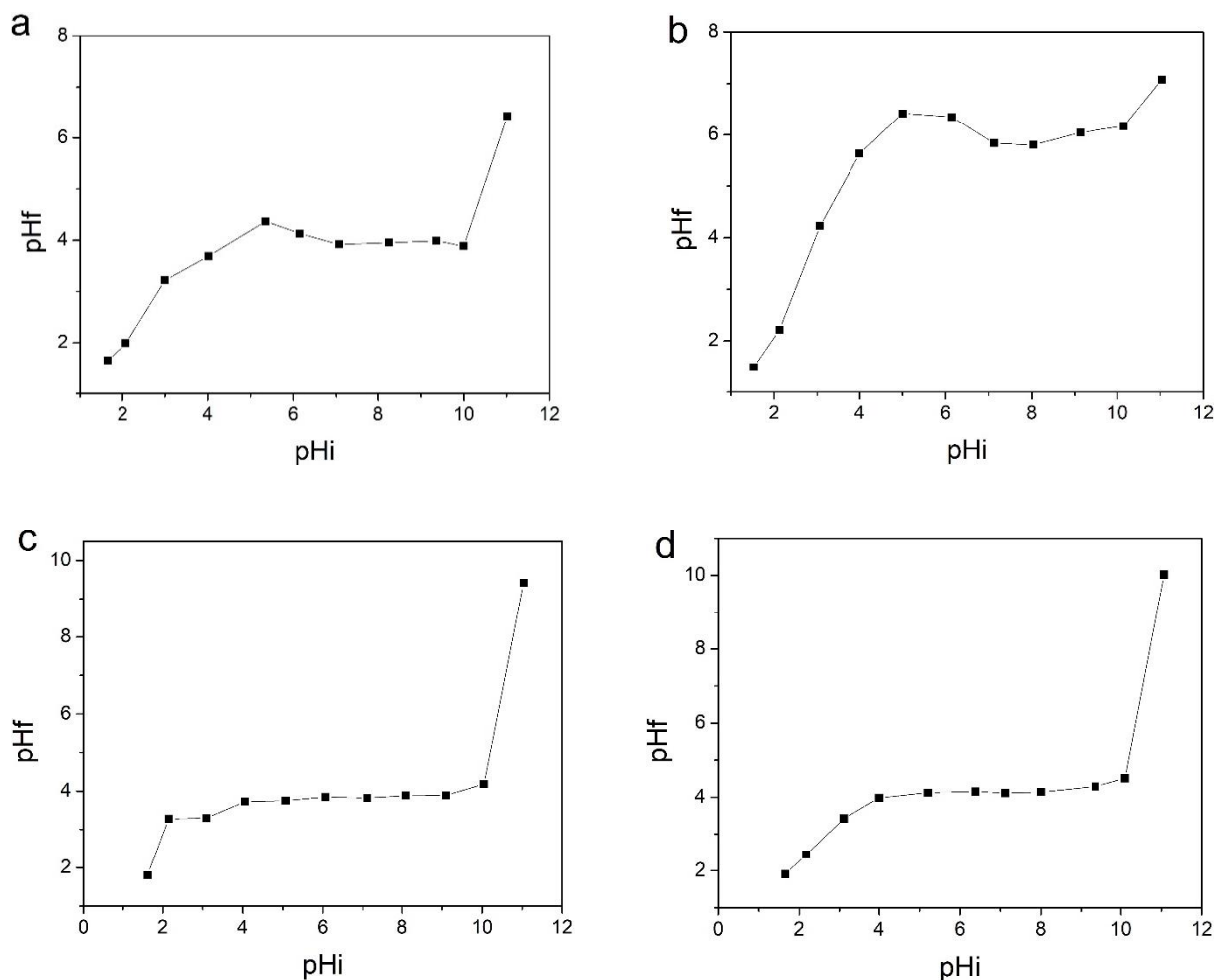
Farelo de rebaixamento	Área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
Wet-blue	1,8
Curtido com tanino vegetal	3,6
Piquelado	1,5
Wet-white	0,06

Quanto à área superficial, todos os farelos apresentaram áreas bastante baixas em comparação com outros materiais tradicionalmente utilizados como adsorventes, como o carvão ativado, por exemplo (MOHAN; PITTMAN JR., 2006). Os valores estão em conformidade com o esperado para este tipo de material na sua forma sem modificações estruturais (PICCIN, 2013; GUTTERRES; OSÓRIO, 2004). Sabe-se que maiores teores de agente curtente contribuem positivamente com a área superficial, uma vez que estas substâncias fixam as cadeias do colágeno enrijecendo as fibras, o que leva ao aumento da área superficial. Adicionalmente a isso, espera-se que couros curtidos com taninos vegetais apresentem áreas superficiais maiores do que couros curtidos ao cromo, por exemplo (GUTTERRES; OSÓRIO, 2004). As moléculas de tanino são maiores que o complexo de cromo, tanto que as peles necessitam de pré-curtimento para preparo da estrutura de colágeno, e assim, maiores

modificações são verificadas na mesma. Os valores de área superficial obtidos são característicos de materiais de baixa porosidade, indicando que o fenômeno da adsorção possa ocorrer exclusivamente devido a interações de carga superficial destes materiais com as moléculas dos adsorvatos que entrem em contato (ZENGIN et al., 2012). A estrutura de tripla hélice do colágeno, que é composta de cadeias polipeptídicas com vários grupos funcionais, provém por si só os sítios para interação (adsorção) com corantes, ao passo que o processo de curtimento também contribui, tendo efeito de carga sobre alguns grupos funcionais do colágeno que leva aos adsorvatos ligarem-se a eles (PICCIN et al., 2016; ZHANG et al., 2019).

A Figura 11 compila as curvas de potencial de carga zero para os farelos de rebaixamento utilizados. Através da Figura 11(a) é possível verificar o ponto de carga zero obtido para o farelo de couro *wet-blue*, cujo valor foi igual a 4,0, em concordância com o reportado pela literatura. Para o farelo de couro curtido com tanino vegetal, obteve-se o ponto de carga zero igual a 6,0, conforme mostrado na Figura 11(b). O ponto de carga zero para o farelo de pele piquelada, ilustrado na Figura 11(c), foi igual a 3,9. Por fim, a Figura 11(d) ilustra um ponto de carga zero igual a 4,1 para o farelo pré-curtido *wet-white*. Os valores estão de acordo com o reportado na literatura (ZENGIN et al., 2012; TANG et al., 2021). Tais valores levam a inferir que o farelo de couro curtido com tanino vegetal tenha maior atração a substâncias de caráter catiônico, enquanto os demais farelos terão adsorção favorecida de substâncias aniônicas, considerando que não seja feita nenhuma modificação estrutural em suas superfícies (KOMULSKI, 2016). Tang et al. (2021) realizaram a pirólise de farelo de pele piquelada, obtendo ponto de carga zero igual a 3,5, porém ao fazer a dopagem com MgO, o ponto de carga zero foi alterado para 5,6, o que culminou em repulsão eletrostática do corante ácido que estava sendo removido.

Figura 11 - Pontos de carga zero dos farelos de couro *wet-blue* (a), curtido com tanino vegetal (b), piquelado (c) e *wet-white* (d).



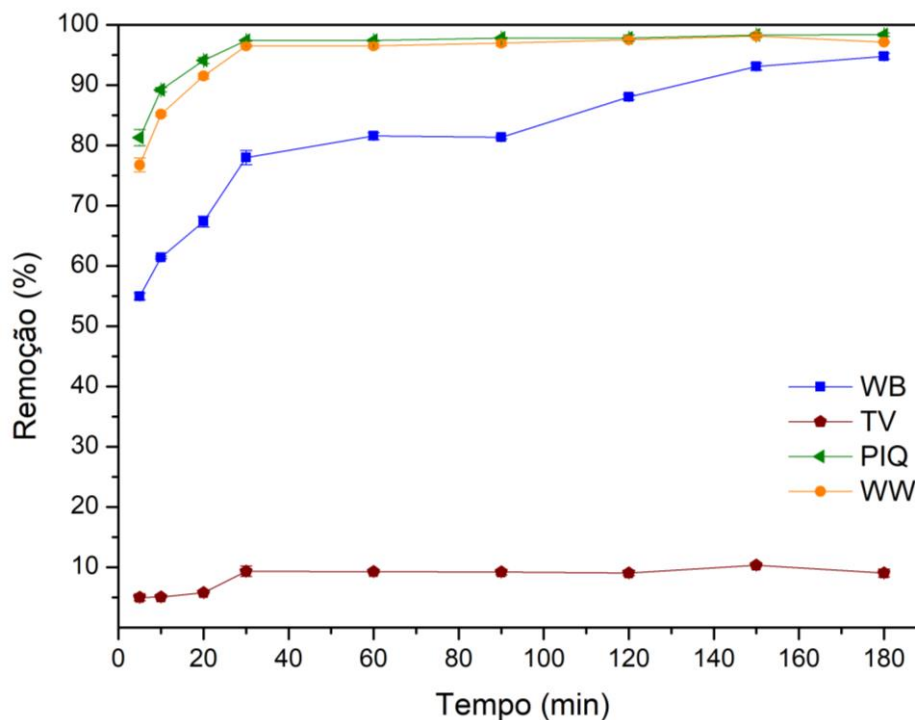
4.3 Ensaios de adsorção

4.3.1 Adsorção do corante aniônico Marrom Ácido 414

A fim de verificar a capacidade de adsorção dos farelos de rebaixamento com suas propriedades naturais, os experimentos de adsorção foram efetuados sem modificação do pH natural dos farelos, indicados pelo ponto de carga zero. Inicialmente avaliou-se o efeito do tempo de contato na adsorção. Para estes ensaios, fixou-se a massa de adsorvente em 30 mg, em base seca. A Figura 12 ilustra os resultados dos ensaios de adsorção do corante Marrom

Ácido 414 (MA-414) em termos de percentual de remoção de corante para os diferentes farelos de rebaixamento utilizados em todos os tempos de contato analisados.

Figura 12 - Remoção do corante MA-414 com farelos de rebaixamento em diferentes tempos de contato.



Os resultados da Figura 12 mostram que a remoção de corante aumenta com o tempo de contato, e que as maiores elevações de percentual de remoção acontecem entre 5 e 30 minutos de ensaio. Para tempos de contato maiores do que 30 minutos, apenas o farelo de couro *wet-blue* (WB) apresentou uma visível melhora no percentual de remoção, aumentando de 78% (30 min) para 94,8% (180 min). Nenhum aumento considerável foi visto para maiores tempos de contato com os farelos de couro curtido com tanino vegetal (TV), piquelado (PIQ) e *wet-white* (WW). Para o TV todos os percentuais de remoção foram extremamente baixos, alcançando no máximo 10,4%, demonstrando que não há boa interação deste resíduo com o corante aniônico. Estes resultados podem ser explicados pelo ponto de carga zero, ao demonstrar que utilizando esse resíduo no seu pH natural, a adsorção de substâncias aniônicas não é favorecida. Associado a isto está o fato de que quando a pele é transformada em couro, ocorrem reações entre o agente curtente e os grupos funcionais do colágeno da pele. Como o cromo reage com grupos carboxílicos e os taninos vegetais podem reagir com grupos amino e CO-NH, restam menos sítios disponíveis para a adsorção de corantes aniônicos no farelo curtido com tanino vegetal.

Para o WW a quantidade de sítios disponíveis para adsorção do corante aniônico é maior devido a este farelo ser apenas pré-curtido, restando grupamentos amino livres, ou também pode estar associado a sítios extras quando no caso de adição de glutaraldeído ligado ao colágeno no pré-curtimento. Para o PIQ, uma vez que não é curtido a disponibilidade de sítios de adsorção na estrutura tripla hélice é ainda maior, uma vez que seus grupos funcionais ácidos e amino não estão ligados a qualquer agente curtente.

Ainda com base na Figura 12, nota-se que as curvas de remoção do PIQ e WW apresentaram perfis bem semelhantes, sendo que ambos atingiram altos percentuais de remoção de corante em 30 minutos de tempo de contato, cujos valores foram bastante próximos, 97,4% e 96,5%, respectivamente. A partir deste ponto até o último tempo de contato (180 min), PIQ e WW apresentaram praticamente os mesmos percentuais de remoção, sendo próximos a 98% no fim do processo. No entanto, PIQ mostrou-se o farelo mais eficiente na remoção do corante aniônico MA-414 nas condições estudadas, uma vez que apresentou percentuais de remoção mais elevados em todos os tempos de contato em comparação com os outros farelos de rebaixamento testados.

A Tabela 4 compila os valores da análise de variância (ANOVA) para os resultados experimentais referentes aos ensaios de adsorção com variação do tempo de contato, ao nível de 5% de significância. São identificados os primeiros grupos que não apresentaram diferença estatística significativa entre os resultados.

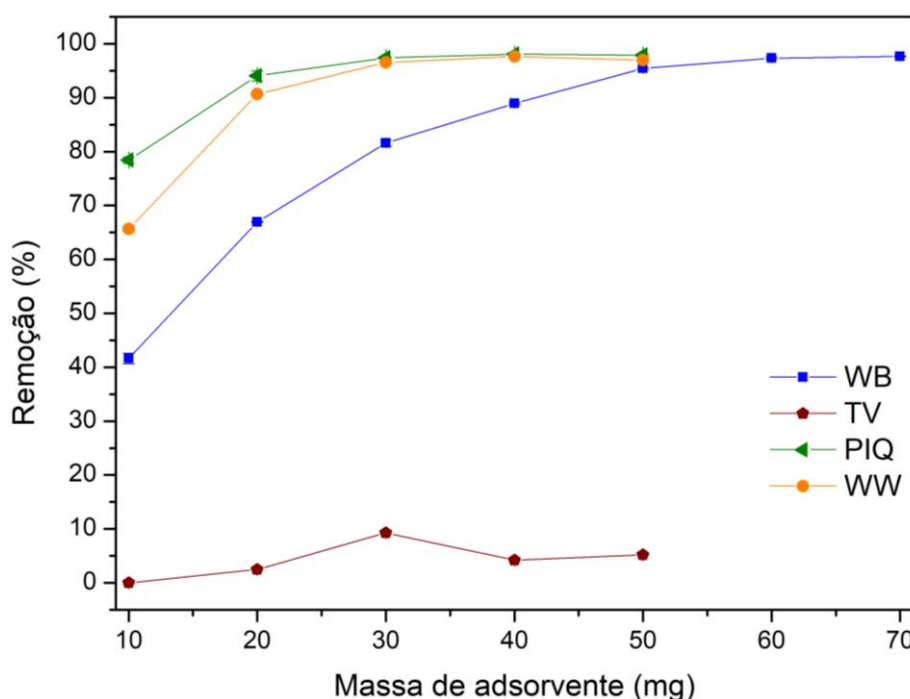
Tabela 4 - ANOVA dos resultados dos ensaios de adsorção com MA-414 para variação do tempo.

Farelo de rebaixamento	Grupo	F _{calculado}	p-valor	F _{crítico}
WB	30 minutos	14,427	0,062	18,512
	60 minutos			
TV	30 minutos	0,011	0,923	18,512
	60 minutos			
PIQ	30 minutos	0,705	0,489	18,512
	60 minutos			
WW	30 minutos	5,106	0,152	18,512
	60 minutos			

A partir da Tabela 4 é possível verificar que para todos os farelos utilizados, os resultados obtidos nos tempos de ensaio a partir de 30 minutos são estatisticamente iguais. Tal fato comprova-se através do p-valor, todos maiores do que 0,05 e, também dos valores de $F_{\text{calculado}}$ que foram inferiores aos valores de $F_{\text{crítico}}$, para todos os casos analisados. Assim, pode-se considerar que a partir de 30 minutos o equilíbrio é atingido.

Para avaliar o efeito da massa de adsorvente na adsorção do corante MA-414 foram utilizadas massas de farelo de rebaixamento iguais a 10, 20, 30, 40, 50, 60 e 70 mg, sendo as duas últimas apenas para WB de forma a buscar a estabilização da sua curva. Também, fixou-se o tempo de contato em 60 minutos. A Figura 13 ilustra os percentuais de remoção obtidos para cada farelo com as diferentes massas utilizadas.

Figura 13 - Remoção do corante MA-414 com diferentes massas de farelos de rebaixamento.



Os resultados da Figura 13 comprovam a relação diretamente proporcional entre o aumento da massa de farelo de rebaixamento e o percentual de remoção de corante MA-414. Assim, WB mostrou a elevação mais acentuada na remoção com o aumento da massa de farelo indo de 41,6% com 10 mg para 97,6% com 70 mg. PIQ e WW novamente reportaram perfis similares de remoção. Como previamente ilustrado na Figura 12, altos percentuais de remoção são alcançados com 30 mg de farelo de rebaixamento, e para valores maiores que esse, não há um aumento expressivo para PIQ e WW, sendo próximos a 98% em ambos os casos (Figura

13). Tais resultados mostram-se vantajosos, uma vez que altas remoções geralmente estão atreladas a elevadas dosagens de adsorvente (GOMES et al., 2014).

Novamente PIQ apresentou-se como o adsorvente mais eficiente na remoção do corante MA-414. As remoções alcançadas pelo TV continuaram não atingindo valores consideráveis, mesmo com 50 mg de farelo. Vale destacar que taninos vegetais têm tendência a oxidação para pH entre 4-8, o que também pode estar relacionado com o comportamento irregular ilustrado em sua curva de remoção (ALI et al., 2000).

A Tabela 5 compila os valores da análise de variância (ANOVA) para os resultados experimentais referentes aos ensaios de adsorção com variação da massa de farelo, ao nível de 5% de significância. São identificados os primeiros grupos que não apresentaram diferença estatística significativa entre os resultados.

Tabela 5 - ANOVA dos resultados dos ensaios de adsorção de MA-414 com variação da massa de adsorvente.

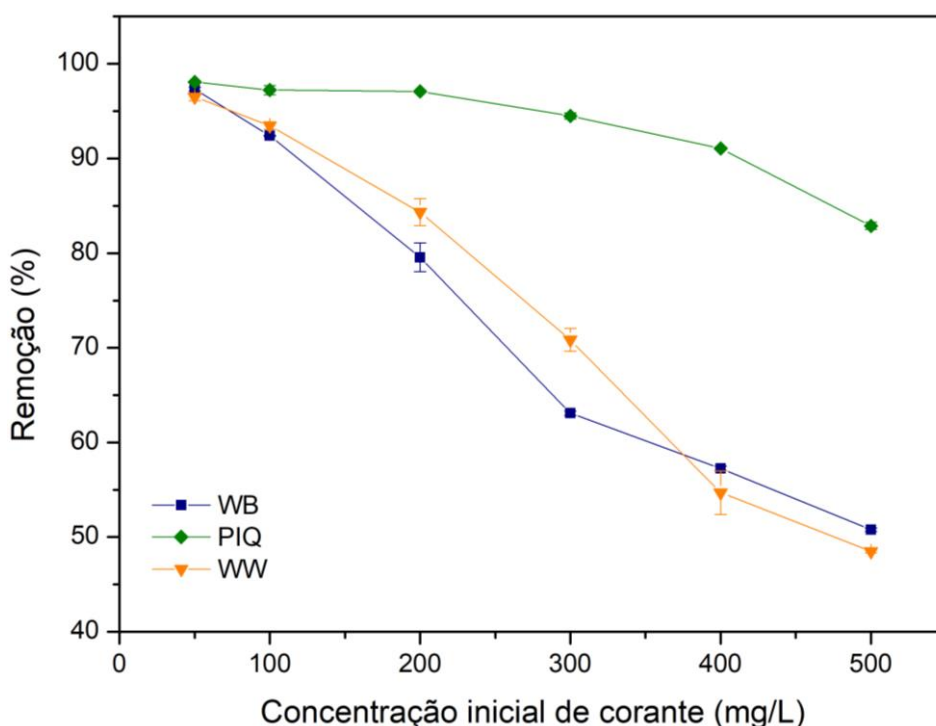
Farelo de rebaixamento	Grupo	F _{calculado}	p-valor	F _{crítico}
WB	60 mg	5	0,154	18,512
	70 mg			
TV	40 mg	45	0,021	18,512
	50 mg			
PIQ	40 mg	1,8	0,311	18,512
	50 mg			
WW	30 mg	17	0,054	18,512
	40 mg			

A partir da Tabela 5, é possível verificar que os resultados obtidos para PIQ e WW são estatisticamente iguais para massas a partir de 40 mg e 30 mg, respectivamente, que podem ser atribuídas como ponto ótimo. Para WB, os resultados demonstram ser estatisticamente iguais para massas a partir de 60 mg. Tal fato comprova-se através dos p-valores, que foram maiores do que 0,05 e, também dos valores de F_{calculado} que foram inferiores aos valores de F_{crítico}, para os farelos de rebaixamento em questão. Para TV não foi possível estabelecer pontos estatisticamente iguais entre as massas de farelo testadas, visto que tanto o F_{calculado} quanto o p-valor, não atenderam os critérios necessários para tal afirmação e, como os percentuais de

remoção não apresentaram melhora, torna-se plausível estipular o fim desta investigação para este farelo.

O efeito da concentração de corante MA-414 foi testado a partir das condições de tempo de contato e massas de farelo fixadas pela ANOVA e assim, variando a concentração inicial de corante, conforme descrito na metodologia. Os resultados estão ilustrados na Figura 14, onde é possível perceber a relação inversamente proporcional entre a concentração de corante e o percentual de remoção.

Figura 14 - Remoção do corante MA-414 com diferentes concentrações iniciais do corante.



Ainda através da Figura 14, é possível verificar que para WB e WW, o percentual de remoção apresenta uma queda muito mais acentuada do que para PIQ, chegando a valores próximos a 50% para uma concentração inicial de corante igual a 500 mg.L⁻¹, sendo que o declínio é visto para os valores de concentração inicial de corante a partir de 100 mg.L⁻¹. No caso do WB, em 200 mg.L⁻¹ a remoção decresce para 79,5% e 84,3% para WW. Para PIQ, a remoção mostra-se praticamente estável para concentrações iniciais de corante entre 100 e 200 mg.L⁻¹, atingindo valores em torno de 97%, e a partir dessa, caindo para 94%. Porém para o caso do PIQ a remoção continua com valores relativamente expressivos mesmo para a concentração inicial de corante mais alta, alcançando uma remoção de 82% nesta, representando sua queda mais brusca. Isso pode ser explicado pela influência do agente

curtente, onde o farelo de pele piquelada, que não é curtido, apresenta maior quantidade de grupos funcionais livres em sua estrutura de colágeno para se ligar quimicamente com os grupos funcionais do corante MA-414, assim, consegue prover resultados de remoção superiores aos demais farelos testados, WB e WW, que são curtidos e pré-curtido respectivamente. Apesar de WW ter percentuais de remoção superiores a WB, nota-se que para concentrações mais elevadas de corante esse comportamento não permanece, indicando que possivelmente há uma saturação mais rápida do que para WB, embora suas curvas tenham se apresentado bastante semelhantes na Figura 14. Infere-se que para maiores concentrações de adsorvato no meio, a presença apenas de um pré-curtente já é suficiente para modificar bruscamente a remoção.

De forma geral, os resultados mostram-se vantajosos, em termos de percentual de remoção, frente a outros estudos que utilizaram a mesma concentração inicial de solução de corante ácido, porém transformando o farelo de pele piquelada em carvão ativado e com 20 mg obtendo um percentual de remoção superior a 99% (TANG et al., 2021). Vale ressaltar que a produção de carvão ativado a partir de resíduos é extensivamente estudada na literatura. Esta prática pode aumentar a afinidade dos resíduos frente aos adsorvatos de interesse através das modificações de superfície, como alteração do ponto de carga zero e adição de elementos químicos na estrutura, além de aumentar a área superficial e por consequência a porosidade com a quantidade de números de sítios ativos disponíveis. No entanto, devem-se ponderar as vantagens operacionais de realizar esse processo, tendo em vista que etapas químicas e físicas serão acrescentadas ao tratamento de um resíduo de baixo custo, fazendo uso de produtos químicos e tratamentos térmicos. Nesse sentido, a utilização do resíduo na forma *in natura* age como facilitador, resultando em uma forma simples e mais econômica da execução do processo de adsorção.

Quanto à comparação entre os farelos estudados, para este corante, o farelo de pele piquelada e de couro *wet-white* tiveram as melhores performances, com resultados bastante semelhantes em termos de remoção, para uma concentração inicial de corante de 50 mg.L⁻¹. Através das análises estatísticas, o tempo de contato de 60 minutos e as massas de farelo de 40 e 30 mg, proveram tais resultados satisfatórios. Todavia, o uso do farelo pré-curtido *wet-white* frente ao farelo de pele piquelada pode ser proposto, devido ao fato do primeiro apresentar um tanino sintético em sua composição, sendo mais perigoso ambientalmente do que este último. Vale ressaltar que para concentrações iniciais de corante superiores (>50 mg.L⁻¹), o farelo de pele piquelada demonstrou um melhor comportamento.

4.3.1.1 Caracterização após adsorção para o corante Marrom Ácido 414

Os espectros de FTIR do corante MA-414 e dos farelos de rebaixamento são apresentados na Figura 15, referentes às amostras antes e após os ensaios de adsorção, evidenciando as principais bandas com modificações e também as principais bandas referentes aos grupos funcionais que caracterizam o colágeno. Através da Figura 15 é possível inferir perfis semelhantes para os espectros FTIR das amostras dos farelos de rebaixamento. Observou-se em todos os farelos as principais bandas representativas da estrutura do colágeno identificadas próximas a 3280 cm^{-1} , relativas ao estiramento da ligação N-H, e próximas a 3070 cm^{-1} e 2940 cm^{-1} , relativos ao estiramento da ligação C-H. Também se destacam as bandas próximas a 1629 cm^{-1} (C=O), 1535 cm^{-1} (C-N-H), 1334 cm^{-1} (C-C-H), 1233 cm^{-1} (C-N) e 1078 cm^{-1} (C-O) (PICCIN, 2013).

Figura 15 - Espectros FTIR para WB (a), TV (b), PIQ (c) e WW (d), antes e após a adsorção do corante Marrom Ácido 414.

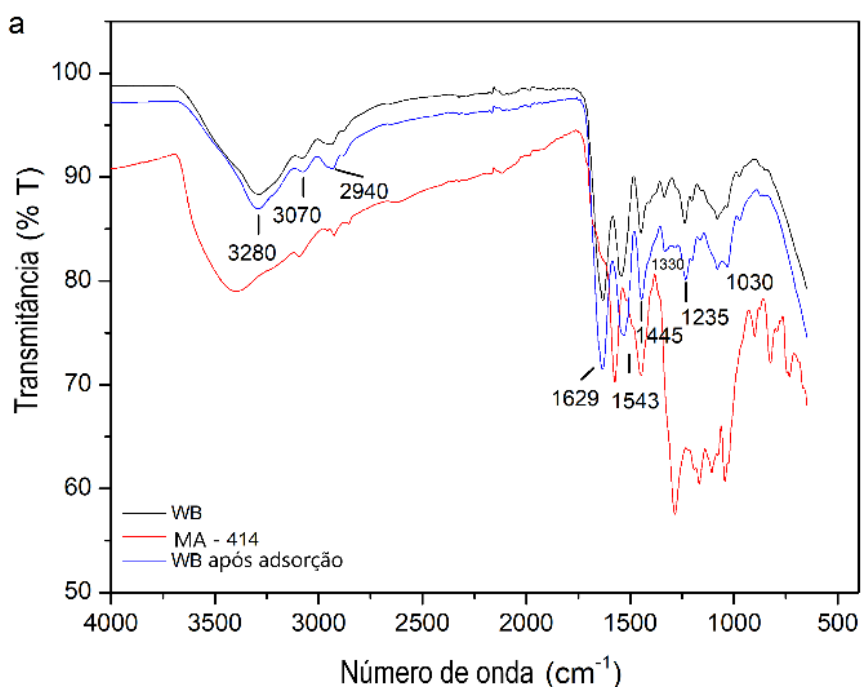


Figura 15 – Espectros FTIR para WB (a), TV (b), PIQ (c) e WW (d), antes e após a adsorção do corante Marrom Ácido 414 (continuação).

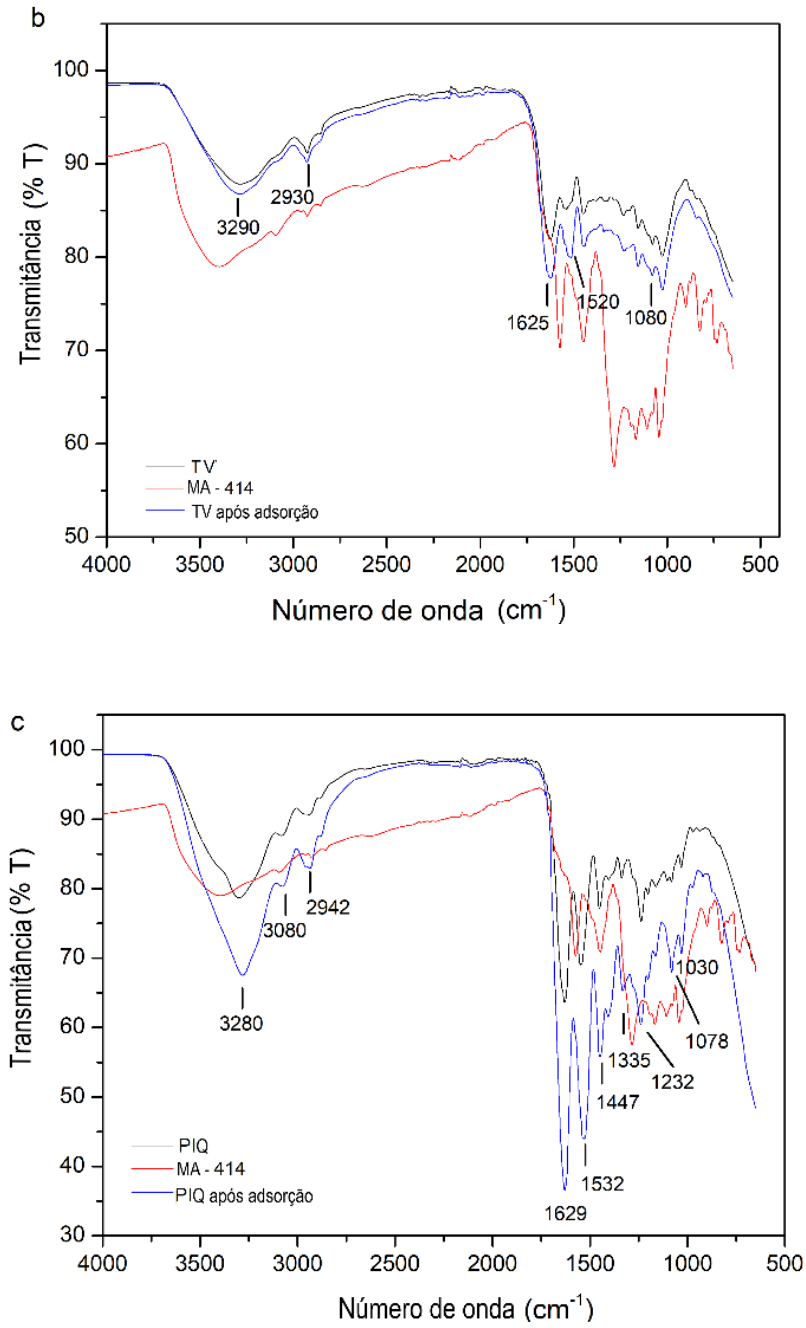
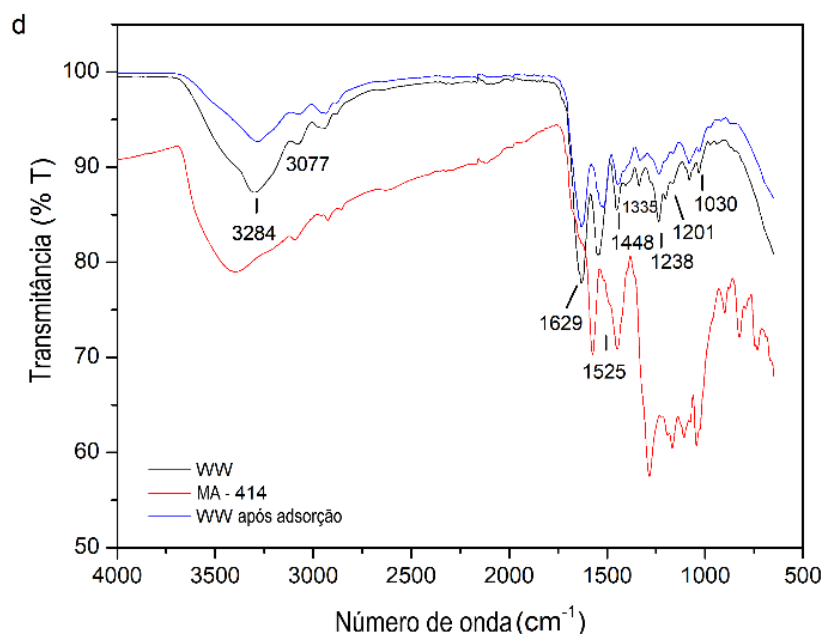


Figura 15 - Espectros FTIR para WB (a), TV (b), PIQ (c) e WW (d), antes e após a adsorção do corante Marrom Ácido 414 (continuação).

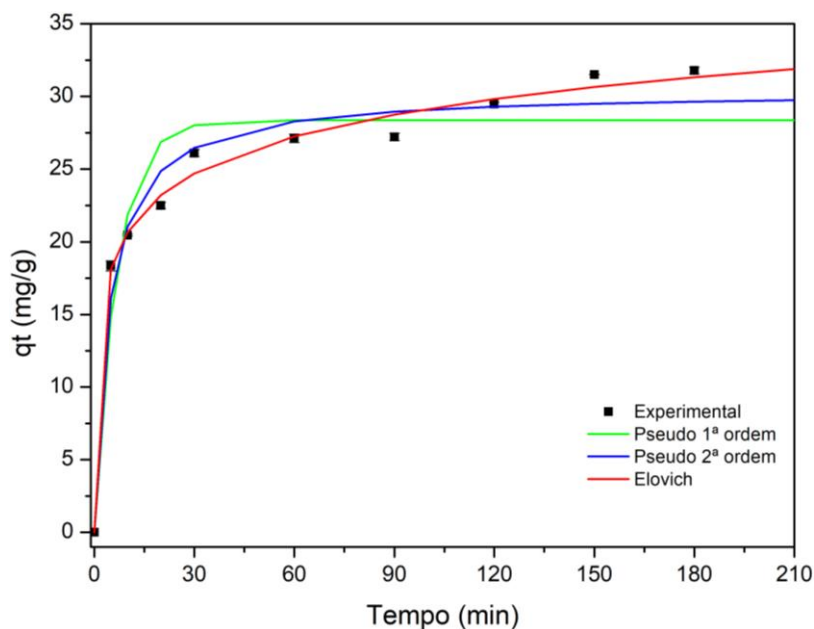


Ainda a partir da Figura 15, nota-se que apenas WB, PIQ e WW apresentaram bandas com modificações mais expressivas após a adsorção do corante Marrom Ácido 414. Assim, para o farelo de couro *wet-blue*, ilustrado na Figura 15(a), destacam-se as bandas em 1629 cm^{-1} , 1543 cm^{-1} e 1034 cm^{-1} , modificadas provavelmente pela interação com os grupamentos do corante identificados por bandas próximas a estes mesmos números de onda, representando as ligações de C=C, NH_2 e S=O, respectivamente. Para o farelo de pele piquelada, as principais bandas com modificações foram em 1629 cm^{-1} , 1532 cm^{-1} , 1078 cm^{-1} e 1030 cm^{-1} , provavelmente pela interação com os grupamentos do corante de C=C, NH_2 , C-O e S=O, respectivamente, identificados por bandas próximas a tais números de onda, conforme a Figura 15(c). Por fim, para o farelo pré-curtido *wet-white*, ilustrado na Figura 15(d) as principais modificações foram vistas nas bandas próximas a 1629 cm^{-1} , 1525 cm^{-1} , 1201 cm^{-1} (C-N-H) e 1030 cm^{-1} , possivelmente devido a interações com os grupamentos do corante de C=C, NH_2 , C-O e S=O, respectivamente, identificados em bandas próximas a estes mesmos números de onda (GUO et al., 2020; RÊGO, 2016; ORTIZ-MONSALVE, 2019; SHINDE; NAGAIYAN, 2019; CASTRO, 2013; PICCIN, 2013; KONIKKARAA; KENNEDYA; VIJAYA, 2016).

4.3.1.2 Cinética de adsorção do corante Marrom Ácido 414

A Figura 16 ilustra os dados experimentais e as curvas resultantes do ajuste dos mesmos aos modelos cinéticos de dois e três parâmetros pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich, para a adsorção do corante MA-414 utilizando como adsorvente o farelo de couro *wet-blue*.

Figura 16 - Dados experimentais e ajuste dos modelos cinéticos para adsorção do corante MA-414 em farelo de couro *wet-blue*.



Através da Figura 16 nota-se que há um aumento gradual da capacidade de adsorção do farelo de couro *wet-blue*, iniciando em $18,3 \text{ mg.g}^{-1}$ para um tempo de contato igual a 5 minutos, até $31,5 \text{ mg.g}^{-1}$ em 150 minutos, e finalmente atingindo seu máximo de $31,7 \text{ mg.g}^{-1}$ em 180 minutos. Os parâmetros cinéticos de cada um dos modelos bem como seus coeficientes de determinação e os erros médios relativos em percentual estão apresentados na Tabela 6.

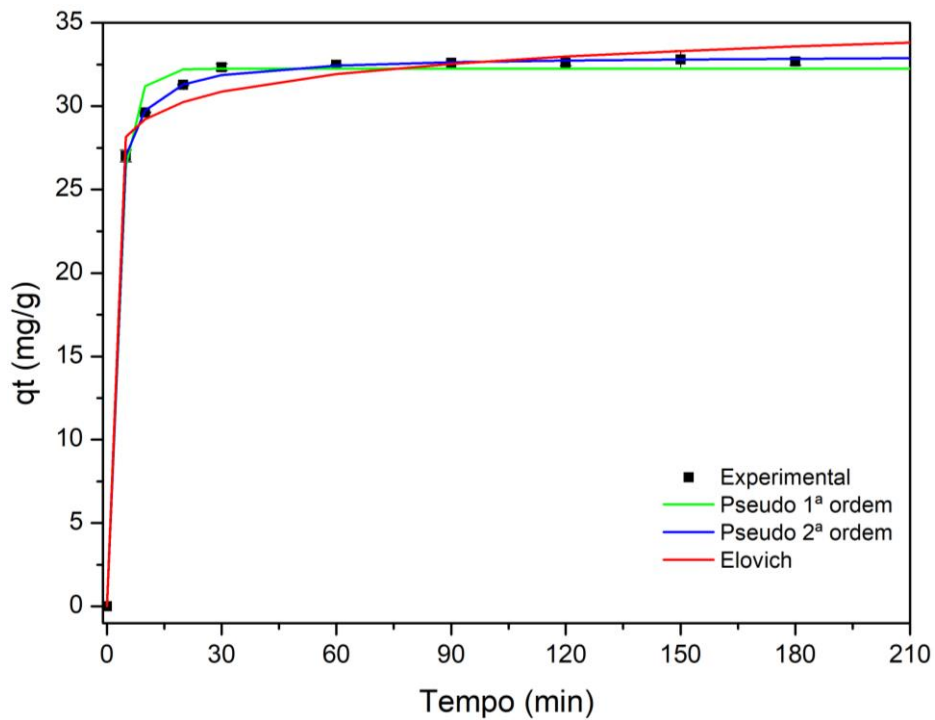
Tabela 6 - Parâmetros cinéticos para adsorção do corante MA-414 em farelo de couro *wet-blue*.

Modelo cinético	Parâmetro			
Pseudo-primeira ordem	q_1	k_1	R^2	E(%)
	28,36	0,147	0,738	9,59
Pseudo-segunda ordem	q_2	k_2	R^2	E(%)
	30,37	0,007	0,900	5,70
Elovich	α	β	R^2	E(%)
	98,46	0,27	0,989	2,47

Os dados da Tabela 6 evidenciam que os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem não forneceram ajustes adequados aos dados experimentais da adsorção do corante MA-414, tendo coeficientes de determinação $R^2 < 0,97$. O modelo cinético que apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais foi o modelo de Elovich, que descreve a adsorção associando com a heterogeneidade dos sítios ativos presentes na superfície do adsorvente. Os valores de capacidade de adsorção q_t fornecidos pelo modelo encontraram-se próximos aos obtidos experimentalmente, sendo que a capacidade de adsorção máxima teórica, dada pelo modelo de Elovich foi igual a $31,3 \text{ mg.g}^{-1}$. Este modelo apresentou o melhor coeficiente de determinação, sendo $R^2 = 0,989$, com o menor erro médio relativo (2,47%), indicando que o modelo consegue aproximar-se de forma plausível à cinética real do corante MA-414. Além disso, os valores da taxa inicial de adsorção α maiores do que a constante de Elovich β , referente à dessorção, indicam a viabilidade do processo de adsorção (KHAN et al., 2015). A adequação do modelo de Elovich também foi descrita por Piccin (2013) na adsorção de corantes aniônicos com complexos metálicos utilizando farelo de couro *wet-blue* em sua forma natural como adsorvente.

A Figura 17 ilustra os dados experimentais e os modelos cinéticos ajustados para a adsorção do corante MA-414 utilizando farelo de pele piquelada como adsorvente. Nota-se que os valores de capacidade de adsorção q_t iniciam em 27 mg.g^{-1} em 5 minutos e atingem $32,2 \text{ mg.g}^{-1}$ em 30 minutos, seguidos de uma estabilização nos tempos de contato posteriores, o que indica uma cinética rápida e que o equilíbrio é logo atingido no caso desse adsorvente, para o respectivo corante. A capacidade de adsorção máxima encontrada experimentalmente foi igual a $32,7 \text{ mg.g}^{-1}$.

Figura 17 - Dados experimentais e ajuste dos modelos cinéticos para adsorção do corante MA-414 em farelo de pele piquelada.



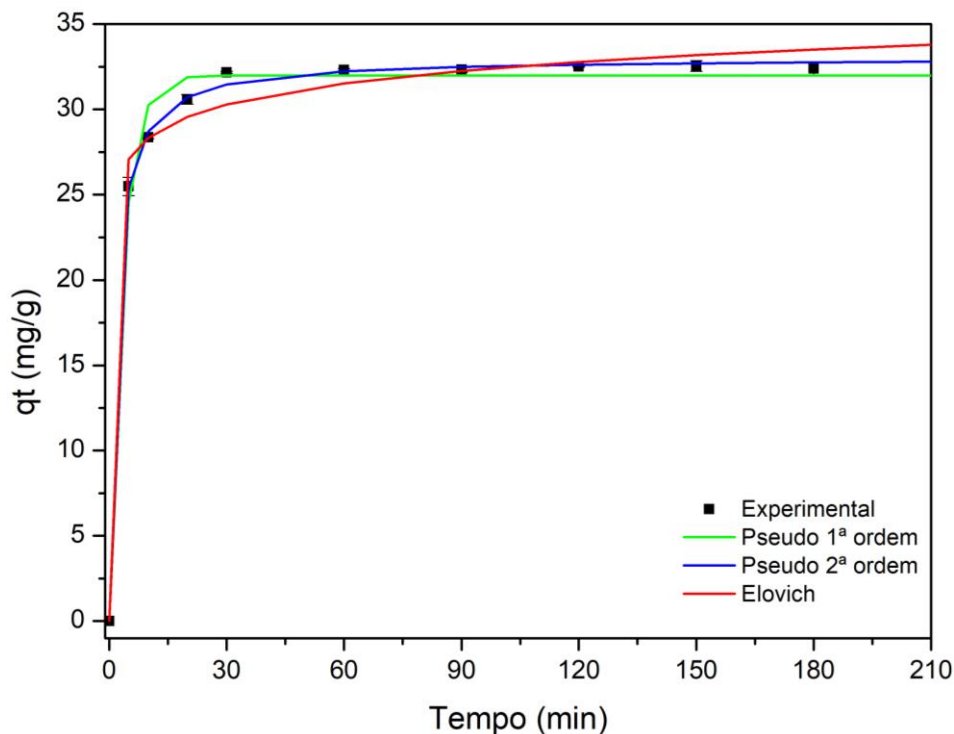
A Tabela 7 compila os parâmetros cinéticos obtidos para a adsorção do corante MA-414 em farelo de pele piquelada. Assim, os dados da Tabela 7 demonstram que os três modelos cinéticos apresentaram baixos erros médios relativos. No entanto o modelo que apresentou o coeficiente de determinação mais próximo de 1 foi o modelo de pseudo-segunda ordem com $R^2=0,997$. Também, a capacidade de adsorção teórica do modelo de pseudo-segunda ordem foi mais próxima do valor experimental, fornecendo o menor erro médio relativo dos três modelos (0,34%), efetivando-se assim como o modelo que forneceu o melhor ajuste aos dados experimentais, podendo predizê-los de forma satisfatória. Estudos de Tang et al. (2021) também demonstraram um melhor ajuste do modelo cinético de pseudo-segunda ordem para adsorção do corante Laranja Ácido 2 utilizando carvão ativado de farelo de pele piquelada.

Tabela 7 - Parâmetros cinéticos para adsorção do corante MA-414 em farelo de pele piquelada.

Modelo cinético	Parâmetro			
Pseudo-primeira ordem	q_1	k_1	R^2	E(%)
	32,25	0,342	0,948	1,84
Pseudo-segunda ordem	q_2	k_2	R^2	E(%)
	33,04	0,027	0,997	0,34
Elovich	α	β	R^2	E(%)
	35971127,14	0,660	0,962	2,31

Quanto à cinética da adsorção do corante MA-414 utilizando o farelo pré-curtido *wet-white*, observou-se um comportamento bastante similar ao da cinética utilizando o farelo de pele piquelada, como pode ser visualizado na Figura 18.

Figura 18 - Dados experimentais e ajuste dos modelos cinéticos para adsorção do corante MA-414 em farelo pré-curtido *wet-white*.



A cinética rápida com tendência a estabilização após 30 minutos de ensaio também foi verificada para o corante MA-414 com este adsorvente (WW). Para o tempo de contato de 5

minutos, a capacidade de adsorção q_t experimental foi igual a $25,5 \text{ mg.g}^{-1}$, alcançando $32,1 \text{ mg.g}^{-1}$ em 30 minutos até atingir seu máximo de $32,5 \text{ mg.g}^{-1}$ em 180 minutos.

A Tabela 8 compila os parâmetros cinéticos dos modelos ajustados aos dados experimentais para a cinética do corante MA-414 em farelo pré-curtido *wet-white*. Nota-se que os três modelos forneceram ajustes com baixos erros médios relativos ($E(\%) < 2,75$). No entanto, o modelo de pseudo-segunda ordem ainda se sobressaiu perante os demais testados, visto que apresentou coeficiente de determinação $R^2=0,994$, capacidade de adsorção teórica mais próxima ao valor experimental e erro médio relativo igual a 0,78%.

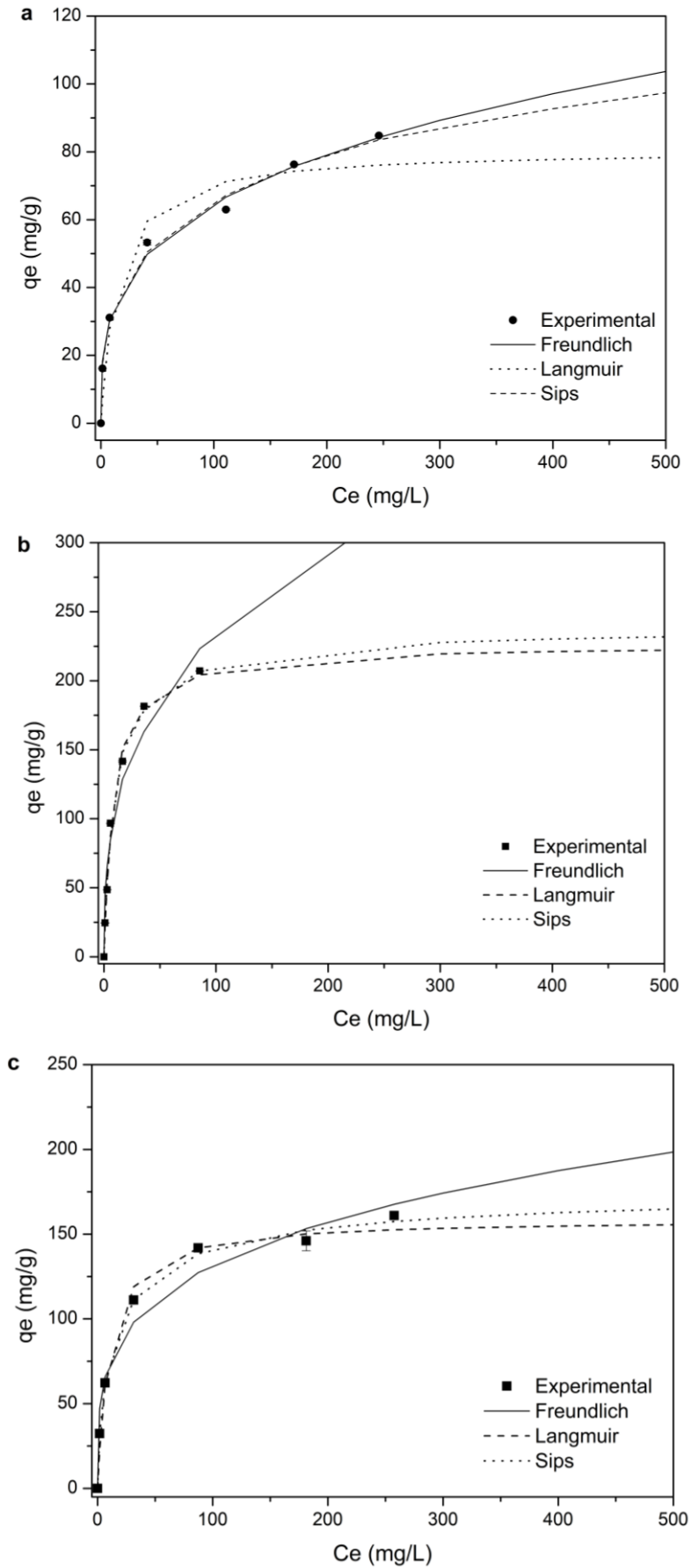
Tabela 8 - Parâmetros cinéticos para adsorção do corante MA-414 em farelo pré-curtido *wet-white*.

Modelo cinético	Parâmetro			
Pseudo-primeira ordem	q_1	k_1	R^2	$E(\%)$
	31,98	0,291	0,947	2,42
Pseudo-segunda ordem	q_2	k_2	R^2	$E(\%)$
	33,03	0,020	0,994	0,78
Elovich	α	β	R^2	$E(\%)$
	1284310,47	0,557	0,929	2,72

4.3.1.3 Isotermas de adsorção do corante Marrom Ácido 414

A Figura 19 ilustra as curvas referentes às isotermas de adsorção do corante MA-414 utilizando os diferentes farelos de rebaixamento como adsorvente. Estão ilustrados os dados experimentais e os ajustes aos modelos de isotermas a dois parâmetros de Langmuir e Freundlich, e o modelo de isoterma de Sips a três parâmetros.

Figura 19 - Isotermas de adsorção para MA-414 em (a) WB, (b) PIQ e (c) WW.



Através da Figura 19(a), que ilustra a adsorção utilizando farelo de couro *wet-blue*, nota-se que para os primeiros pontos experimentais, há uma boa concordância entre os três modelos de isotermas testados, havendo maiores divergências nos pontos experimentais das maiores concentrações iniciais de corante. Esta diferença entre os perfis pode estar associada ao fato de o farelo de couro *wet-blue* apresentar maior quantidade de produtos químicos, que recebe ao longo do processamento do couro, e que pode interferir no comportamento da adsorção do corante. A capacidade de adsorção no equilíbrio q_e para este corante com WB obtida experimentalmente foi igual a $84,8 \text{ mg.g}^{-1}$, abaixo do demonstrado na literatura para corantes ácidos complexados com ferro (ZENGIN et al., 2012), porém quase o dobro do reportado por Arcibaz-Orozco et al. (2019) que utilizaram compósitos híbridos de carbono e cromo preparados a partir de farelo de couro *wet-blue* na remoção do corante aniônico Preto Ácido 210. Ainda, tal perfil de curva pode ser encontrado de forma similar para adsorção do corante Vermelho Ácido 357 em farelo de couro *wet-blue* nos trabalhos de Piccin (2013).

Curvas de isotermas mais similares entre si são ilustradas na Figura 19(b) e Figura 19(c), que representam a adsorção do corante MA-414 em farelo de pele piquelada e farelo pré-curtido *wet-white*, respectivamente. Para o primeiro caso, a capacidade de adsorção no equilíbrio q_e obtida experimentalmente foi igual a $207,1 \text{ mg.g}^{-1}$, valor próximo ao reportado por Tang et al. (2021) para adsorção do corante aniônico Laranja Ácido 2 utilizando carvão ativado de farelo de pele piquelada; para WW obteve-se q_e igual a $161,0 \text{ mg.g}^{-1}$. Tais valores mostraram-se superiores às capacidades de adsorção obtidas utilizando WB como adsorvente, o que novamente pode estar associado à influência da presença do agente curtente que utiliza e assim, inviabiliza alguns grupos funcionais do farelo de conseguirem ligar-se às moléculas de corante. De forma geral, a capacidade de adsorção no equilíbrio para a adsorção do corante MA-414, considerando os três farelos de rebaixamento testados, é superior a algumas obtidas em outros estudos com corantes utilizando materiais adsorventes que não resíduos de baixo custo, como nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$ e grafeno com MgO (REDDY et al., 2018; SALEM et al., 2016).

A Tabela 9 compila os parâmetros das isotermas de adsorção para o corante MA-414 utilizando WB, PIQ e WW como adsorventes.

Tabela 9 - Parâmetros das isotermas de adsorção para MA-414 nos farelos testados.

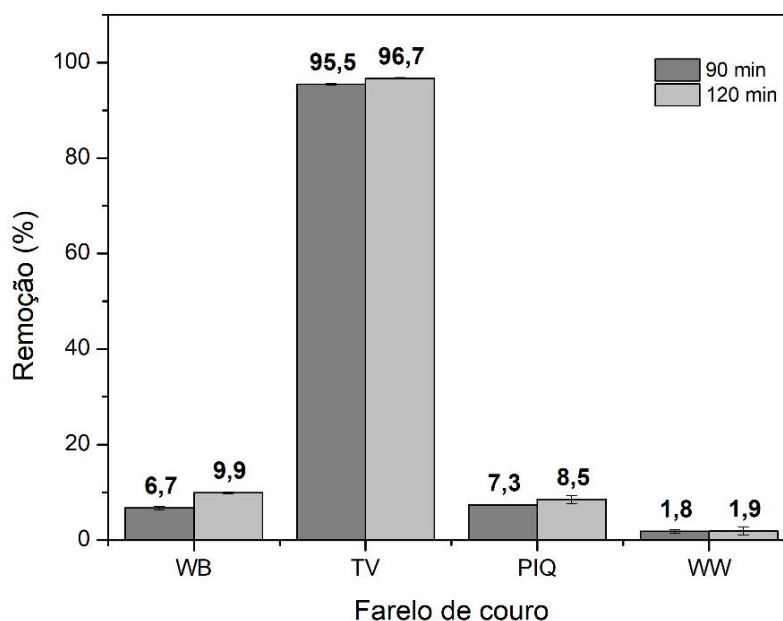
Farelo de rebaixamento			
	WB	PIQ	WW
Freundlich			
k_n	16,79	45,29	40,82
N	3,41	2,78	3,92
R^2	0,994	0,958	0,969
E(%)	4,88	25,81	13,74
Langmuir			
q_{max}	80,54	226,17	158,77
k_L	0,069	0,109	0,096
R^2	0,952	0,994	0,989
E(%)	17,54	6,59	7,68
Sips			
q_m	202,62	239,17	178,82
k_S	0,078	0,119	0,144
γ	0,394	0,896	0,709
R^2	0,995	0,995	0,997
E(%)	3,54	4,89	2,20

Analisando os dados da Tabela 9, nota-se que para a adsorção do corante MA-414 o modelo da isoterma de Sips, que surge como uma correção dos modelos de Freundlich e Langmuir, foi o que melhor ajustou-se aos dados experimentais em questão, independentemente do tipo de farelo de rebaixamento utilizado como material adsorvente. Para este modelo de isoterma a três parâmetros, todos os coeficientes de determinação obtidos foram $R^2 > 0,99$ e os erros médios relativos do modelo foram baixos e inferiores a 5,0% em todos os casos, o que indica uma boa predição do modelo de isoterma de Sips frente aos dados experimentais. Este resultado infere que o processo de adsorção do corante MA-414 à superfície do farelo de couro *wet-blue* acontece por quimissorção em multicamada.

4.3.2 Adsorção do corante catiônico Vermelho Básico 2 (Safranina)

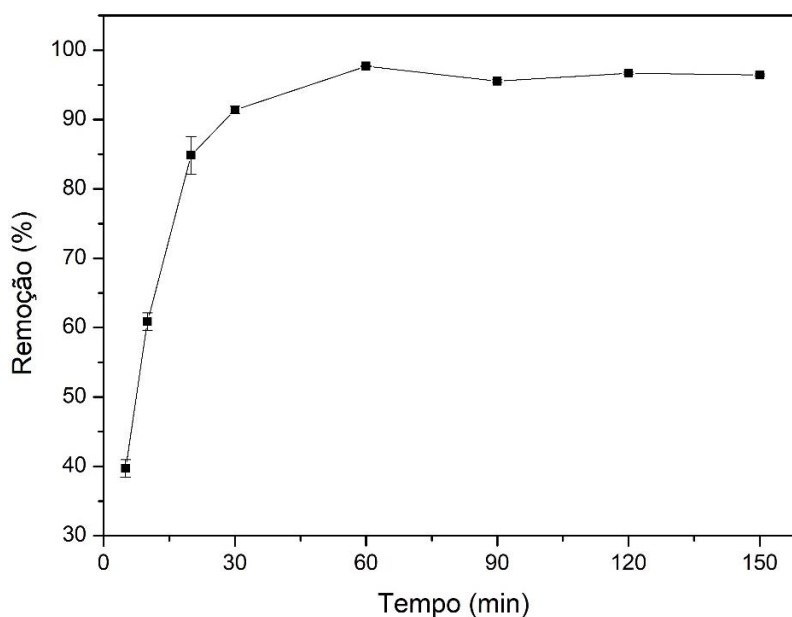
O comportamento dos farelos de rebaixamento na presença de substâncias de caráter catiônico foi investigado através da adsorção utilizando o corante catiônico VB-2, ou Safranina. Para isso, inicialmente efetuaram-se testes preliminares com os quatro farelos de rebaixamento utilizados neste trabalho. Assim, utilizou-se 30 mg do farelo a ser testado, avaliando nos tempos de contato de 90 e 120 minutos. Os resultados estão ilustrados na Figura 20. Nota-se que as amostras de WB, PIQ e WW tiveram percentuais de remoção extremamente baixos (inferiores a 10%) independentemente do aumento do tempo de contato, o que permite concluir que mesmo para tempos de ensaios mais longos, não seriam obtidas melhores respostas de remoção, nas condições dos ensaios. O comportamento similar desses três tipos de farelo de rebaixamento está atrelado aos seus pontos de carga zero, também bastante semelhantes, e que os caracterizaram como adsorventes de carga de superfície positiva, o que desfavorece sua interação com o corante de mesmo caráter. Por outro lado, TV alcançou percentuais de remoção consideráveis, sendo iguais a 95,5% em 90 minutos e 96,7% em 120 minutos de ensaio. Esses resultados confirmam a tendência anterior apresentada pelo ponto de carga zero, de que TV é mais propenso à adsorção de corantes catiônicos. Isto pode ser explicado pela estrutura fenólica dos taninos vegetais, que é responsável pela natureza aniônica destes, conferindo-lhes uma grande afinidade com substâncias catiônicas.

Figura 20 - Remoção do corante VB-2 nos testes preliminares de adsorção.



Considerando os resultados ilustrados na Figura 20, decidiu-se prosseguir os testes apenas com o farelo de couro curtido com tanino vegetal, TV, uma vez que para WB, PIQ e WW, os testes preliminares indicaram que não há uma remoção considerável de corante catiônico, mesmo após duas horas de ensaio. Assim, continuou-se a variação do tempo de contato apenas para TV, onde os resultados estão expressos na Figura 21.

Figura 21 - Remoção do corante VB-2 utilizando TV como adsorvente em diferentes tempos de contato.



A análise da Figura 21 demonstra uma maior elevação do percentual de remoção nos tempos de contato iniciais, ou seja, até 30 minutos, com uma tendência à estabilização após este período. Assim, em 5 minutos obteve-se uma remoção de aproximadamente 40% aumentando para aproximadamente 91% em 30 minutos, e finalmente atingindo seu máximo de 96,4% em 150 minutos de ensaio. As remoções de VB-2 alcançadas com TV podem ser consideradas efetivas frente a outros estudos que também utilizaram resíduo como material adsorvente para este corante. Chowdhury et al. (2010) utilizaram casca de arroz tratada com NaOH e para um tempo de contato de 120 min, 30°C e concentração inicial de corante de 50 mg.L⁻¹, os autores alcançaram em torno de 95% de remoção, obtendo remoção máxima de 97,14% apenas em 50°C, temperatura superior a deste estudo, porém para concentração inicial de corante de 20 mg.L⁻¹.

A Tabela 10 compila os resultados da análise estatística (ANOVA) a fator único dos dados experimentais, demonstrando que não há diferenças significativas, a 5% de significância, para os tempos de contato a partir de 120 minutos, uma vez a $p\text{-valor} > 0,05$ e $F_{\text{calculado}} < F_{\text{crítico}}$.

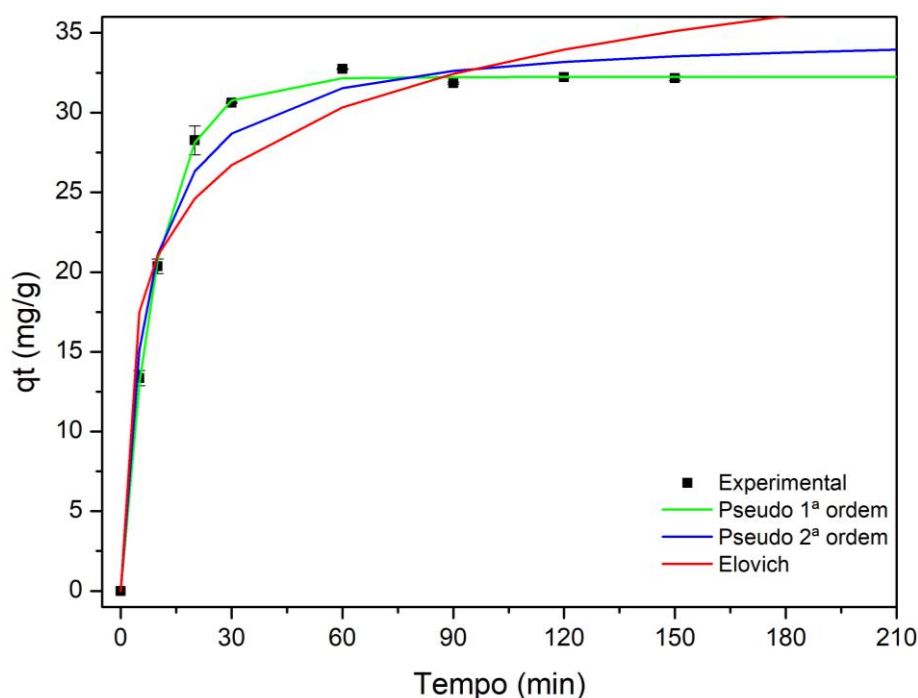
Tabela 10 - ANOVA dos resultados da adsorção de VB-2 em TV para variação do tempo.

Farelo de couro	Grupo	F _{calculado}	p-valor	F _{crítico}
TV	120 min	2,39	0,261	18,512
	150 min			

4.3.2.1 Cinética de adsorção do corante Vermelho Básico 2 (Safranina)

O ajuste de modelos cinéticos aos dados experimentais também foi realizado para a adsorção do corante VB-2 em farelo de couro curtido com tanino vegetal, a partir dos mesmos modelos a dois parâmetros que foram previamente utilizados para o corante aniônico MA-414. As curvas dos modelos estão ilustradas na Figura 22. Através da análise da Figura 22 infere-se um aumento gradual da capacidade de adsorção no tempo q_t para os primeiros tempos de ensaio e que a partir de 60 minutos não há um aumento consideravelmente expressivo da variável. A máxima capacidade de adsorção q_t obtida experimentalmente foi de $32,2 \text{ mg.g}^{-1}$.

Figura 22 - Dados experimentais e ajuste dos modelos cinéticos para adsorção do corante MA-414 em farelo de couro curtido com tanino vegetal.



A Tabela 11 compila os parâmetros cinéticos obtidos para os três modelos ajustados aos dados experimentais da adsorção do corante catiônico VB-2.

Tabela 11 - Parâmetros cinéticos para adsorção do corante VB-2 em farelo de couro curtido com tanino vegetal.

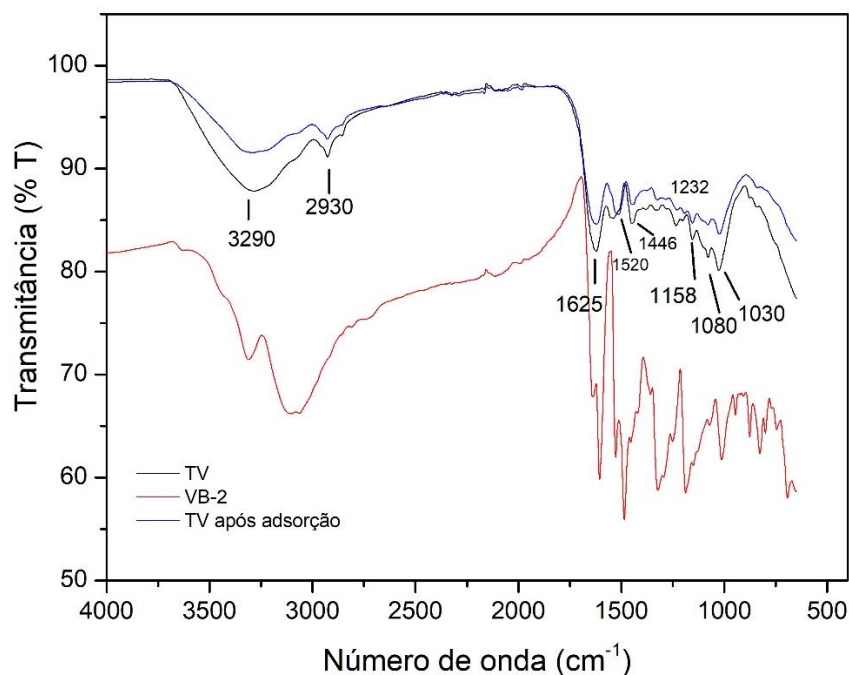
Modelo cinético	Parâmetro			
Pseudo-primeira ordem	q_1	k_1	R^2	E(%)
	32,23	0,103	0,999	1,08
Pseudo-segunda ordem	q_2	k_2	R^2	E(%)
	35,00	0,004	0,984	5,38
Elovich	α	β	R^2	E(%)
	28,71	0,191	0,938	10,47

Assim, nota-se que tanto o modelo de pseudo-primeira ordem como o de pseudo-segunda ordem apresentaram bons coeficientes de determinação ($R^2 > 0,98$) e baixos erros médios relativos sendo menores que 6,0%. Ainda, o modelo de pseudo-primeira ordem mostrou-se superior aos demais com a capacidade de adsorção teórica mais próxima do valor experimental e o coeficiente de determinação mais próximo de 1 ($R^2 = 0,999$), concluindo que consegue aproximar-se da cinética real desta adsorção. O modelo de Elovich apresentou o menor coeficiente de correlação e o maior erro médio relativo, levando a inferir que este modelo não seja adequado para prever os dados experimentais.

4.3.2.2 Caracterização após adsorção para o corante Vermelho Básico 2

O espectro de FTIR do corante VB-2 e de TV está representado na Figura 23, referentes às amostras antes e após os ensaios de adsorção, evidenciando as principais bandas tanto com modificações e as relativas aos grupos funcionais que caracterizam o material. Optou-se por realizar esta caracterização apenas para TV uma vez que os percentuais de remoção para os outros farelos de rebaixamento foram extremamente baixos.

Figura 23 - Espectro FTIR para TV antes e após adsorção e do corante VB-2.



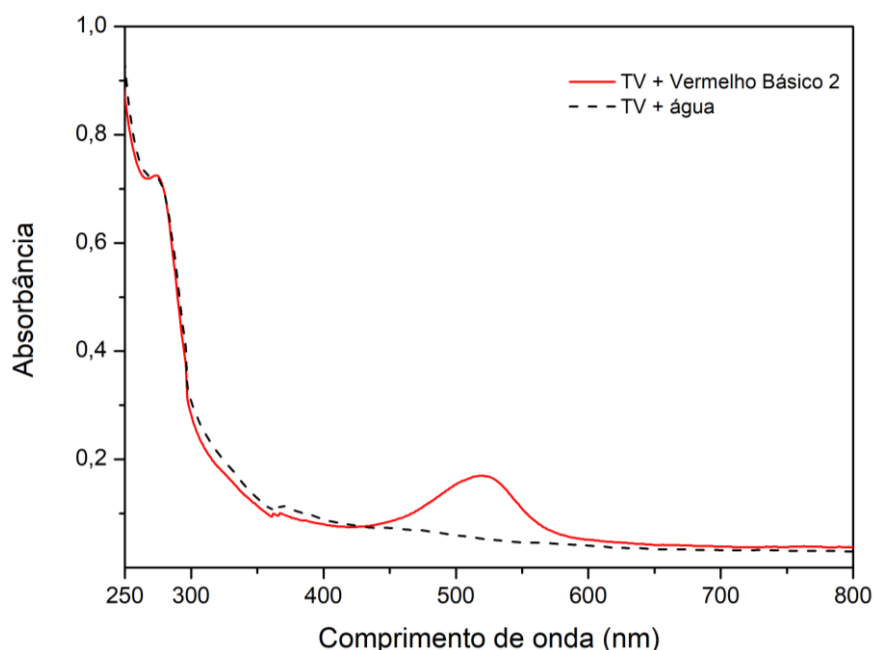
Analisando a Figura 23, inferiu-se que o comportamento do espectro FTIR para o farelo de couro curtido com tanino vegetal deu-se conforme o reportado na literatura para taninos vegetais, com as bandas características desse tipo de material, presentes em regiões próximas a $1615-1606\text{ cm}^{-1}$, $1518-1507\text{ cm}^{-1}$, $1452-1446\text{ cm}^{-1}$, $1043-1030\text{ cm}^{-1}$. Além disso, apresentou bandas características de taninos vegetais condensáveis, como por exemplo próximas às regiões de $1162-1155\text{ cm}^{-1}$, $1116-1110\text{ cm}^{-1}$. As bandas em 1625 cm^{-1} e 1446 cm^{-1} , para o tanino de acácia, correspondem ao estiramento das ligações C=C dos anéis aromáticos. A banda próxima a região de 1520 cm^{-1} representa as ligações C=C; em 1158 cm^{-1} e 1080 cm^{-1} pode-se atribuir a diferentes ligações de grupos C-O-C. As bandas em $1232-1196\text{ cm}^{-1}$ e $1043-1030\text{ cm}^{-1}$ correspondem a estiramento das ligações C-O (FALCÃO; ARAÚJO, 2014). Quanto ao corante VB-2, através da Figura 23 ressaltam-se as bandas nas regiões de 1745 cm^{-1} e 1508 cm^{-1} , 1444 cm^{-1} e 1335 cm^{-1} , atribuídas a $-\text{NH}_2$ e ao anel de pirazina (N-aromático), respectivamente (ZHENG et al., 2018). A banda em 1580 cm^{-1} pode ser atribuída a vibração -NH de seu grupamento $-\text{NH}_2$ (MANDAL; RAY, 2016). A banda próxima a 3308 cm^{-1} também pode ser atribuída a -NH. Assim, estes grupamentos podem estar relacionados com o deslocamento observado nas bandas do farelo de couro curtido com tanino vegetal, indicando a interação entre o corante e o material adsorvente.

Conforme prévia análise da Figura 21, que ilustra os percentuais de remoção em diferentes tempos de contato, notou-se que após 60 minutos houve uma pequena diminuição

entre os percentuais de remoção. Com isso, efetuou-se o espectro de varredura completo da amostra com corante residual no maior tempo de contato analisado (150 minutos) para verificar possíveis interferentes no meio. Para esta análise utilizou-se um espectrofotômetro UV/VIS (PG Instruments Ltd, T80+), efetuando a leitura entre o intervalo de 200 a 800 nm de comprimento de onda. Para efeitos de comparação, utilizou-se também uma amostra submetida às mesmas condições dos ensaios de adsorção, porém contendo apenas o TV imerso em água destilada. Os espectros de varredura das amostras estão ilustrados na Figura 24.

Através da análise das curvas ilustradas na Figura 24, nota-se que tanto na amostra resultante da adsorção do corante VB-2 em TV quanto na amostra de comparação utilizando apenas TV em água destilada, há um pico em aproximadamente 278 nm, ao invés de apenas uma linha reta como deveria ocorrer. Conforme estudos de Benvenuti (2015), picos nessa região são característicos de tanino vegetal. Assim, este resultado leva a inferir que há liberação do tanino utilizado como curtente no farelo de couro para o meio, ou seja, ao passo que o farelo de couro está adsorvendo o corante VB-2, há a dessorção do tanino vegetal ligado à sua estrutura de colágeno para o meio reacional. Isso pode estar acontecendo devido ao conteúdo de taninos ser extremamente superior a qualquer outro curtente utilizado (até 30%) e sua ligação com o colágeno não ser tão fortemente estabelecida e de difícil ruptura como no caso do cromo, por exemplo (COVINGTON, 2009).

Figura 24 - Espectros de varredura das amostras da adsorção de VB-2 em TV e da amostra de TV apenas em água, no tempo de 150 minutos.



Apesar de essa liberação não interferir na leitura do conteúdo residual de corante, pode haver alguma interferência nos resultados obtidos de remoção e capacidade de adsorção, ao passo que há dois contaminantes (corante e tanino) no meio líquido que podem estar disputando os sítios ativos do material adsorvente. Embora esta análise não seja demonstrada em outros trabalhos que também utilizam farelo de couro curtido com tanino vegetal como adsorvente para corantes (PICCIN, 2013; ZENGIN et al., 2012), ressalta-se a importância dessa investigação, pois apesar de ser um adsorvente com percentuais de remoção consideráveis e plausível de aplicação, o farelo de couro curtido com tanino vegetal acaba contaminando o meio líquido com a liberação de seu agente curtente, mesmo que em baixas temperaturas, sendo 30°C neste caso. Devido a esta contaminação secundária do meio, decidiu-se não prosseguir com os demais testes para este farelo de couro.

Assim, deve-se verificar a ocorrência desse fenômeno de liberação em experimentos que utilizem o farelo de couro curtido com tanino vegetal, uma vez que a presença de taninos vegetais em meio líquido pode aumentar a toxicidade do efluente, prejudicando inclusive as etapas de tratamento biológico devido à característica antimicrobiana desses taninos (KALYANARAMAN et al., 2015). Por fim, o pico na região de 530 nm é referente ao corante residual que não foi adsorvido por TV.

Em termos de processo, o uso de farelo de couro curtido com tanino vegetal como adsorvente deve considerar o tipo de corante a ser removido bem como o tanino vegetal presente no farelo. Deve-se contrapor a toxicidade do tanino liberado frente a toxicidade do corante que se quer remover. Ainda assim, frente ao adsorvente mais comumente utilizado, carvão ativado, o farelo representa uma alternativa de menor custo econômico, uma vez que é um resíduo inerente ao processo e está disponível em grande quantidade nos curtumes que produzem o couro atado.

Capítulo 5

5. CONCLUSÃO

Este trabalho possibilitou a utilização de diferentes farelos de rebaixamento como materiais adsorventes de baixo custo para corantes em soluções aquosas. Nos estudos experimentais com os farelos, a caracterização dos mesmos evidenciou sólidos de baixa área superficial e porosidade, com pH_{pcz} iguais a 4,0, 3,9 e 4,1 para WB, PIQ e WW, respectivamente, tornando-os propícios para adsorção de substâncias aniônicas, sem modificação do pH natural. Para TV, o pH_{pcz} foi igual a 6,0, indicando que este resíduo seja mais propício para adsorção de substâncias catiônicas. As análises de DSC evidenciaram temperaturas de retração diferentes para cada farelo de rebaixamento, correspondendo com a presença e natureza do agente curtente. Dessa forma, as temperaturas de retração foram 110°C, 70°C, 37°C e 68°C para WB, TV, PIQ e WW, respectivamente.

Os ensaios de adsorção para o corante MA-414 demonstraram que os farelos com ausência de curtente ou apenas pré-curtido (PIQ e WW) obtiveram melhores desempenhos em termos de percentuais de remoção (próximos a 98%) e capacidades de adsorção, em um tempo de contato de 60 minutos, massa de adsorvente de 40 e 30 mg, respectivamente, e concentração inicial de corante igual a 50 mg.L⁻¹. Assim, o uso do farelo pré-curtido *wet-white* pode ser encorajado, visto que representa um resíduo de periculosidade superior ao de pele piquelada por conter tanino sintético em sua composição. Para concentrações iniciais de corante superiores, o farelo de pele piquelada apresentou um melhor comportamento. Os dados cinéticos da adsorção deste corante evidenciaram cinéticas relativamente rápidas e com melhor adequação aos modelos de pseudo-segunda ordem (PIQ e WW) e Elovich (WB). As isotermas de adsorção demonstraram que os dados experimentais podem ser preditos pelo modelo de

isoterma de Sips e que as capacidades de adsorção no equilíbrio são inclusive superiores a outros adsorventes reportados na literatura.

Os ensaios de adsorção com o corante VB-2 mostraram que apenas TV teve remoção expressiva (próxima a 97%), nas condições estudadas. O tempo de contato de 120 minutos com 30 mg de farelo possibilita a obtenção deste resultado. Para este corante, o modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. No entanto, análises espectrofotométricas demonstraram que houve liberação para o meio reacional do tanino vegetal utilizado como curtente no farelo de couro, o que embora ainda proporcione plausível remoção de corante, culmina em contaminação indesejada do meio pela toxicidade dos taninos vegetais.

Por fim, os resultados evidenciam a importância do conhecimento do ponto de carga zero de materiais sólidos para aplicação em adsorção, a fim de aproveitar suas interações naturais com os adsorvatos e aplicá-los corretamente. Neste sentido, altos percentuais de remoção podem ser alcançados sem modificação do pH do meio ou da superfície do material adsorvente, contribuindo para simplificar a execução do processo de adsorção.

Embora o destino dos resíduos de farelo de rebaixamento com corante adsorvido permaneça em discussão na literatura, a adsorção com esse resíduo possibilita uma alternativa de baixo custo e de simples aplicação para os próprios curtumes em seus tratamentos de efluentes, de forma a tirar o máximo de vantagem do seu próprio resíduo ao invés de apenas descartá-lo.

Como sugestões para trabalhos futuros propõe-se:

- a) Aplicação do resíduo da adsorção (farelo+corante) em material compósito;
- b) A adsorção de corantes com os farelos pré-curtido e sem curtimento em efluente simulado ou real;
- c) A adsorção de outros contaminantes com os farelos pré-curtido e sem curtimento;
- d) Investigação da liberação de tanino no meio líquido em diferentes condições de pH e temperatura.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: Resíduos Sólidos - Classificação. 2004

ABQTIC. Associação Brasileira dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro. **Guia Brasileiro do Couro**. 2020.

AÇIKEL, S. M. et al. Removal of acid black 210 dye from leather dyeing effluent using spherical particles of P (HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) hydrogel membrane. **Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists**, v. 101, p. 135–142, 2017.

ADAM, O. E. A. Removal of Resorcinol from Aqueous Solution by Activated Carbon: Isotherms, Thermodynamics and Kinetics. **American Chemical Science Journal**, v. 16, n. 1, p. 1-13, 2008.

AGUSTINI, C. B. et al. Mass reduction of tannery solid wastes by biodegradation. **Journal-Society of Leather Technologists and Chemists**, v. 100, n. 5, p. 271-274, 2016.

AGUSTINI, C. B. et al. Evaluating co-substrates to supplement biogas production from tannery solid waste treatment – cattle hair, microalgae biomass, and silicone. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, 2018. DOI: 10.1002/bbb.

AGUSTINI, C. B. et al. Biogas production for anaerobic co-digestion of tannery solid wastes under presence and absence of the tanning agent. **Resources, Conservation & Recycling**, v. 130, p. 51-59, 2018.

ALABDRABA, W. M. S.; ALBAYATI, M. B. A. Biodegradation of Azo Dyes—A Review. **International Journal of Environmental Engineering and Natural Resources**, v. 1, n. 4, p. 179-189, 2014.

AL-GHOUTI, M .A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, 2020.

ALVES, C. R. et al. Utilization of ashes obtained from leather shaving incineration as a source of chromium for the production of HC-FeCr alloy. **Minerals Engineering**, v. 29, p. 124-126, 2012.

ALI, S. J. et al. Novel approaches to the recovery of chromium from the chrome-containing wastewaters of the leather industry. **Green Chemistry**, v. 2, n. 6, p. 298-302, 2000.

ANANDKUMAR, J., MANDAL, B. Adsorption of chromium(VI) and Rhodamine B by surface modified tannery waste: Kinetic, mechanistic and thermodynamic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 2-3, p. 1088-1096, 2011.

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

ARCIBAR-OROZCO, J. A. et al. Hybrid carbon nanochromium composites prepared from chrome-tanned leather shavings for dye adsorption. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 230, p. 142-159, 2019.

ARDIZZONE, S., et al. Adsorption of Methylene Blue at Solid/Liquid and Water/Air Interfaces. **Colloids Surface**, v. 76, p. 149-157, 1993.

AUAD, P. Composição química de taninos vegetais, curtimento e propriedades nos couros. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

BABU, E. S. D. et al. Design of SMA using leather waste. **International Journal of Civil Engineering and Technology**, v. 8, n. 5, p. 832-841, 2017.

BARRA, J.; MARRUFO, L. Optimization of alkaline hydrolysis of chrome shavings to recover collagen hydrolysate and chromium hydroxide. **Leather and Footwear Journal**, v. 20, p. 15-28, 2020.

BASEGIO, T. *et al.* Production of materials with alumina and ashes from incineration of chromium tanned leather shavings: Environmental and technical aspects. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 2, Setembro de 2006, pg. 1156-1164.

BAYRAMOGLU, G. *et al.* Removal of metal complexed azo dyes from aqueous solution using tris(2-aminoethyl)amine ligand modified magnetic p(GMA-EGDMA) cationic resin: Adsorption, isotherm and kinetic studies. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 124, p. 85-97, 2017.

BEDADA, D. *et al.* Chromium removal from tannery wastewater through activated carbon produced from *Parthenium hysterophorus* weed. **Energy, Ecology and Environment**, v. 5, n. 3, p. 184–195, 2020.

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

BENVENUTI, J. *et al.* Influência do pré-curtimento da pele para curtimento vegetal. **Revista do Couro**, v. MAIO/JUNHO, p. 56-59, 2017.

BUFALO, G. *et al.* Selection of tanned-leatherwaste in recovering novel raw material for manufacturing rubber artifacts: towards a zero-waste condition. **Applied Sciences**, v. 10, 5374, 2020. doi:10.3390/app10155374

BULUT, Y.; AYDIN, H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. **Desalination**, v. 194, n. 1, pp. 259-267, 2006.

CAO, S. *et al.* *B. amyloliquefaciens* TCCC 11319, a new Cr(III)-tolerant bacterium for chromium-tanned leather shaving disposal. **RSC Advances**, v. 7, p. 11455–11461, 2017.

CAO, S. et al. Improving characteristics of biochar produced from collagen-containing solid wastes based on protease application in leather production. **Waste Management**, v. 105, p. 531-539, 2020.

CATALINA, M. A., et al. Application of gelatin extracted from chrome shavings for the glazed finishing of leather. **Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 105, n. 5, p. 138-144, 2010.

CASTILHOS, D. D. Alterações químicas e biológicas devidas à adição de resíduos de curtume e de cromo hexavalente no solo. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.

CASTRO, A. J. R. (Nano) Materiais à base de carbono e nitrogênio obtidos através da carbonização hidrotérmica de biomassa. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

CICB. O Brasil e o mercado mundial do couro. Brasília: LGE, 2007.

CICB. CENTRO DAS INDÚSTRIAS DE CURTUME DO BRASIL. Disponível em: <<http://www.cicb.org.br/cicb/sobre-couro>>.

CHAUDHARY, R.; PATI, A. Purification of protein hydrolyzate recovered from chrome tanned leather shaving waste. **Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 111, p. 10-16, 2016.

CHAUDHARY, R.; PATI, A. Poultry feed based on protein hydrolysate derived from chrome-tanned leather solid waste: creating value from waste. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, p. 8120-8124, 2016.

CHAUDHARY, R.; PATI, A. Adsorption isotherm and kinetics of tannic acid on to carbonized chrome tanned leather solid waste. **Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 112, p. 198-206, 2017.

CHINA, C. R. et al. Alternative tanning technologies and their suitability in curbing environmental pollution from the leather industry: A comprehensive review. **Chemosphere**, v. 254, 126804, 2020.

CHOWDHURY, S. et al. Removal of safranin from aqueous solutions by NaOH-treated rice husk: thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption. **Asia-Pacific Journal Of Chemical Engineering**, v. 7, p. 236–249, 2010.

CHUNJI, D. et al. Synthesis and evaluation of a novel shavings-Based cationic flocculant. **Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists**, v.102, n. 2, p. 81-87, 2018.

CLAVIJO, C.; OSMA, J. E. Functionalized leather: a novel and effective hazardous solid waste adsorbent for the removal of the diazo dye congo red from aqueous solution. **Water**, v. 11, p. 1906-1922, 2019.

COHEN, N. S. et al. Measurement of shrinkage behaviour in leather and parchment by dynamic mechanical thermal analysis. **Thermochimica Acta**, v. 365, n. 1–2, p. 111-117, 2000.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011 Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho.

CONSEMA - Conselho Estadual do Meio Ambiente. Resolução nº 355, de 2017. Dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul.

COONEY, D. O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Florida: CRC Press, 1999.

COVINGTON, A. D. Tanning chemistry: the science of leather. 1 ed. Reino Unido: Royal Society of Chemistry, 2009.

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

CUCOS, A. et al. Dynamic mechanical analysis (DMA) of new and historical parchments and leathers: Correlations with DSC and XRD. **Thermochimica Acta**, v. 516, p. 19–28, 2011.

DING, C. et al. Fabrication and characterization of regenerated leather using chrome shavings as raw materials. **Journal American Leather Chemists Association**, v. 112, n. 5, p. 145-152, 2017.

DIPSHIKHA, B.; RAMESH, C.D. Preferential adsorption of various anionic and cationic dyes from aqueous solution over ternary CuMgAl layered double hydroxide. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 525, p. 64-76, 2017.

DOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, Ö. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite. **Chemical Engineering Journal**, v. 124, p. 89-101, 2006.

EL-SAKHAWY, M. et al. Thermal and natural aging of bagasse paper sheets coated with gelatin. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, p. 1-9, 2018.

ELSAYED, H. M. et al. high bloom gelatin strength from white leather shavings. **Leather and Footwear Journal**, n. 18, p. 259-274, 2018.

ERDEM, M. Chromium recovery from chrome shaving generated in tanning process. **Journal of Hazardous Materials**, B129, p. 143–146, 2006.

FALCÃO, L.; ARAÚJO, M. E. M. Application of ATR–FTIR spectroscopy to the analysis of tannins in historic leathers: The case study of the upholstery from the 19th century Portuguese Royal Train. **Vibrational Spectroscopy**, v. 74, p. 98–103, 2014.

FANG, C. et al. Nitrogen-containing gaseous products of chrome-tanned leather shavings during pyrolysis and combustion. **Waste Management**, v. 78, 553-558, 2018.

FANG, C. et al. Pyrolysis characteristics and Cr speciation of chrome-tanned leather shavings: influence of pyrolysis temperature. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, 2018. DOI: 10.1080/15567036.2018.1520366

FHATIMA, N. N. et al. Wet-white leather processing: a new combination tanning system. **Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 100, p. 58-68, 2005.

FELA, K. *et al.* Present and prospective leather industry waste disposal. **Polish Journal of Chemical Technology**, v. 13, n. 3, Outubro de 2011, pg. 53–55.

FERREIRA, S. D. et al. Steam gasification of biochar derived from the pyrolysis of chrome-tanned leather shavings. **Chemical Engineering Technology**, v. 42, n. 11, 1–10, 2019.

FRINHANI, E. M. D. Estudos de aplicação de corantes naturais (norbixina, curcumina e clorofilina cúprica) para produção de papéis. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2003.

GARCIA, N. G. et al. Natural rubber/leather waste composite foam: A new eco-friendly material and recycling approach. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 11, 41636, 2015.

GARCÍA-GONZÁLEZ, A. et al. Development of standardized method for the quantification of azo dyes by UV-Vis in binary mixtures. **Analytical Biochemistry**, v. 608, 113897, 2020.

GEORGE, J. S. et al. Tanning facility wastewater treatment: Analysis of physical–chemical and reverse osmosis methods. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 969–976, 2015.

GIL, R. R. et al. VOCs removal by adsorption onto activated carbons from biocollagenic wastes of vegetable tanning. **Chemical Engineering Journal**, v. 245, p. 80-88, 2014.

GOMES, C. S, Otimização da operação de adsorção no tratamento de efluentes de tingimento do couro. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

GOMES, C. S. et al. Optimizing adsorption parameters intannery-dye-containing effluent treatmentwith leather shaving waste. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 99, p. 98-106, 2016.

GOMES, C. S. et al. The effect of various pre-treatment methods of chromium leather shavings in continuous biogas production. **Engineering in Life Sciences**, v. 20, p. 79-89, 2020.

GOMIDE, R. Operações Unitárias. São Paulo: Edição do autor, 1980.

GU, Y.-C., et al. Adsorption of anionic dyes on Fe(III)-loaded collagen fibre from aqueous solution. **International Journal of Environment and Pollution**, v. 34, n. 1-4, p. 111-121, 2008.

GUAN, Y. et al. Pyrolysis kinetics behavior of solid leather wastes. **Waste Management**, v. 100, p. 122–127, 2019.

GUO, G. et al. Azo dye decolorization by a halotolerant consortium under microaerophilic conditions. **Chemosphere**, v. 244, 2020.

GUTTERRES, M. Tendencias emergentes em la industria del cuero. *Boletín Técnico de la Asocación Química Espñola de la Industria de Couro* 57(1), 22-27, 2006.

GUTTERRES, M. A ciência rumo à tecnologia do couro. *Tríplice Acessoria e Soluções Ambientais*, Porto Alegre, 2008.

GUTTERRES, M.; OSÓRIO, T.S. Métodos Analíticos Especiais Aplicados ao Couro. XVI FLAQTIC Congress, Buenos Aires, 2004.

HANSEN, É. et al. Impact of post-tanning chemicals on the pollution load of tannery wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 269, 110787, 2020.

HAROUN, A. A. Evaluation of modified leather dyeing technique using black dyestuffs from the economical view. **Dyes and Pigments**, v. 67, p. 215-221, 2005.

HASSOUNE, J. et al. Removal of hydrolyzable and condensed tannins from aqueous solutions by electrocoagulation process. **Environmental Engineering**, v. 143, n. 6, 04017010, 2017.

HAYAT, K. et al. Laser induced photocatalytic degradation of hazardous dye (Safranin-O) using self synthesized nanocrystalline WO₃. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 1226–1233, 2011.

HEMALATHA, D. et al. Natural fibers reinforced chrome shaving composites for sound absorption applications. **Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 113, n. 11, 2018.

HU, Y. et al. Kinetics and mechanism of thermal degradation of aldehyde tanned leather. **Thermochimica Acta**, v. 691, 178717, 2020.

HUANG, X. et al. Superb adsorption capacity of biochar derived from leather shavings for Congo red. **RSC Advances**, n. 8, p. 29781-29788, 2018.

IBRAHIM, S. et al. Biodegradable, antimicrobial and antioxidant biofilm for active packaging based on extracted gelatin and lignocelluloses biowastes. **Journal of Polymers and the Environment**, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01893-7>

JIANG, H. *et al.* The status and developments of leather solid waste treatment: A mini-review. **Waste Management & Research**, v. 34, n. 5, Março de 2016, pg. 399–408.

KALYANARAMAN, et al. Studies on enhancing the biodegradation of tannins by ozonation and Fenton's oxidation process. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 25, pg. 329–337, 2015.

KANAGARAJ, J. *et al.* Solid wastes generation in the leather industry and its utilization for cleaner environment. **Journal of Scientific & Industrial Research**. v. 65, Julho de 2006, pg. 541–548.

KAMARAJ, C. *et al.* Experimental study on micro surfacing using chrome shaving impregnated with modified bitumen emulsion. **Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 75, p. 378-382, 2016.

KANTARLI, I. C; YANIK, J. Activated carbon from leather shaving wastes and its application in removal of toxic materials. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, p. 348-356, 2010.

KARTHIKEYAN, S. *et al.* In situ generation of hydroxyl radical by cobalt oxide supported porous carbon enhance removal of refractory organics in tannery dyeing wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 448, p. 163–174, 2015.

KESARWANI, P. *et al.* A review on leather processing. **International Journal of Applied Research**, v. 1, n. 9, p. 977-982, 2015.

KHAN, T. A. *et al.* Equilibrium uptake, isotherm and kinetic studies of Cd(II) adsorption onto iron oxide activated red mud from aqueous solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 202, p. 165-175, 2015.

KIERNAN, J. A. Classification and naming of dyes, stains and fluorochromes. **Biotechnic & Histochemistry**, v. 76, n. 5-6, p. 261-277, 2001.

KOCUREK, P. *et al.* Total control of chromium in tanneries – thermal decomposition of filtration cake from enzymatic hydrolysis of chrome shavings. **Waste Management & Research**, p. 1–6, 2016.

KOMULSKI, M. Isoelectric points and points of zero charge of metal (hydr)oxides: 50 years after Parks' review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 238, p. 1–61, 2016.

KONIKKARAA, N., KENNEDYA, L. J., VIJAYA, J. J . Preparation and characterization of hierarchical porous carbons derived from solid leather waste for supercapacitor applications. **Journal of Hazardous Materials**, n. 15, v. 318, p. 173-185, 2016.

KUMARI, P. et al. Production of glue from tannery effluent by physical, chemical and biological methods. **Research Journal of Pharmacy and Technology**, v. 9 n. 8, 2016.

LAKRAFLI, H. et al. Effect of thermal insulation using leather and carpentry wastes on thermal comfort and energy consumption in a residential building. **Energy Efficiency**, v. 10, p. 1189–1199, 2017.

LIMIN, J., et al. Adsorptive removal of As(V) from aqueous solution by Zr(IV)-loaded skin shavings. **Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 104, n. 9, p. 308-315, 2009.

LIU, W. et al. Kinetics and thermodynamics characteristics of cationic yellow X-GL adsorption on attapulgite/rice hull-based activated carbon nanocomposites. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 32, n. 3, p. 655-662, 2012.

LLADÓ, J. et al. Highly microporous activated carbons derived from biocollagenic wastes of the leather industry as adsorbents of aromatic organic pollutants in water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 2090–2100, 2017.

LOFRANO, G., et. Al. Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: A review. **Science of the Total Environment**, v. 461-461, p. 265-281, 2013.

MA, F. et al. Preparation of chrome-tanned leather shaving based hierarchical porous carbon and its capacitance properties. **RSC Advances**, v. 9, p. 18333–18343, 2019.

MA, Y. et al. Optimization of hot-pressing technique for genuine full-grain leather made of natural rubber latex. **Annales de Chimie- Science des Matériaux**, v. 43, n. 3, p. 165-172, 2019.

MAIA, M. A. Adsorção de ânions de soluções aquosas utilizando hidroxicarbonatos de Mg-Al, Zn-Al e Ca-Al. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.

MAHMOOD, S. et al. Biotreatment of simulated tannery wastewater containing Reactive Black 5, aniline and CrVI using a biochar packed bioreactor. **RSC Advances**, v. 5, 106272, 2015.

MANDAL, B.; RAY, S. K. Removal of safranine T and brilliant cresyl blue dyes from water by carboxy methyl cellulose incorporated acrylic hydrogels: Isotherms, kinetics and thermodynamic study. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 60, p. 313-327, 2016.

MANERA, C. et al. Activated carbon from leather shaving waste, part ii. effect of char demineralization and activation time on surface area and pore size distribution. **Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 111, p. 413-421, 2016.

MANERA, C. et al. Adsorption of leather dyes on activated carbon from leather shaving wastes: kinetics, equilibrium and thermodynamics studies, **Environmental Technology**, 2018. DOI: 10.1080/09593330.2018.1452984

MARSAL, A. et al. Adsorption isotherm, thermodynamic and kinetics studies of polyphenols onto tannery shavings. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, Fevereiro de 2012, pg. 21–29.

MELLA, B. Resíduo sólido de depilação como adsorvente de corantes para tingimento de couro. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

MELLA, B. et al. Preparation and characterization of activated carbon produced from tannery solid waste applied for tannery wastewater treatment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 7, 2019.

MELLA, B. et al. Treatment of leather dyeing wastewater with associated process of coagulation-flocculation/adsorption/ozonation. **Ozone: Science & Engineering**, v. 40, p. 133–140, 2018.

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

MOHAN, D.; PITTMAN JR., C. U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents- A critical review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 142, n. 1-2, p. 1-53, 2007.

MOHAN, D.; PITTMAN JR, C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 2, pg. 762–811, 2006.

MWONDU, J. et al. A survey of leather waste generation and disposal mode in selected counties in Kenya. **Journal of Sustainability, Environment and Peace**, v. 3, n. 1, p. 8-14, 2020.

NANDI, B. K., et al. Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 3-4, p. 583-590, 2009.

NASCIMENTO, R. F., et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NUSSBAUM, D. F.; PEDERZOLLI, A. O efeito dos sais de cromo de basicidade diferente. **Revista do Couro**, n. 154, p. 62-70, 2007.

OLIVEIRA, L.C.A., et al. Preparation of activated carbon from leather waste: A new material containing small particle of chromium oxide. **Material Letters**, v. 62, p. 3710-3712, 2008.

ONUKAK, I. E. et al. Production and characterization of biomass briquettes from tannery solid waste. **Recycling**, v. 2, n. 17, p. 1-17, 2017.

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

ORTIZ-MONSALVE, S. Micorremediação de efluentes de tingimento de couro usando cepas de fungos nativos. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, 2019.

ÖZGÜNAY, H. et al. Dyeing properties of simple acid and metal-complex dyestuffs on the leathers tanned with various tanning materials. **Journal of Textile and Apparel**, v. 4, p. 292, 2009.

PEI, Y. et al. Dissolution of collagen fibers from tannery solid wastes in 1-allyl-3-methylimidazolium chloride and modulation of regenerative morphology. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 2, 2018.

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

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

POLETTI, P. et al. Activated carbon from leather shaving waste. part i. pyrolysis and physical activation. **Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 111, p. 325-333, 2016.

POZZI, F. et al. Multi-technique characterization of dyes in ancient Kaitagb textiles from Caucasus. **Archaeological and Anthropological Sciences**, v. 4, p. 185–197, 2012.

PRIEBE, G. P. S.; GUTTERRES, M. Special review: anaerobic digestion of leather industry wastes – an alternate source of energy. **Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 112, p. 59-71, 2017.

PROIETTI, N. et al. ^{13}C solid-state NMR complemented by ATR-FTIR and micro-DSC to study modern collagen-based material and historical leather. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 58, n. 9, p. 840-859, 2020.

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

RAO, J. R. *et al.* Green route for the utilization of chrome shavings (chromium-containing solid waste) in tanning industry. **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 6, pg. 1372–1376, 2002.

REDDY, Y.S., et al. Equilibrium and kinetic studies of the adsorption of acid blue 9 and Safranin O from aqueous solutions by MgO decorated FLG coated Fuller's earth. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 123, p. 43-51, 2018.

RÊGO, J. K. M. A. Efeito da incorporação de corantes fotocromáticos em matriz de poli (metacrilato de metila). Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Natal, 2016.

RIBEIRO, D. V. et al. Effect of Chemically Treated Leather Shaving Addition on Characteristics and Microstructure of OPC Mortars. **Materials Research**, v. 15, n. 1, p. 136-143, 2012.

RITTERBUSCH, D. F., et al. Testes físico-mecânicos em couros. **Revista do Couro**, n. 233, p. 75–81, 2014.

ROSU, L., et al. Ecofriendly wet–white leather vs. conventional tanned wet–blue leather. A photochemical approach. **Journal of Cleaner Production**, v. 177, p. 708-720, 2018.

SALEM, A. N. M., et al. Selective adsorption of amaranth dye on $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$ nanoparticles. **Journal of Molecular Liquids**, v. 219, p. 780-788, 2016.

SALLEH, M. A. M. et al. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. **Desalination**, v. 280, n. 1, pp. 1-13, 2011.

SANDHIYA, C. et al. Preparation and characterization of biomaterial from collagen, chitosan and hibiscus rosa-sinensis nanoparticles. **International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research**, v. 38, n. 2, p. 190-197, 2016.

SASIA, A. A. et al. Recovery of collagen hydrolysate from chrome leather shaving tannery waste through two-step hydrolysis using magnesium oxide and bating enzyme. **Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists**, v. 103, n. 2, p. 80-84, 2019.

SEBESTYÉN, Z. et al. Thermal degradation study of vegetable tannins and vegetable tanned leathers. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 138, p. 178-187, 2019.

SELVARAJU, S. et al. Preparation and application of biodegradable nanocomposite for cleaner leather processing. **Journal of Cleaner Production**, v. 158, p. 225–232, 2017.

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

SILVA, R. C. et al. Influência da massa molar de polímeros acrílicos (obtidos via ATRP) no tratamento de couro. **Revista do Couro**, Estância Velha, v. 185, p. 62-68, 2006.

SIZELAND, K. H. et al. Changes to collagen structure during leather processing. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 63, n. 9, p. 2499-2505, 2015.

SHAKILANISHI, S. et al. Exploration of chrome shaving hydrolysate as substrate for production of dehairing protease by *Bacillus cereus* VITSN04 for use in cleaner leather production. **Journal of Cleaner Production**, v. 149, p. 797-804, 2017.

SHAO-LAN, D., et al. Study on the ammonia nitrogen removal from tannery wastewater by natural and synthetic zeolite. XXX IULTCS Congress, Beijing, 2009.

SHINDE, S.; NAGAIYAN, S. Synthesis, spectroscopic characteristics, dyeing performance and TD-DFT study of quinolone based red emitting acid azo dyes. **Dyes and Pigments**, v. 168, p. 12-27, 2019.

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

SPIER, F.; GUTTERRES, M. Biodegradation of acacia and chestnut tannins by native isolates of the genus *Penicillium* and *Aspergillus*. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 36, n. 2, p. 753-761, 2019.

SUNGUR, S.; ÖZKAN, A. Characterization of wastewaters obtained from hatay tanneries. **Natural and Engineering Sciences**, v. 2, p. 111–118, 2017.

SZYMCZYK, M.; FREEMAN, H. S. Metal-complexed dyes. **Review of Progress in Coloration and Related Topics**, v. 34, p. 39-57, 2004.

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

TAHIRI, S. et al. Removal of dyes from aqueous solutions by adsorption on chrome-tanned solid wastes generated in the leather industry. **Water Quality Research Journal of Canada**, v. 38, n. 2, p. 393-411, 2003.

TANG, Y. et al. Conversion of tannery solid waste to an adsorbent for high-efficiency dye removal from tannery wastewater: A road to circular utilization. **Chemosphere**, v. 263, 127987, 2021.

THANKAPPAN, R. et al. Removal of leather tanning agent syntan from aqueous solution using Fenton oxidation followed by GAC adsorption. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 483–488, 2015.

TIAN, Z. et al. Regeneration of native collagen from hazardous waste: chrome-tanned leather shavings by acid method. **Environmental Science and Pollution Research**, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09183-4>.

TKACZYK, A. et al. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. **Science of the Total Environment**, v. 717, 137222, 2020.

VANITHA, S.; KUMAR, M. S. Valorization of solid waste from the tannery industry: Preparation of adsorbent by cost effective method. **International Journal of Pharmacy and Technology**, v. 8, n. 4, p. 23377-23386, 2016.

VASKOVA, H. et al. Mathematical modeling and simulation of the collagen protein hydrolysis process. **International journal of mathematics and computers in simulation**, v. 10, p. 202-207, 2016.

VELUSAMY, M. et al. Investigation on pyrolysis and incineration of chrome-tanned solid waste from tanneries for effective treatment and disposal: an experimental study. **Environmental Science and Pollution Research**, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07025-6>

VILLENA-MOZO, M. A. et al. Reuse of leather waste: Collagen hydrolyzate for the treatment of tanneries effluents. **Journal of Urban and Environmental Engineering**, v. 12, n. 2, p. 287-292, 2018.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. **Journal of Hazardous Materials**, v. 390, p. 122-156, 2020.

WIELAND, S. et al. Assessment of mechanical properties of wood-leather panels and the differences in the panel structure by means of x-ray computed tomography. **BioResources**, v. 8, n. 1, p. 818-832, 2013.

WITT, T. et al. Leather shaving – a new approach for understanding the shaving process. **XXXV IULTCS Congress**, Dresden, Alemanha, 2019.

WU, X. et al. An eco-friendly tanning process to wet-white leather based on amino acids. **Journal of Cleaner Production**, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122399>.

YAGUB, M. T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172-184, 2014.

YANG, G. et al. Analysis of fading mechanism of salix integra dyed with reactive dye under ultraviolet irradiation by tri-step infrared spectroscopy, **Journal of Molecular Structure**, v.1217, 128485, 2020.

YANG, J. et al. Stabilization and cyclic utilization of chrome leather shavings. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 2, 2019.

YOSEPH, Z. et al. Extraction of elastin from tannery wastes: A cleaner technology fortannery waste management. **Journal of Cleaner Production**, v. 243, 118471, 2020.

YILMAZ, O., et al. Conversion of leather wastes to useful products. **Resources Conservation and Recycling**, v. 49, n. 4, p. 436-448, 2007.

ZHARNIKOVA, E. V. et al. Effects of various techniques of untanning of leather shavings on the properties of the protein hydrolysate. **Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences**, v. 7, n.6, p.670-678, 2016.

ZENGIN, G. et al. Determination of Dyestuffs Remaining in Dyeing Processes of VegetableTanned Leathers and Their Removal Using Shavings. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 21, n. 2, pg. 499-508, 2012.

ZHANG, H. et al. A salt-free pickling chrome tanning approach using a novel sulphonic aromatic acid structure. **Journal of Cleaner Production**. 2016.

ZHANG, J. et al. Utilisation of phenolsulphonic acid to hydrolyse chrome shavings in preparation of composite condensates for leather retanning. **Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists**, v. 102, n. 4, p. 194-199, 2018.

ZHANG, M. et al. Removal of aromatic organic acids from aqueous solution by using chrome leather waste as an adsorbent. **Journal- American Leather Chemists Association**, v. 103, n. 2, pg. 62–67, 2008.

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

ZHANG, M. et al. Adsorption of surfactants on chromium leather waste. **Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists**, v. 90, n. 1, pg. 1–6, 2006.

ZHANG, Y. et al. A guide to high-efficiency chromium (III)-collagen cross-linking: Synchrotron SAXS and DSC study. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 126, p.123-129, 2019.

ZHENG, X. et al. Integrated adsorption and catalytic degradation of safranin T by a porous covalent triazine-based framework. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 532, p. 1-11, 2018

ZURIAGA-AGUSTÍ, E. et al. Pollution reduction in an eco-friendly chrome-free tanning and evaluation of the biodegradation by composting of the tanned leather wastes. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, p. 874-881, 2015.