

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



***Uso de adsorventes a base de lodo de  
curtume e biomassa fúngica para remoção  
de corantes da indústria coureira***

Doutoranda: Mayerly Johana Puchana Rosero

**Porto Alegre, RS**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**



**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



***Uso de adsorventes a base de lodo de  
curtume e biomassa fúngica para remoção  
de corantes da indústria coureira***

Doutoranda: ***Mayerly Johana Puchana Rosero***

Tese de Doutorado submetido ao Programa de Pós-graduação em Química-UFRGS como parte dos requisitos para a obtenção do Título: Doutor em Química

Orientador

Prof. Dr. Eder Claudio Lima

Co-orientadora

Prof. Dra. Mariliz Gutterres Soares

**Julho de 2017**

**Porto Alegre, RS**

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre (julho/2013) e (Junho/2017), no Instituto de Química e Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor **Éder Cláudio Lima** e Co-Orientação da Professora Doutora **Mariliz Gutterres Soares**. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

**Comissão Examinadora:**

---

Prof. Dr. Éder Claudio Lima

---

Prof. Dra. Mariliz Gutterres Soares

---

Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto

---

Prof. Dr. Jeferson Piccin

---

Prof. Dr. Vladimir Gonzalo Lavayen

---

Prof. Dra. Carla Sirtori

**“Las cosas suceden por alguna razón, podemos no entender en el momento...  
Pero después todo tiene sentido”**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço especialmente a meu pai que está no céu e sempre me ajuda, inclusive de longe. Minha mãe pelo seu apoio incondicional, minha sobrinha Maria José e toda minha família por me dar força para continuar o grandioso caminho acadêmico e ao Dr. Pablo Húmpola, que me ensina dia a dia que sempre vem coisas melhores, que acompanha meus passos e ganha toda minha admiração acadêmica e pessoal, sendo meu suporte nesta etapa final de doutorado.

Ao meu orientador Dr. Eder Claudio Lima pela paciência e apoio no processo de formação como pesquisadora, no LATAMA.

À professora Mariliz Gutterres por me acolher em seu grupo de pesquisa, pelos seus ensinamentos e profissionalismo na área especializada do couro e por toda ajuda oferecida, boas lembranças levarei de seu grupo de pesquisa.

A Universidade Federal Rio Grande do Sul, e aos amigos e colegas do Instituto de Química e do Departamento de Engenharia Química da UFRGS, especialmente Caline Gally, Caroline Saucier, Camila Hoffmann, Bianca Mella, Dimitrius da Costa e Eduardo Poll, que através da convivência, me proporcionaram uma aprendizagem pessoal e científica, desejo a vocês um futuro acadêmico e profissional glorioso. E a todas as pessoas que participaram de algum modo nesta etapa de doutoramento na cidade de Porto Alegre, cidade que me forneceu um aprendizado que hoje repercute nesta tese, além das experiências e ensinamentos da vida.

Agradeço finalmente a agência financiadora do meu doutorado, CAPES.

## LISTA DE TRABALHOS GERADOS A PARTIR DOS RESULTADOS DESCRITOS NA TESE

1. **PUCHANA-ROSERO, M.J.**; Adebayo, M.A.; Lima, E.C.; Machado, F.A.; Thue, P.S.; Vaguetti, J.C.; Umpierres, C.S.; Gutterres, M. "*Microwave-assisted activated carbon obtained from the sludge of tannery-treatment effluent plant for removal of leather dyes*". Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, v.504, pp.105 – 115.
2. **PUCHANA-ROSERO, M.J.**; Lima, E.C.; Ortiz-Monsalve, S.; Mella, B.; da Costa, D.; Poll, E.; Gutterres, M. "*Fungal biomass as biosorbent for the removal of Acid Blue 161 dye in aqueous solution*". Environmental Science and Pollution Research, 2016 v.1 pp.1– 10.
3. **PUCHANA-ROSERO, M.J.** Lima, E.C.; Mella, B.; da Costa, D.; Poll, E.; Gutterres, M. "*A coagulation-flocculation process combined with adsorption using activated carbon obtained from sludge for dye removal from tannery wastewater*". Journal of the Chilean Chemical Society, 2017 v. pp

## LISTA DE TRABALHOS COMO SEGUNDO AUTOR E EVENTOS

1. Adebayo, M. A.; Prola, L. D.T.; Lima, Eder C.; **PUCHANA-ROSERO, M.J.**; Cataluña, R.; Saucier, C.; Umpierres, C. S.; Vagheti, J. C.P; da Silva, L. G.; Ruggiero, R. "*Adsorption of Procion Blue MX-R dye from aqueous solutions by lignin chemically modified with aluminium and manganese*". Journal of Hazardous Materials, 2014, v. 268, pp. 43-50.
2. Ribas, M. C.; Adebayo, M.A.; Prola, L. D.T.; Lima, E. C; Cataluña, R.; Feris, L.; **PUCHANA-ROSERO, M.J**; Machado, F.; Pavan, F. A.; Calvete, T. "*Comparison of a homemade cocoa shell activated carbon with commercial activated carbon for the removal of reactive violet 5 dye from aqueous solutions*". Chemical Engineering Journal, 2014, v.248, pp- 315-326
3. Saucier, C.; Adebayo, M.; Lima, E.C.; Cataluña, R.; Thue, P.S.; Prola, L.D.T.; **PUCHANA-ROSERO, M.J**, Machado, F.; Paván, F.A.; Dotto, G.L.

- "Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents"*  
Journal Of Hazardous Materials. 2015, v. 289, pp.18-27.
4. Mella, B.; **PUCHANA-ROSERO, M.J.**; Costa, D.E.S.; Gutterres, M. *"Utilization of tannery solid waste as an alternative biosorbent for acid dyes in wastewater treatment"*. Journal of molecular liquids. 2017, v. 1, pp. No prelo.
  5. Mella, B.; **PUCHANA-ROSERO, M.J.**; Da Silva Costa D.E.; Gutterres, M. *"Dye Adsorption with Tannery Solid Waste"*. XXXIII IULTCS Congress, 2015, Novo Hamburgo, Brasil.
  6. **PUCHANA-ROSERO, M.J.**; Prola, L.D.; Machado, F.; Bergman, C.P.; de Souza, F.E.; Gally, C.; Lima, E.C.; Adebayo, M.A.; Diaz, S.L.; Calvete, T. *"Adsorption of Direct Blue 53 dye from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon"*. NANOSMAT, 2014, Houston, USA.
  7. **PUCHANA-ROSERO, M, J.**; Lima, E.C.; Gutterres, M.; Dias, E.; Dornelles, J.; Cataluña, R. *"Tratamiento de efluentes de acabamiento mojado en la industria del cuero a través de procesos de coagulación- floculación y adsorción"*. XXIII Jornada Jóvenes Investigadores- Grupo Montevideo AUGM, 2015, La Plata, Argentina.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AA-161	Corante Azul Ácido 161
PA-210	Corante Preto Ácido 210
VA-357	Corante Vermelho Ácido 357
ETE	Estação de tratamento de efluentes
$q_e$	Quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$C_e$	Concentração de adsorvato restante no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$K_L$	Constante de equilíbrio de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ )
$Q_{\text{max}}$	Capacidade máxima de adsorção do adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$K_F$	Constante de equilíbrio de Freundlich ( $\text{mg g}^{-1}(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$ )
$n_F$	Expoente de Freundlich (adimensional)
$K_g$	Constante de equilíbrio de Liu ( $\text{L mg}^{-1}$ )
$n_L$	Expoente de Liu (adimensional)
$\theta_t$	Número de sítios ativos disponíveis na superfície do adsorvente
AMWCST	Carvão ativo obtido por pirólise assistida por micro-ondas de lodo de curtume depois da acidificação (do inglês <i>Acidified Microwave Carbon Sludge-Tannery</i> )
MWCST	Material carbonizado por pirólise assistida por micro-ondas de lodo de curtume com proporção inorgânica: precursor de 1:1 antes da acidificação (do inglês <i>Microwave Carbon Sludge-Tannery</i> ).
SEM	Microscopia eletrônica de varredura (do inglês <i>Scanning Electron Microscopy</i> )
EDX	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (do inglês <i>Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy</i> )
FTIR	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (do inglês <i>Fourier transform infrared Spectroscopy</i> )
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda

DFT	Método de teoria de Funcional da Densidade (do inglês <i>Method of Density Functional Theory</i> )
QSDF	Teoria de Funcional de Densidade Sólida (do inglês “ <i>Quenched solid Density Functional Theory</i> ”)
NLDFT	Teoria de Funcional de Densidade não localizada (do inglês “ <i>Non local Density Functional Theory</i> ”)
BTV	Biomassa tratada termicamente a partir do fungo <i>Trametes sp.</i> SC-10
TGA	Análise termogravimétrica (do inglês <i>Thermogravimetric Analysis</i> )
DTG	Análise termogravimétrica derivada (do inglês <i>Derivative Thermogravimetric Analysis</i> )
XRD	Difração de raios X (do inglês <i>X-ray Diffraction</i> )
XRF	Fluorescência raios X (do inglês <i>X-ray Fluorescence</i> )
TOC	Carbono Orgânico Total (do inglês- <i>Total Organic Carbon</i> )
pHi	pH inicial
pHf	pH final
pH <sub>pzc</sub>	Ponto de carga zero (do inglês <i>point of zero charge</i> )
$Q$	Quantidade de adsorvato adsorvida pelo adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$C_o$	Concentração inicial de corante em contato com o adsorvente ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$C_f$	Concentração de corante depois do processo de adsorção ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$R^2$	Coefficiente de determinação
$R^2_{adj}$	Coefficiente de determinação ajustado
$SD$	Desvio padrão (do inglês <i>Standard Deviation</i> )
$q_{i,model}$	Valor de $q$ teórico individual predito por um dado modelo
$q_{i,exp}$	Valor de $q$ experimental individual
$\bar{q}_{exp}$	Média dos valores experimentais de $q$
CAC	Carvão ativo comercial
$A_a$	Potencial de adsorção característica
$\beta$	Constante de similitude (toma-se como referência para o benzeno, $\beta = 1$ )

$n$	Heterogeneidade da superfície
$\gamma$	Tensão superficial
$p$	Pressão
$\theta$	Trabalho diferencial molar de adsorção
$R$	Constante de gases ideais
$T$	Temperatura.
$V$	Volume

## SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	VIII
1. INTRODUÇÃO .....	- 1 -
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	- 4 -
2.1 Tratamento de efluentes .....	- 4 -
2.1.1 Adsorção .....	- 4 -
2.1.1.1 Isotermas: Equilíbrio de adsorção. ....	- 5 -
2.1.1.1.1 Histereses de adsorção.....	- 8 -
2.1.1.2 Adsorção física de gases sobre carvões ativados .....	- 9 -
2.1.1.2.1 Aplicações: caracterização de textura .....	- 10 -
2.1.1.3 Adsorção líquido-sólido .....	- 14 -
2.1.1.4 Adsorção e carvões ativados .....	- 15 -
2.1.1.5 Biossorção .....	- 17 -
2.1.1.5.1 Fungos na biossorção .....	- 18 -
2.1.1.6 Adsorção em solução aquosa .....	- 19 -
2.1.1.7 Modelos de equilíbrio em solução.....	- 20 -
2.1.1.8 Modelos de cinética em solução.....	- 22 -
2.1.2 Coagulação -floculação .....	- 23 -
2.1.2.1 Fatores que influenciam os processos de coagulação-floculação.....	- 24 -
2.1.2.2 Coagulantes .....	- 27 -
2.1.2.3 Floculação por polieletrólitos .....	- 28 -
2.1.2.4 Tipos de polieletrólitos.....	- 29 -
2.1.2.5 Coagulação- floculação no tratamento de efluentes .....	- 29 -
2.2 Corantes.....	- 31 -
2.2.1 Corantes e meio ambiente .....	- 32 -
2.3 Couro e seu processamento .....	- 33 -
2.3.1 Pele e sua transformação em Couro .....	- 33 -
2.3.2 Indústria do Couro no Brasil .....	- 36 -

3. OBJETIVOS .....	- 38 -
3.1 OBJETIVO GERAL .....	- 38 -
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	- 38 -
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	- 39 -
4.1 Materiais, reagentes e soluções .....	- 39 -
4.1.1 Para estudos utilizando carvão ativado AMWCST .....	- 39 -
4.1.2 Para estudos de processos combinados de coagulação-floculação com adsorção..	- 41 -
4.1.3 Para estudos utilizando a biomassa BTV por inativação térmica.....	- 42 -
4.2 Preparação de materiais.....	- 43 -
4.2.1 Carvões ativados obtidos por pirólise assistida por micro-ondas a partir de lodo de curtume.....	- 43 -
4.2.1.1 Coleta, caracterização e tratamento de lodo de ETE de curtume .....	- 43 -
4.2.1.2 Preparação da pasta de lodo .....	- 43 -
4.2.1.3 Preparação do carvão ativado.....	- 44 -
4.2.2 Preparação Biomassa fúngica.....	- 46 -
4.3 Caracterização de materiais.....	- 47 -
4.3.1 Carvão ativado obtido por pirólise assistida por micro-ondas a partir de lodo de curtume.....	- 47 -
4.3.2 Biomassa fúngica .....	- 48 -
4.4 Estudos de adsorção .....	- 49 -
4.4.1 Estudos de adsorção para carvões ativados obtidos por pirólise assistida por micro-ondas a partir de lodo de curtume .....	- 49 -
4.4.2 Estudos de adsorção para biomassa fúngica.....	- 50 -
4.5. Efluentes simulados.....	- 50 -
4.5.1 Estudo sobre o carvão ativado obtido por pirólise assistida por micro-ondas a partir de lodo de curtume .....	- 50 -
4.5.2 Estudo da combinação dos processos coagulação-floculação e adsorção.....	- 51 -
4.5.3 Estudo sobre biomassa fúngica .....	- 53 -
4.6 Avaliação estatística dos parâmetros de cinética e das isotermas de adsorção .....	- 54 -
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	- 56 -
6. CONCLUSÕES.....	- 57 -
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	- 59 -

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 CLASSIFICAÇÃO DE ISOTERMAS DE FISSORÇÃO <sup>67,68</sup> .....	- 6 -
FIGURA 2 CLASSIFICAÇÃO DE LOOPS DE HISTERESES <sup>67,68</sup> .....	- 8 -
FIGURA 3. DIAGRAMA DE ETAPAS DE PROCESSAMENTO DE COURO E GERAÇÃO DE EFLUENTES NO PROCESSO <sup>209</sup> .....	- 35 -
FIGURA 4. FÓRMULA ESTRUTURAL E 3D OTIMIZADA DE PA-210. AS PROPRIEDADES QUÍMICAS FORAM CALCULADAS USANDO O PLUG-IN DO SOFTWARE MARVIN SKETCH VERSÃO 15.11.2.0.....	- 40 -
FIGURA 5. FÓRMULA ESTRUTURAL E FÓRMULA 3D OTIMIZADA DE VA-357. AS PROPRIEDADES QUÍMICAS FORAM CALCULADAS USANDO O PLUG-IN DO SOFTWARE MARVIN SKETCHVERSÃO 15.11.2.0.....	- 40 -
FIGURA 6. ENSAIOS DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO PARA A REMOÇÃO DO CORANTE PA- 210.....	- 41 -
FIGURA 7 FÓRMULA ESTRUTURAL E 3D OTIMIZADA DE AA-161. AS PROPRIEDADES QUÍMICAS FORAM CALCULADAS USANDO O PLUG-IN DO SOFTWARE MARVIN SKETCHVERSÃO 15.11.2.0. OS NÚMEROS NA FIGURA DA ESQUERDA SÃO OS pK <sub>A</sub> DE CADA GRUPO FUNCIONAL. ....	- 42 -
FIGURA 8. PREPARAÇÃO DO CARVÃO AMCST A PARTIR DE LODO DA PLANTA DE TRATAMENTO DE CURTUME.....	- 45 -
FIGURA 9. PREPARAÇÃO DA BIOMASSA BTV A PARTIR DO FUNGO <i>TRAMETES SP.</i> SC-10	- 47 -
-	

## LISTA DE TABELAS

TABELA I COMPOSIÇÃO DE EFLUENTES SIMULADOS NO ESTUDO SOBRE AMWCST ....	- 51 -
TABELA II FORMULAÇÃO PARA O PROCESSO DE ACABAMENTO MOLHADO EM COURO <i>WET-BLUE</i> .....	- 52 -
TABELA III COMPOSIÇÃO DO EFLUENTE SINTÉTICO PARA O ESTUDO REALIZADO SOBRE O BTV .....	- 53 -

## RESUMO

A presente pesquisa descreve o preparo, caracterização e aplicação de novos adsorventes aplicados ao tratamento de efluentes contendo corantes. Os adsorventes produzidos neste estudo foram: Carvão ativado produzido por pirólise assistida por micro-ondas (AMWCST), a partir de um lodo coletado em uma Estação de Tratamento de Efluentes de curtume; e, biomassa fúngica tratada termicamente (BTV) a partir do fungo *Trametes sp* SC-10, os quais foram caracterizados de acordo a suas propriedades de textura e química de superfície e foram aplicados na remoção de corantes em solução aquosa e efluentes. Nesta pesquisa também se avaliou a eficiência do processo combinado entre coagulação-floculação e adsorção usando o AMWCST. Em suas propriedades estruturais, o AMWCST apresentou uma área superficial BET de  $491,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e um volume total do poro de  $0,440 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , com distribuição de tamanho de poro majoritariamente mesoporosa; entretanto o BTV apresentou baixa área superficial destacando-se a formação de mesoporos. Foram estudados os equilíbrios e cinéticas de adsorção e sua correlação com modelos empíricos, para os sistemas AMWCST/PA-210 (Preto Ácido 210), e VA-357(Vermelho Ácido 357) e BTV/ AA-161 (Azul ácido 161). Para os dois primeiros sistemas empregando carvão ativado, a isoterma de adsorção de Liu foi a que descreveu melhor os dados de adsorção com capacidades máximas de  $1108 \text{ mg g}^{-1}$  e  $589,5 \text{ mg g}^{-1}$  a 298 K para PA-210 e VA-357. Para os estudos cinéticos, o modelo de ordem fraccionário de Avrami foi o melhor modelo ajustado para os dados experimentais. A BTV no entanto, mostrou uma capacidade máxima de bioadsorção de AA-161 de  $221,7 \text{ mg g}^{-1}$  a 303 K. O modelo de Langmuir foi o modelo que melhor descreveu os dados experimentais de equilíbrios de bioadsorção e o Modelo Fraccionário de Avrami foi o que melhor descreveu a cinética de bioadsorção para o corante. A eficiência de remoção do adsorvente AMWCST no efluente sintético simulado foi de 93,79% e do BTV em um efluente simulado similar ao do processo de acabamento molhado de couro foi de 89,47%, indicando que a BTV é também um bom bioadsorvente para o tratamento de efluentes industriais. Finalmente, enquanto ao estudo de combinação de processos de coagulação-floculação com adsorção usando o AMWCST, este mostrou resultados eficazes na remoção do corante PA-210, em efluentes do processo de acabamento molhado, obtendo 85,20% de remoção do corante em comparação com o carvão comercial, o qual apresentou 88,64%. Além disso, utilizando

o AMWCST, obtiveram-se reduções de 68,44%, 13,44% e 42,81% para COT, sódio total e amônio.

**Palavras chave:** adsorção, coagulação/floculação, cinética, equilíbrio, carvão ativado, biomassa.

## ABSTRACT

The present research describes the preparation, characterization and application of new adsorbents for the treatment of effluents contaminated with dyes. An adsorbent was activated carbon produced by pyrolysis microwave-assisted (AMWCST), from a sludge collected at a tannery Treatment Plant; The other adsorbent was a thermally treated fungal biomass (BTV) from *Trametes sp.* SC-10 fungi, which were characterized according to their texture and surface chemistry properties and were applied in the removal of dyes in aqueous solution and effluents. In this research, the efficiency of the combined coagulation-flocculation and adsorption process using the AMWCST was also evaluated. As for the texture properties, the AMWCST presented a BET surface area of  $491.0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  and a total pore volume of  $0.440 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ , with mesoporous pore size distribution; However, BTV presented low surface area, highlighting the formation of mesopores. As for adsorption equilibria and kinetics and their correlation with theoretical models, for the AMWCST / AB-210, and AR-357 and BTV/AB-161 systems. For the first two systems using activated carbon, the Liu adsorption isotherm was the model that best described the adsorption data with maximum capacities of  $1108 \text{ mg g}^{-1}$  and  $589,5 \text{ mg g}^{-1}$  at 298 K for AB- 210 and AR-357. For the kinetic studies, the Avrami fractional order model was the best-fit model for the experimental data. BTV however, showed a maximum AB-161 biosorption capacity of  $221.7 \text{ mg g}^{-1}$  at 303K. The Langmuir model was the model that best described the experimental data of biosorption equilibria and the Avrami Fractional Model best described the kinetics of biosorption for the dye. The adsorption efficiency of the AMWCTS in the synthetic simulated effluent was 93.79% and the BTV in a simulated effluent similar to that of the wet-end process in the leather industry was 89.47%, indicating that BTV is also a good biosorbent for the treatment of industrial effluents. Finally, while studying the combination of coagulation-flocculation processes with adsorption using the AMWCST, it showed efficient results in the removal of the AB-210 dye in wet-end process effluents, obtaining 85.20% dye removal compared with commercial activated carbon, which had 88.64%. In addition, using AMWCST, reductions of 68.44%, 13.44% and 42.81% were obtained for TOC, total sodium and ammonium.

*Mayerly Johana Puchana Rosero*

**Keywords:** adsorption, coagulation/flocculation, kinetics, equilibrium, activated carbon, biomass.

## 1. INTRODUÇÃO

A indústria do couro é de grande importância econômica no Brasil e no mundo <sup>1</sup>; estima-se que cerca de 6,5 milhões de toneladas de peles salgadas são processadas em todo o mundo e, anualmente 3,5 milhões de toneladas de produtos químicos são utilizados no processamento do couro<sup>2,3</sup>.

Dentro deste cenário, também é amplamente conhecido que os curtumes possuem um elevado caráter poluidor ao meio ambiente quando descartam seus resíduos e efluentes de forma incorreta<sup>2</sup>, principalmente devido ao grande volume de águas residuais que são geradas durante o processamento do couro. Os produtos químicos residuais no processo de curtimento (cromo)<sup>4</sup>, e as substâncias orgânicas presentes na matéria-prima, são um dos principais fatores poluentes<sup>5</sup>, além do uso de corantes na fase de acabamento do couro (tingimento).

O tingimento é uma etapa essencial, pois dele provem as características finais do couro, como cor e uniformidade de superfície, primeiras características que o consumidor avalia ao adquirir um produto<sup>6</sup>. Os corantes usados no processo de tingimento são considerados contaminantes indesejáveis devido à durabilidade da cor, ao aumento da demanda química de oxigênio e aos efeitos nocivos que causam nos microrganismos presentes nos corpos hídricos<sup>7</sup>. Diversos métodos são utilizados com a finalidade de tratar efluentes contaminados por corantes<sup>8,9,10,11,12,13</sup>. A adsorção é amplamente utilizada, sendo considerada vantajosa em comparação a outros métodos existentes devido à simplicidade de operação, aos baixos custos iniciais de implementação e ao bom desempenho para o tratamento de efluentes contendo baixas concentrações de poluentes<sup>14,15,16,17</sup>.

O carvão ativado é um dos materiais adsorventes mais empregados em diferentes indústrias devido às suas propriedades de textura<sup>18</sup>, como área superficial, volume de poro, distribuição de tamanho de poro e presença de heterogeneidades geométricas e energéticas na sua superfície. Os carvões ativados geralmente são produzidos pela pirólise de materiais naturais em atmosfera inerte a altas temperaturas. A temperatura de tratamento pode ser atingida através do aquecimento por forno convencional ou forno

*Tese de Doutorado-PPGQ/UFRGS*

de micro-ondas<sup>19</sup>. A literatura não é clara sobre qual método de aquecimento é mais eficiente para produzir adsorventes com elevadas áreas superficiais específicas ( $S_{BET}$ ), pois trabalhos diferentes têm gerado conclusões diversas. Estudos prévios do nosso grupo de pesquisa<sup>20,21</sup> indicaram que a utilização de fornos de micro-ondas na etapa de pirólise para produção de carvões ativados possui vantagens em relação aos procedimentos realizados em fornos tubulares convencionais, que consomem mais energia, tempo e gás inerte. Além disso, é possível obter maiores valores de área superficial específica ( $S_{BET}$ ) com o processo de aquecimento assistido por micro-ondas<sup>22,23</sup>.

Como alternativa ambiental para a descoloração de efluentes contaminados provenientes das indústrias têxteis, têm sido empregados também diversos resíduos como adsorventes (materiais naturais, biossorventes, resíduos agroindustriais e industriais, entre outros) com baixo custo e alta eficiência<sup>24,25,26,27</sup>. Nesta pesquisa apresenta-se particularmente dois adsorventes alternativos para o tratamento de efluentes contendo corantes da indústria do couro: primeiramente foi produzido um carvão ativado através de pirólise assistida por micro-ondas a partir do lodo coletado em uma Estação de Tratamento de Efluentes de curtume (*Microwave Carbon Sludge Tannery-MWCST*), o qual foi acidificado para melhorar suas propriedades de textura (*Acidified Microwave Carbon Sludge Tannery-AMWCST*); e como segundo adsorvente foi utilizada uma biomassa residual do fungo *Trametes sp.* SC-10 tratada termicamente (BTV)<sup>13</sup>.

Os materiais MWCST e AMWCST foram caracterizados por diversas técnicas e, no caso do carvão acidificado, este foi empregado na adsorção dos corantes Preto Ácido 210 (PA-210) e Vermelho Ácido 357 (VA-357), usados na indústria do couro<sup>28</sup>.

São relatados também resultados de um tratamento combinado através da utilização do tratamento físico-químico de coagulação-floculação seguido da adsorção do corante PA-210 em solução aquosa usando o carvão AMWCST, produzido neste trabalho. Para fins de comparação, utilizou-se o carvão ativo comercial. Este tratamento combinado foi posteriormente aplicado em efluente de processo de acabamento molhado do couro, obtido em escala laboratorial similar ao processo industrial.

Com relação ao segundo adsorvente alternativo, a BTV, estudos prévios têm mostrado bons resultados com o uso de biomassa inativa para a remoção de metais pesados e corantes a partir de soluções aquosas<sup>29,30,31,32,33,34</sup>. Assim, utilizou-se uma biomassa metabolicamente inativa, já que estes materiais também têm mostrado ser eficazes, devido à sua capacidade de adsorção elevada, baixo custo<sup>35</sup>; estabilidade e biodegradabilidade<sup>28,36</sup>.

Esta pesquisa fez uso da biomassa obtida a partir de fungo *Trametes sp.* SC-10, para estudos de adsorção e cinética do corante AA-161, que é usado em grande escala para tingimento na indústria do couro. O presente trabalho explorou a possível utilização desta espécie para a bioadsorção deste corante e investigou as condições adequadas para este processo, avaliando sua eficiência e usando um efluente semelhante para o processo de acabamento molhado do couro *wet-blue*.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Este trabalho apresenta a revisão bibliográfica dos principais tópicos abordados nesta pesquisa, começando pela descrição dos métodos de adsorção/biossorção, e coagulação-floculação como método auxiliar de tratamento, além da importância no tratamento de efluentes de curtume contendo corantes, bem como seu impacto ambiental. Também é apresentada uma revisão sobre o processamento do couro, contemplando uma visão geral desta indústria no Brasil e a descrição dos conceitos associados aos estudos desenvolvidos.

### **2.1 Tratamento de efluentes**

Existem diferentes tecnologias baseadas em tratamentos físicos/químicos (precipitação, coagulação-floculação<sup>37,38</sup>, troca iônica<sup>39,40</sup>, oxidação<sup>41,42</sup>, osmose reversa<sup>43</sup>, ultra filtração<sup>44,45</sup>, adsorção<sup>46,47,48</sup>); e processos biológicos (aeróbicos, anaeróbicos e combinados), com o objetivo de reduzir os efeitos da contaminação por diversos poluentes como os corantes<sup>49</sup>. Neste documento apresentara-se uma ampla revisão sobre o método de adsorção, o qual é utilizado para a remoção de compostos orgânicos não biodegradáveis presentes em efluentes aquosos, bem como o processo de coagulação-floculação, o qual foi estudado combinado com o primeiro método de tratamento.

#### **2.1.1 Adsorção**

A adsorção é uma operação unitária, que além de ser amplamente utilizado para a remoção de corantes, também tem ampla aplicabilidade no tratamento de efluentes<sup>49,50,51,52,53,54,55,56</sup>. É uma alternativa sustentável, pois pode utilizar resíduos sólidos para a produção de materiais adsorventes que conduzem a uma redução da contaminação ambiental<sup>1,6,57,58,59,60,61,62,63,64</sup>.

A adsorção é um fenômeno superficial caracterizado pelo aumento da concentração de um determinado composto numa interface. O composto que se

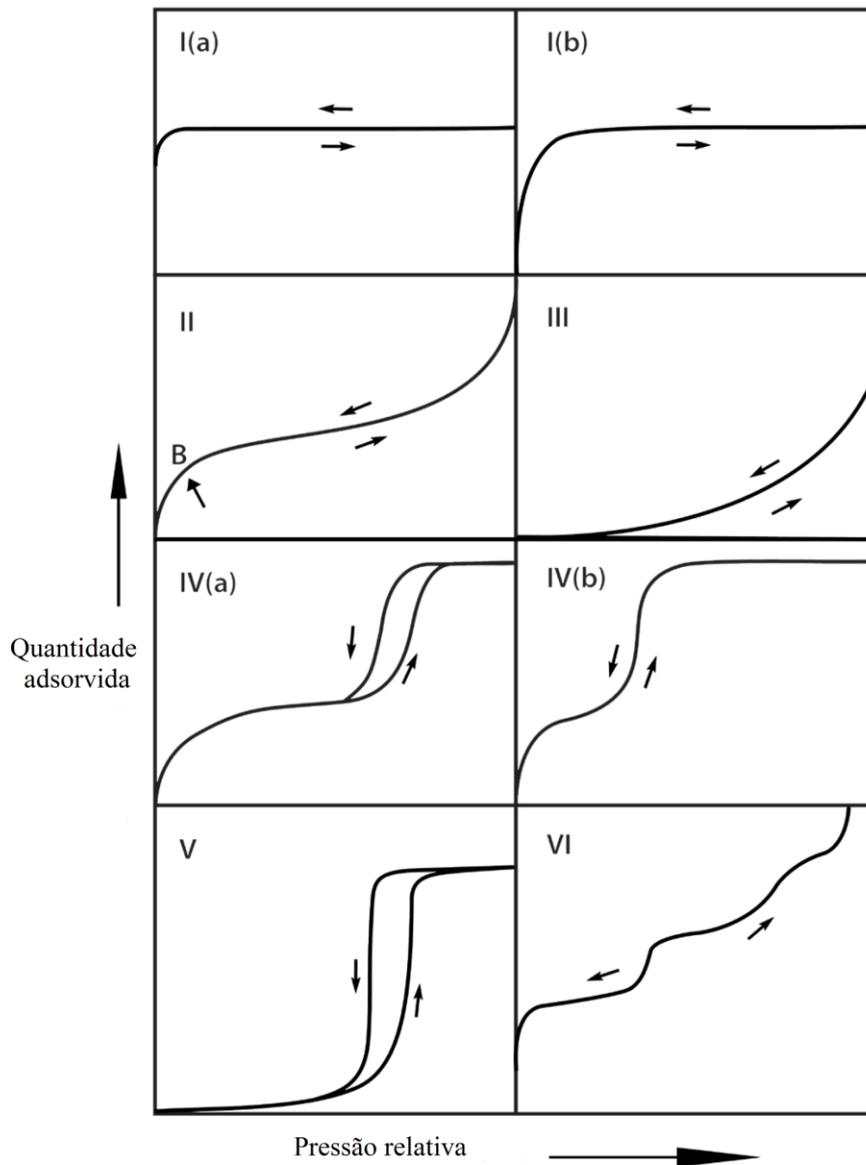
concentra na interface denomina-se adsorvato, e o material sobre o qual produz a acumulação denomina-se adsorvente. Este processo pode ocorrer numa interface gás-sólido ou líquido-sólido<sup>65</sup>. Porém, para o caso de tratamento de efluentes, é conveniente que o adsorvente seja sólido para poder ser facilmente removido no final do processo de tratamento.

O fenómeno da adsorção é devido a forças presentes na superfície do adsorvente. Considerando sua natureza, distinguem-se dois tipos de adsorção: a fisisorção e a quimisorção. A fisisorção, é devida, principalmente, às forças de atração de Van der Waals. As moléculas não compartilham nem transferem elétrons, de modo que tanto o adsorvato como o adsorvente preservam sua individualidade. Portanto, a adsorção é totalmente reversível. Na quimisorção, produzem-se verdadeiras ligações químicas entre o adsorvente e o adsorvato, por conseguinte, este é um fenómeno irreversível. Ao contrário do que acontece com a fisisorção, a quimisorção é específica. Além disso, é um processo ativado, o que faz com que seja favorecido com o aumento da temperatura, ao contrário que a fisisorção que aumenta à medida que a temperatura diminui<sup>18,66</sup>.

Apesar desta classificação ser amplamente aceita, na prática não podem ser classificadas as interações entre adsorvente-adsorvato estritamente num único tipo de adsorção, já que muitos destes processos combinados ocorrem como resultado de interações específicas entre elementos estruturais do adsorvente e do adsorvato.

### **2.1.1.1 Isotermas: Equilíbrio de adsorção.**

Ao longo dos últimos 30 anos diversos novos tipos característicos de isotermas foram identificados e tem mostrado estar estreitamente relacionados com estruturas de poros particulares. Por isso, considera-se oportuno refinar as classificações originais da IUPAC das isotermas de fisisorção e dos ciclos de histerese associados. A classificação atualizada pela IUPAC do ano 2015<sup>67</sup> das isotermas de fisisorção é mostrada na **Figura 1**.



**Figura 1** Classificação de isothermas de fisisorção<sup>67,68</sup>

As isothermas reversíveis Tipo I são dadas por sólidos microporosos que possuem superfícies externas relativamente pequenas (por exemplo, alguns carvões ativados, algumas zeólitas e certos óxidos porosos). Uma isoterma do Tipo I é côncava ao eixo  $p/p^0$  e a quantidade adsorvida aproxima-se de um valor limite. Esta adsorção limitante é governada pelo volume do microporo acessível e não pela área de superfície interna. Uma adsorção íngreme a  $p/p^0$  muito baixa é devida a interações adsorvente-adsorvato em microporos estreitos (microporos de dimensões moleculares), resultando em enchimento do microporo a baixa  $p/p^0$ . Para a adsorção de Nitrogênio e Argônio a 77 K

e 87 K, respectivamente, as isotermas do Tipo I (a) são dadas por materiais microporosos, tendo principalmente microporos estreitos (de largura  $\sim 1$  nm); as isotermas de Tipo I (b) são encontradas em materiais que têm distribuições de tamanho de poro numa gama mais larga incluindo microporos mais largos e possivelmente mesoporos estreitos ( $\sim 2,5$  nm)<sup>67,68</sup>.

As isotermas Reversíveis do Tipo II são dadas pela fisissorção da maioria dos gases em adsorventes não porosos ou microporosos. O resultado é a adsorção irrestrita monocamada-multicamada até elevadas  $p/p^0$ . O ponto B - o início da seção média quase linear - geralmente corresponde à conclusão da cobertura monocamada. Uma curvatura mais gradual (isto é, um ponto B menos distintivo) é uma indicação de uma quantidade significativa de sobreposição da cobertura monocamada e do início da adsorção multicamada. A espessura da camada múltipla adsorvida geralmente parece aumentar sem limite quando  $p/p^0 = 1$ <sup>67,68</sup>.

No caso das *Isotermas tipo III*, não há Ponto B e, portanto, nenhuma formação de monocamada identificável; as interações adsorvente-adsorvato são agora relativamente fracas e as moléculas adsorvidas são agrupadas em torno dos locais mais favoráveis na superfície de um sólido não poroso ou macroporoso. Em contraste com uma isoterma de Tipo II, a quantidade adsorvida permanece finita à pressão de saturação (isto é, a  $p/p^0 = 1$ )<sup>67,68</sup>.

As isotermas de Tipo IV, são dadas por adsorventes mesoporosos (por exemplo, muitos géis de óxido, adsorventes industriais e peneiras moleculares mesoporosas). O comportamento de adsorção em mesoporos é determinado pelas interações adsorptivas do adsorvente e também pelas interações entre as moléculas no estado condensado. Neste caso, a adsorção monocamada-multicamada inicial nas paredes do mesoporo toma o mesmo caminho que a parte correspondente de uma isoterma de Tipo II, e é seguida pela condensação no poro. A condensação nos poros é o fenómeno pelo qual um gás condensa a uma fase líquida num poro a uma pressão  $p$  inferior à pressão de saturação  $p^0$  do líquido puro<sup>69,70</sup>.

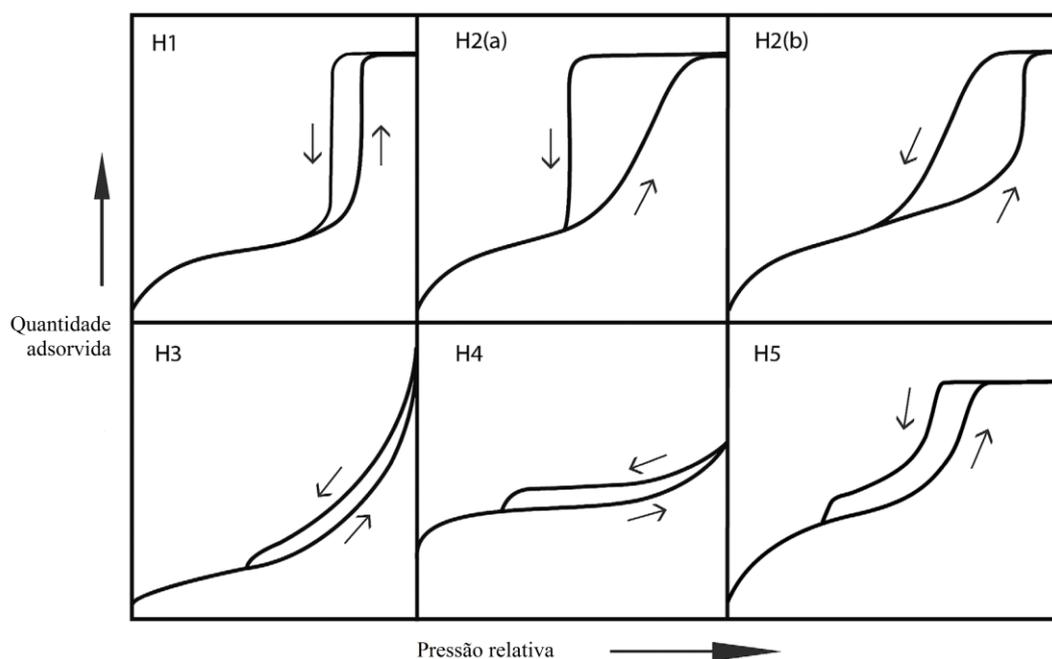
No caso de uma *isoterma de tipo IVa*, a condensação capilar é acompanhada por histerese. Isto ocorre quando a largura dos poros excede uma determinada largura crítica que é dependente do sistema de adsorção e da temperatura<sup>69,71,72</sup>. Adsorventes com mesoporos de menor largura, apresentam isotermas completamente reversíveis *tipo IVb*. Em princípio, as isotermas de Tipo IVb são também dadas por mesoporos cônicos e

cilíndricos que são fechados na extremidade cônica.

No intervalo de baixa  $p/p^0$ , a forma isotérmica de Tipo V é muito semelhante à do Tipo III, o que pode ser atribuído a interações relativamente fracas adsorvente-adsorvato. A isoterma de tipo VI reversível é representativa da adsorção camada a camada numa superfície não porosa altamente uniforme. A altura de cada platô representa a capacidade por cada camada adsorvida. Entre os melhores exemplos de isotermas de Tipo VI encontram-se os obtidos com argônio ou criptônio a baixa temperatura em carvões pretos grafitizados<sup>67</sup>.

### 2.1.1.1 Histereses de adsorção

Formas diferentes de histerese têm sido reportadas, porém os principais tipos são mostrados na **Figura 2**: tipos H1, H2(a), H3 e H4 foram identificados na classificação original IUPAC de 1985, que agora é estendida à luz de resultados mais recentes. Cada um destes seis tipos característicos é estreitamente relacionado com características particulares da estrutura de poros e mecanismo de adsorção subjacente<sup>67,68</sup>.



**Figura 2** Classificação de loops de histereses<sup>67,68</sup>

O loop de Tipo H1 encontra-se em materiais que exibem uma estreita distribuição de mesoporos uniformes, como por exemplo em sílicas modeladas (por exemplo a SBA-15) e carvões mesoporosos ordenados. Normalmente, os efeitos de rede são mínimos e o íngreme e estreito loop é um sinal claro de condensação retardada no ramo de adsorção<sup>69</sup>.

Os ciclos de histerese do Tipo H2 são dados por estruturas de poros mais complexas nas quais os efeitos de rede são importantes. O ramo de dessorção muito íngreme é uma característica dos loops H2 (a) e pode ser atribuído ao bloqueio/percolação de poros numa estreita faixa de poros ou à evaporação induzida por cavitação. O loop Tipo H2 (b) também está associado com o bloqueio de poros, mas a distribuição de tamanho da largura do pescoço é agora muito maior<sup>67</sup>.

Existem duas características que identificam o loop de Tipo H3: (1) o ramo de adsorção se assemelha a uma isoterma de Tipo II (2) e o limite inferior do ramo de dessorção que está normalmente localizado no  $p/p^0$  induzido pela cavitação<sup>67</sup>.

O loop H4 é um tanto semelhante, mas o ramo de adsorção é agora um composto dos Tipos I e II, sendo a captação mais pronunciada a baixa  $p/p^0$ , associada ao enchimento de microporos.

Embora o loop de Tipo H5 não seja usual, tem uma forma distintiva associada a certas estruturas de poros que contêm mesoporos abertos e parcialmente bloqueados.

Como já foi indicado, a característica comum dos loops H3, H4 e H5 é a diminuição brusca do ramo de dessorção. Geralmente, isto está localizado numa gama estreita de  $p/p^0$  para a adsorção e temperatura específica (por exemplo, a  $p/p^0 \sim 0,4 - 0,5$  para Nitrogênio a temperaturas de 77 K)<sup>67,68</sup>.

### **2.1.1.2 Adsorção física de gases sobre carvões ativados**

Em geral, a quantidade adsorvida de um gás aumenta com o aumento da pressão e com a diminuição da temperatura. Quando a temperatura é maior que o valor crítico do adsorvato (gás hiper crítico), e as pressões são suficientemente elevadas (várias atmosferas), observa-se que a isoterma de adsorção passa por um máximo. A maior

parte dos primeiros estudos em adsorção física efetuaram-se usando materiais carbonados como adsorventes, em parte pelo interesse industrial que apresentam e pela grande superfície que eles têm (até 1800 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), o que facilitava a obtenção de dados com precisão elevada.

Os fatores que influenciam a adsorção de gases em superfícies sólidas são: temperatura, pressão, natureza e área de superfície do adsorvente e natureza e temperatura crítica do adsorvato<sup>73</sup>.

#### **2.1.1.2.1 Aplicações: caracterização de textura**

A área superficial (ou área de superfície) de um carvão ativado é geralmente determinada pela adsorção de um gás ou vapor sob condições isotérmicas. A isoterma de adsorção é analisada pela aplicação de uma equação dada para determinar o denominado volume de monocamada, a partir do qual se calcula a área específica do carvão, se é conhecida a área ocupada por cada molécula.

A equação geralmente mais utilizada para calcular a área de superfície é a de BET<sup>74</sup>. Em conjunto com a aplicação de outros modelos, como o Dubinin-Radushkevich<sup>75</sup>, Dubinin-Astakhov<sup>76,77</sup>, Barret, Joyner e Halenda e cálculos baseados na teoria de funcional de densidade<sup>78</sup>, é possível conhecer o volume, tamanho e distribuição de poros.

##### **2.1.1.2.1.1 Modelo de BET (Cálculo de superfície específica):**

A teoria BET considera que a superfície do adsorvente é energeticamente homogênea, as moléculas do adsorvato são adsorvidas sobre a superfície em camadas sucessivas; as interações entre estas camadas podem ser do tipo eletrostático e é possível a formação de multicamadas<sup>74</sup>.

O modelo é descrito pela seguinte expressão matemática:

$$\frac{p}{V(p^0-p)} = \frac{1}{(V_m C)} + \left[ \frac{C-1}{V_m C} \right] \frac{p}{p^0} \quad (1)$$

Onde,  $V$  é o volume de gás adsorvido (nas condições normais de pressão e temperatura: 760 mmHg e 273,15 K) a uma pressão parcial de ( $p$ ) de adsorbato,  $p^0$  é a pressão de saturação do gás (geralmente Nitrogênio), a 77 K, é o  $V_m$  é o volume de gás

necessário para formar a monocamada e  $C$  é uma constante relacionada com a entalpia de adsorção.

A área de superfície ( $S$ ) da amostra (área BET), uma vez conhecido o volume de gás adsorvido na monocamada ( $V_m$ ) é obtido a partir da seguinte equação:

$$S = \frac{V_m A_v N}{V_L} \quad (2)$$

Onde  $A_v$  é o número de Avogadro,  $V_L$  é o volume molar do gás e  $N$  é a área ocupada por cada molécula de Nitrogênio adsorvido ( $0,162 \text{ nm}^2$ ).

#### **2.1.1.2.1.2 Modelos de Dubinin-Radushkevich e Dubinin-Astakhov (Cálculo de volume e distribuição de tamanho de poros a baixas pressões):**

Dubinin e Radushkevich (DR) propuseram uma equação para descrever a adsorção física dos gases em sólidos microporosos. Um postulado central no desenvolvimento desta teoria é uma função do potencial de adsorção. Dubinin e Astakhov, subsequentemente, ampliaram ainda mais a equação DR, introduzindo o parâmetro  $n$  adicional que está associado à heterogeneidade da superfície dos adsorventes microporosos que têm uma distribuição mais ampla de tamanho de poro<sup>75,76</sup>.

#### **2.1.1.2.1.3 Equação Dubinin Radushkevich (DR)**

A pressões muito baixas, isto é,  $p/p^0 \leq 0,1$ , é realizado o processo de enchimento de microporos. No trabalho original de Dubinin, afirmou-se que para um determinado adsorvente e diferentes adsorvatos, o mesmo valor do potencial de adsorção, implicava a adsorção de volumes iguais. Assim, pode-se caracterizar a interação entre um adsorvente e um determinado adsorvato por seu potencial de adsorção, que está dado pela seguinte equação<sup>75,76</sup>:

$$f\left(\frac{A_a}{E}, n\right) = \exp\left[-\left(\frac{A_a}{E^n}\right)\right] \quad (3)$$

e

$$\theta = f\left(\frac{A_a}{E}, n\right) \quad (4)$$

Assim,  $f$  é a função considerada como a distribuição de microporos,  $\theta$  o trabalho diferencial molar de adsorção e  $n$  o parâmetro associado com a função de distribuição. A energia característica de energia  $E$ , é uma medida da força de adsorção entre o adsorvato e adsorvente. O parâmetro  $n = 2$  foi sugerido pela primeira vez por Dubinin Radushkevich e (1947), e o resultado equação seria:

$$\theta = \exp\left[-\left(\frac{A_a}{E^2}\right)\right] \quad (5)$$

Onde o potencial de adsorção,  $A_a$ , define-se como:

$$A_a = RT \ln\left(\frac{c_0}{c_{eq}}\right) \quad (6)$$

#### 2.1.1.2.1.4 Equação de Dubinin-Astakhov (DA)

Diferentes autores postulam que a equação DR só pode ser aplicada para sólidos com uma estrutura microporosa uniforme. Várias equações têm sido propostas para carvões com uma estrutura microporosa não homogênea. Uma delas é a equação conhecida como Dubinin-Astakhov<sup>77,78</sup>.

##### 2.1.1.2.1.4.1 O parâmetro $n$ de heterogeneidade

Este parâmetro pode ser utilizado como um parâmetro empírico para caracterizar a heterogeneidade do sistema. Uma vez que é empírico, não aponta para conhecer a origem da heterogeneidade. No entanto, ele pode ser usado como uma medida macroscópica da nitidez da distribuição de tamanho dos microporos. Para os sólidos que tem uma distribuição estreita de tamanho de microporos, tais como carvões empregados na peneira molecular, a equação DA com  $n = 3$ , descreve bem os dados. Portanto, se o parâmetro  $n$  de um dado sistema é diferente de 3 (geralmente menor que 3), diz-se que o sistema é heterogêneo ou tem uma distribuição de tamanho de microporos mais ampla. Os valores típicos de  $n$  para carvões ativados são 1.2 a 1.8<sup>77,78</sup>.

### 2.1.1.2.1.5 Modelo Barret, Joyner e Halenda

Assumindo que a pressão relativa inicial ( $p/p^0$ ) é próximo da unidade, todos os poros estão preenchidos com líquido, o qual é característico dos sólidos mesoporosos<sup>72</sup>.

O maior poro de raio  $r_{pl}$ , tem uma camada de moléculas de Nitrogênio de espessura  $t_l$ . No interior, este comporta-se como um capilar de raio  $r_k$ , onde ocorre a evaporação a medida que a pressão relativa diminui. O raio de Kelvin raio ( $r_k$ ), é dada por:

$$r_k = \frac{-f\gamma V_L \cos \phi}{\ln\left(\frac{p}{p^0}\right)RT} \quad (7)$$

Onde  $f$  é um fator de forma que depende da geometria do menisco capilar (cilíndrico  $f=1$ , hemisférico  $f=2$ , esférico  $f=3$ );  $\gamma$  é a tensão superficial do líquido (para  $N_2$  é 8,85 ergs /  $cm^2$  a 77K),  $V_L$  é o volume molar do líquido ( $34,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) e  $\phi$  é o ângulo de contato (como o  $N_2$  molha completamente a superfície coberta com a camada adsorvida,  $\phi = 0$  y  $\cos\phi = 1$ ).

O raio médio capilar é expresso como:

$$\bar{r}_c = \bar{r}_p - \bar{t}_r \quad (8)$$

Onde  $t_r$  é a espessura da camada adsorvida, o raio médio numa gama de pressão relativa determinada, e é calculada a partir da seguinte equação:

$$t(A^\circ) = \left[ \frac{13,99}{\log\left(\frac{p^0}{p}\right) + 0,034} \right]^{1/2} \quad (9)$$

A partir desta equação é possível deduzir para cada  $p/p^0$  de esvaziamento do poro o volume ocupado no mesmo. Desta forma a partir do diferencial de volume em relação ao tamanho conhece-se a distribuição de tamanho de poro.

### 2.1.1.2.1.6 Teoria funcional da densidade

A teoria funcional da Densidade (DFT) aplicada para o cálculo da distribuição do tamanho dos poros das isotermas de adsorção fornece uma aproximação mais razoável e versátil para o cálculo dos parâmetros estruturais dos poros em comparação com métodos convencionais baseados na equação de Kelvin<sup>72,79,80</sup>. Os métodos NLDFT

(non-local density functional theory) tem em conta a complexidade associada com a natureza da histerese das isotermas de adsorção que esconde uma série de fenômenos físicos relacionados com a geometria específica de uma determinada estrutura dos poros<sup>78</sup>.

A principal diferença entre NLDFT e QSDFT (Quenched Solid Density Functional Theory)<sup>79,80,81</sup> é a maneira que considera a interação entre o adsorbato e adsorvente dentro dos modelos. Em NLDFT, o adsorvente é considerado como uma superfície plana (macia, homogênea), enquanto que no modelo de QSDFT<sup>79</sup>, a interação entre o adsorvente e adsorbato é levado em conta explicitamente dando lugar a uma superfície que é considerada rugosa e heterogênea. As diferenças entre os erros podem ser considerados como um meio para determinar o significado de ajuste do modelo, quando apresentam-se com carvões ativados que tem uma morfologia desconhecida.

### 2.1.1.3 Adsorção líquido-sólido

As forças intermoleculares desequilibradas existentes na superfície de um sólido, tal como o carvão ativado produzem atração ou repulsão das moléculas encontradas na interface entre uma solução líquida e uma superfície sólida. Assim, as moléculas que possuem certa afinidade pelo sólido acumulam-se na superfície da mesma, fenômeno conhecido como adsorção<sup>82</sup>.

A adsorção em fase líquida-sólida é devido às interações entre o soluto em solução, os sítios ativos sobre a superfície do adsorvente e a capacidade de adsorção dependerá de todas as variáveis ou fatores que influenciam estas interações. Os principais fatores são<sup>82,83</sup>:

- **Propriedades de textura do adsorvente:** as principais propriedades de textura são a área específica, volume de poros e diâmetro médio dos poros. A capacidade de adsorção depende das propriedades de textura, já que afetam a disponibilidade e acessibilidade da área onde a adsorção ocorre.
- **Carga de superfície do adsorvente:** tipicamente, a superfície de um adsorvente na solução aquosa pode estar carregada positivamente, neutra ou negativamente, dependendo da natureza da superfície do adsorvente, tipo de íons presentes e o pH da solução. A distribuição de carga superficial em relação ao pH da solução

é uma informação importante porque ajuda a explicar a adsorção de íons e elucidar o mecanismo de adsorção.

- **Efeito do pH da solução:** o pH influencia grandemente o equilíbrio de adsorção, já que a carga da superfície do adsorvente e espécies ou complexos iônicos formados pelo soluto em solução aquosa estão em função do pH.
- **Efeito da temperatura:** as interações entre o soluto e os locais ativos da superfície dependem da temperatura, por esta razão, o equilíbrio de adsorção é uma função da mesma. Dependendo do adsorvente e do soluto, a temperatura pode favorecer, desfavorecer ou não afetar o equilíbrio de adsorção, já que o mesmo ocorre quando não existem gradientes de nenhum tipo entre o soluto em solução aquosa e o soluto adsorvido na superfície do adsorvente.

#### 2.1.1.4 Adsorção e carvões ativados

O carvão ativado é sem dúvida o adsorvente mais utilizado para o tratamento de efluentes na remoção de diferentes contaminantes. Nos últimos anos, grandes variedades de precursores de carbono de baixo custo têm sido usadas, no sentido de se preparar carvões ativos com capacidade de remover diversos poluentes de efluentes aquosos<sup>49,84,85,86,87,88</sup>.

O termo carvão ativado, refere-se basicamente a materiais carbonosos<sup>89</sup>, com alta porosidade, estabilidade físico-química<sup>90</sup>, capacidade adsortiva<sup>91</sup>, e área superficial<sup>92,93</sup>. Entretanto, as características de textura dos carvões ativados dependem do precursor orgânico utilizado na preparação<sup>94</sup>, bem como das condições experimentais dos processos de ativação<sup>18,94</sup>. Carvões ativados são preparados através da ativação física ou química ou ambos métodos de ativação<sup>95, 96</sup>.

Na ativação física, os precursores são primeiramente carbonizados (400-600°C em atmosfera inerte) e após ativados por vapor de água ou dióxido de carbono a altas temperaturas (900-1100°C). Isso significa que a ativação física envolve dois passos: a carbonização e a ativação. Por outro lado, na ativação química os precursores são inicialmente impregnados por agentes ativantes e essa mistura é pirolisada em atmosfera inerte (500-700°C) formando um material carbonado. Numa etapa posterior, os componentes inorgânicos são lixiviados do material carbonado, formando o carvão ativo<sup>97</sup>.

Em geral, a ativação física exige altas temperaturas e longo tempo de ativação em comparação com a ativação química. No entanto, na ativação química do carvão é necessária uma extração exaustiva do material carbonizado após a pirólise para eliminar os agentes químicos adicionados<sup>49</sup>.

Quando a carbonização é realizada sob atmosfera inerte, o processo é chamado de pirólise. Durante a pirólise, ocorre a decomposição térmica do precursor, eliminando a maior parte dos elementos voláteis como CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, entre outros, e produzindo uma massa fixa de carvão com uma estrutura rudimentar de poros (poros muito pequenos e fechados)<sup>97,98</sup>.

Com relação à forma de aquecimento, a pirólise pode ser convencional e por micro-ondas. Fornos tubulares convencionais cuja distribuição do calor é por convecção e irradiação são os mais comumente empregados na preparação de carvões ativos<sup>96</sup>. Este método tem desvantagens econômicas, porque requer longo tempo de pirólise usando atmosfera inerte, tornando o processo oneroso. Também considerando a dimensão do forno tubular, existe um gradiente térmico desde a superfície do material até o núcleo, que pode de alguma forma afetar a qualidade do carvão ativo obtido<sup>20,99</sup>.

A pirólise assistida por micro-ondas para a preparação dos carvões ativados tem sido reportada recentemente<sup>21,100,101,102,103,104,105</sup>. Uma das vantagens do aquecimento por micro-ondas sobre o método convencional é o curto tempo usado para o tratamento (<11min), resultando na conservação de energia e redução nas despesas relacionadas à utilização de atmosfera inerte durante a pirólise<sup>20,99</sup>. O modo pelo qual o calor é gerado no aquecimento por micro-ondas é diferente do convencional. O calor no micro-ondas é facilmente gerado por condução iônica e rotação dipolo das moléculas na amostra, o qual rapidamente aumenta sua temperatura e produz uma distribuição de temperatura uniforme em toda a amostra<sup>20,99</sup>. No aquecimento por micro-ondas, não há nenhum contato direto da fonte de radiação com a amostra.

Muitos pesquisadores têm produzido carvões ativados através de pirólise assistida por micro-ondas<sup>106</sup>, a partir de diferentes precursores orgânicos, como casca de palma de óleo<sup>98,107,108</sup>, casca de durian<sup>101</sup>, casca de banana<sup>102</sup>, bagaço de cana<sup>101</sup>, palmiste<sup>103</sup>, casca de cacau<sup>21</sup>, casca de rambutan<sup>108</sup>, sementes Albizia<sup>109,110</sup>, casca de romã<sup>111</sup>, resíduos de macroalgas<sup>112</sup>, lamas das fábricas de celulose<sup>113</sup>, erva daninha<sup>114</sup>, talo de lótus<sup>115</sup>, semente de macadâmia<sup>116</sup>, resíduos de lignina industrial, casca de amendoim<sup>117</sup>, palha de milho<sup>118</sup>, etc.

### 2.1.1.5 Bioissorção

Na natureza, alguns processos podem ser observados e ocorrem espontaneamente no ambiente. Compostos químicos solúveis estão presentes em ambientes aquosos, onde a biomassa pode ser encontrada e adsorvatos podem interagir com materiais biológicos ligando-se a superfícies celulares no processo chamado de bioissorção ou se acumulam dentro das células via o processo de bioacumulação<sup>119,120</sup>.

Nos últimos vinte anos, os estudos sobre a adsorção com biomassa (bioissorção) puseram em evidência sua potencialidade como um método adequado para o tratamento de efluentes<sup>121,122</sup>.

A bioissorção é definida como a propriedade de certas biomoléculas (ou tipos de biomassa) de se ligar e concentrar íons selecionados ou outras moléculas em soluções aquosas. Ao contrário que um fenômeno mais complexo de bioacumulação baseado no transporte metabólico ativo, a bioissorção por biomassa morta (ou por algumas moléculas e / ou seus grupos ativos) é passiva e baseia-se principalmente na "afinidade" entre o bioissorvente e o adsorvato<sup>123</sup>.

A bioissorção ocorre por biomassas microbianas (bactérias, leveduras, fungos filamentosos e algas) ou resíduos da indústria e da agricultura (ou seja, casca de pinhão, sabugo de milho, bagaço de cana, casca de arroz, quitosana, couro, etc.). O processo engloba uma série de fenômenos independentes de metabolismo (adsorção física e química, interação eletrostática, troca iônica, complexação, quelação e microprecipitação) que ocorrem principalmente no nível da parede celular<sup>121</sup>.

A bioissorção pode ser realizada também por biomassa morta ou por fragmentos de células e tecidos, os quais podem ter algumas vantagens como a facilidade e a segurança do manuseio e preparação do substrato biológico<sup>124,125,126</sup>.

Além disso, a utilização de células mortas em bioissorção tem a vantagem que estas células não são afetadas por resíduos tóxicos e não requerem um fornecimento contínuo de nutrientes. Elas podem ser regeneradas e reutilizadas a partir de diversos ciclos. As células mortas podem ser armazenadas ou utilizadas por longos períodos à temperatura ambiente, sem putrefação<sup>127</sup>.

No caso da adsorção de corantes, este processo fornece duas vantagens principais: (I) a biomassa como bioissorvente é barata, geralmente é recuperada na forma

de material residual e o adsorvente gasto pode ser digerido por meio de fermentações<sup>128</sup>; (II) A composição da parede celular e o processo de inativação (ruptura da célula por meio de autoclave), fornece grande diversidade de locais ativos e grande superfícies específicas. Esta última característica realça o processo de descoloração dos efluentes têxteis, que normalmente contêm vários tipos de corantes, de diversas estruturas químicas<sup>129</sup>.

#### **2.1.1.5.1 Fungos na biossorção**

Estudos têm reportado o uso de biomassas metabolicamente inativas como materiais biossorventes para a remoção de corantes e metais pesados em solução aquosa<sup>29,30,31,32,33,34</sup>. A biossorção a partir de biomassa de fungos mortos tem sido referenciada na literatura mostrando-se como um material efetivo para a remoção de cor devido a sua alta capacidade de adsorção e baixo custo<sup>35</sup>, além, igualmente favorece a adsorção devido à sua estabilidade, biodegradabilidade e baixo perfil toxicológico<sup>28,36</sup>.

Paredes das células fúngicas são estruturas complexas macromoleculares compostos por quitinas, glucanos, mananas e proteínas, mas também contém polissacarídeos, lipídios e pigmentos, por exemplo, a melanina<sup>130</sup>. Esta variedade de componentes estruturais garante que grupos funcionais diversos se ligam facilmente a íons metálicos, em diferentes graus<sup>124,131</sup>.

Existe um grupo de fungos que produz o complexo enzimático lacase, o qual encontra-se amplamente distribuído em ascomicetos, deuteromicetos e basidiomicetos. Estes fungos produtores de lacases (chamados fungos degradantes de madeira) incluem: o *Trametes (Coriolus) versicolor*, *Trametes hirsute*, *Trametes ochracea*, *Trametes villosa*, *Trametes gallica*, *Cerrena maxima*, *Phlebia radiata*, *Coriolopsis polyzona*, *Lentinus tigrinus*, *Plreurotus eryngii*, etc<sup>132</sup>.

Especialmente, sabe-se que fungos basidiomicetos possuem uma capacidade única para quebrar o polímero de lignina termocalcitante em dióxido de carbono e água e um enorme potencial para biodegradar uma vasta gama de poluentes ambientais tóxicos, incluindo aqueles que são normalmente resistentes à degradação bacteriana. O *Trametes sp.* tem sido um dos membros mais amplamente estudados deste grupo. Uma grande quantidade de informação tem sido referenciada sobre a biodegradação de

lignocelulose e xenobióticos por este fungo<sup>133</sup>, bem como a produção e regulação da enzima que degrada lignina<sup>134,135,136</sup>.

Para a biossorção de corantes, a biomassa a partir de *Trametes versicolor* nativa e tratada termicamente, tem sido usado para a remoção dos corantes Azul Direto 1 (AD-1) e Vermelho Direto 128 (VD-128). Os resultados do estudo mostraram que a modificação da superfície física pode ser utilizada para maximizar a eficiência na remoção de corante desde a biomassa fúngica. As capacidades máximas de biossorção da biomassa nativa e tratada termicamente foram 101,1 e 152,3 mg g<sup>-1</sup> respectivamente para o AD-1 e 189,7 e 225,4 mg g<sup>-1</sup> para o VD-128<sup>137</sup>.

Outros autores relataram a remoção do corante Azul Ácido 161(AA-161), com *Trametes versicolor*<sup>138</sup>, fazendo uma comparação, com quitosana e carvão ativado em pó acidificado (PAC). De acordo ao modelo de Langmuir as capacidades de adsorção foram 206.8, 471.6 e 432.2 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente do corante, a 45 °C.

Também o fungo *Trametes sp.* SC-10 foi utilizado por autores do grupo de pesquisa do Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO-UFRGS) para estudo de biodegradação de corantes<sup>13</sup>.

#### **2.1.1.6 Adsorção em solução aquosa**

Entre os principais fatores que influenciam o processo de adsorção na interface sólido-líquido, encontram-se as características físico-químicas do sistema adsorvente-adsorvato, tais como; pH, hidrofobicidade, solubilidade e temperatura do sistema sólido-líquido assim como a porosidade e estrutura de poros do adsorvente, a relação massa do adsorvente/volume de solução do adsorvato, a concentração inicial do adsorvato, e a temperatura do sistema sólido-líquido na adsorção. Entre as características físico-químicas do adsorvente podem-se mencionar a área superficial, tamanho e distribuição de poros, a química da superfície (grupos funcionais). No entanto, entre as características do adsorvato mencionam-se: massa molar, solubilidade, polaridade, pK<sub>a</sub> (para ácidos ou bases), e a natureza dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente.

A adsorção de substâncias orgânicas em solução aquosa em superfícies sólidas é determinada pelas propriedades do adsorvato (corante), o adsorvente (carvão ativado) e

o solvente (água). Este tipo de adsorção em fase líquida é um processo complexo e existem ainda muitas dificuldades para explicar, a principal razão é o grande número de variáveis envolvidas. A natureza química do adsorvato, solubilidade, tamanho e peso molecular, o tipo de grupos funcionais, efeito de dissociação, de associação e de solvatação são os principais fatores que influenciam a adsorção.

A estrutura do poro, a capacidade de adsorção e o caráter químico dos grupos da superfície, caracterizam as propriedades de adsorção do adsorvente. Finalmente, a presença competitiva de outros solutos e moléculas de solvente como a força iônica e o pH da solução, que determina a carga da superfície do sólido, afetam de forma proeminente a adsorção e as interações moleculares com água influenciam inerentemente as interações geradas no processo de adsorção do adsorvato com o adsorvente, visto que em espécies de soluções aquosas podem se formar espécies carregadas e assim, uma interface entre o solvente e o sólido<sup>139,140</sup>.

#### **2.1.1.7 Modelos de equilíbrio em solução**

O equilíbrio de adsorção é representado pela quantidade de soluto adsorvido pela unidade de massa do adsorvente, em função da concentração do soluto em solução. Existem diversos modelos teóricos e semi-empíricos que permitem explicar o comportamento experimental das isotermas, os quais supõem temperatura constante, no estudo de equilíbrios de adsorção. Entre estes encontram-se modelos que usam dois parâmetros como Langmuir e Freundlich, ou três parâmetros que incluem o de Liu, entre outros. A seguir, descrevem-se detalhes dos modelos usados nesta pesquisa.

O modelo de Langmuir assume energia uniforme de adsorção para todos os sítios ativos disponíveis<sup>141</sup>, ou seja, na adsorção, cada molécula possui sempre a mesma entalpia de adsorção e a mesma energia de ativação para todos os sítios ativos, forma-se uma única camada do adsorvato na superfície do adsorvente (adsorção em monocamada) onde os adsorvatos não interagem entre si. Graficamente, o modelo é caracterizado por uma saturação de equilíbrio, onde uma molécula ocupa apenas um único sítio ativo<sup>142,143,145</sup>.

Este modelo está representado através da seguinte expressão matemática<sup>146</sup>:

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (10)$$

Outro modelo bastante conhecido e utilizado é de Freundlich, considera que a adsorção é exponencial e infinita não ocorrendo a saturação do adsorvente<sup>171</sup>. Este modelo empírico pode ser aplicado a adsorção de múltiplas camadas, sendo que as energias dos os sítios ativos não são as mesmas<sup>142,143,147</sup>. Pode ser formada uma segunda camada do adsorvato sobre o adsorvente, sem que a primeira camada seja completa. A **Equação 11**, descreve o modelo de Freundlich:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad (11)$$

O modelo de Liu é uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich, que desconsidera a suposição de monocamada do modelo de Langmuir, e a adsorção infinita do modelo de Freundlich. O modelo Liu prevê que os sítios ativos do adsorvente não possuem a mesma energia. Portanto, o adsorvente pode apresentar sítios ativos preferenciais pelas moléculas do adsorvato a serem ocupados<sup>146,148</sup>, no entanto, a saturação dos locais ativos deve ocorrer ao contrário do previsto pelo modelo de Freundlich. O modelo de Liu representa-se com a seguinte expressão (**Equação 12**):

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot (K_g \cdot C_e)^{n_L}}{1 + (K_g \cdot C_e)^{n_L}} \quad (12)$$

Sendo:

$q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) é a quantidade de adsorvato removido pelo adsorvente no equilíbrio;

$C_e$  (mg L<sup>-1</sup>) é a concentração no equilíbrio do adsorvato;

$Q_{\max}$  (mg g<sup>-1</sup>) é a capacidade máxima de adsorção;

$K_L$  (L mg<sup>-1</sup>),  $K_F$  [mg g<sup>-1</sup>(mg L<sup>-1</sup>)<sup>-1/n<sub>F</sub></sup>] e  $K_g$  (L mg<sup>-1</sup>) são as constantes de equilíbrio de Langmuir, Freundlich e Liu, respectivamente;

$n_F$  e  $n_L$  são os expoentes dos modelos de Freundlich e Liu, respectivamente, ( $n_F$  e  $n_L$  são adimensionais).

### 2.1.1.8 Modelos de cinética em solução

De modo a investigar o mecanismo de adsorção existem modelos cinéticos de adsorção baseados em reações químicas e transporte de massa, diferentes modelos são usados para realizar a interpretação dos resultados experimentais.

O primeiro modelo aplicado aos dados experimentais, foi o modelo de Pseudo-primeira ordem, onde  $q_e$  e  $q_t$  referem-se às quantidades de adsorvato ( $\text{mg L}^{-1}$ ) adsorvido no adsorvente no tempo de equilíbrio, e em qualquer tempo  $t$  (min), e  $k_1$  é a constante de taxa de adsorção de Lagergren ( $\text{min}^{-1}$ ) respectivamente. O modelo de Pseudo-primeira ordem apresenta a seguinte equação:

$$q_t = q_e \cdot [1 - \exp(-k_1 \cdot t)] \quad (13)$$

O modelo de Pseudo-segunda ordem, foi introduzido no meio da década dos anos 80<sup>149,150,151</sup>. No entanto, não era muito popular até 1999, quando Ho e McKay<sup>146,152</sup>, analisaram uma série de resultados experimentais obtidos a partir da literatura. O modelo de Pseudo-Segunda ordem é empregue da seguinte forma:

$$q_t = q_e \cdot \frac{q_e}{[k_2(q_e) \cdot t + 1]} \quad (14)$$

Finalmente, foi usado o Modelo de Ordem Fracionária de Avrami, onde a adsorção é visualizada utilizando a função exponencial de Avrami, que é uma adaptação da cinética de decomposição térmica<sup>146,153</sup>.

$$q_t = q_e \cdot \left\{ 1 - \exp[-(k_{AV} \cdot t)]^{n_{AV}} \right\} \quad (15)$$

Apesar de os modelos cinéticos de Pseudo-Primeira e Pseudo-Segunda ordem, serem popularmente usados em diferentes trabalhos de adsorção, a determinação de alguns parâmetros cinéticos, como possíveis alterações das taxas de adsorção em função da concentração inicial e do tempo de adsorção, bem como a determinação de ordens cinéticas fracionárias, ainda se encontram carentes nestes modelos de cinética de

adsorção. Desta forma, este último modelo de Avrami, é uma alternativa, a fim de encontrar uma boa relação entre os dados experimentais e a correlação calculada<sup>153,154</sup>.

De acordo com as **Equações 13, 14 e 15,**

$t$  (min) representa o tempo de contato entre adsorvente e adsorvato;

$q_t$  (mg g<sup>-1</sup>) representa a quantidade de PA-210 (Preto Acido 210) ou VA-357 (Vermelho Acido 357) adsorvido no AMWCTS (*Acidified Microwave Carbon Tannery Sludge*-Carvão ativo obtido por pirólise assistida por micro-ondas de lodo de curtume depois da acidificação) num tempo  $t$ ;

$q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) representa a quantidade de PA-210 e VA-357 adsorvido no equilíbrio;

$k_1$  (min<sup>-1</sup>) e  $k_2$  (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) representa a constante de taxa de adsorção dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, respectivamente;

$k_{AV}$  (min<sup>-1</sup>) é a constante de taxa de adsorção do modelo de Avrami, no entanto,  $n_{AV}$  denota a ordem cinética fracionária (Avrami), a qual está relacionada com o mecanismo de adsorção.

### 2.1.2 Coagulação -floculação

A coagulação e a floculação são etapas de processos fundamentais na maior parte de estações de tratamento de águas residuais. As partículas coloidais e outras matérias finamente separadas podem ser aglomeradas para formar partículas de tamanho maior que podem subsequentemente ser removidas de uma forma mais eficiente<sup>155</sup>.

A agregação baseada na redução das forças de repulsão entre partículas é conhecida como o processo de coagulação, porém os agregados resultantes deste fenômeno são chamados coágulos. Se a coagulação é induzida pela ação de uma ponte polimérica, o processo é chamado de floculação e seus agregados são chamados de flocos. Quando a aglomeração é conseguida como resultado da ação de um líquido pela formação de uma ponte, tal como o óleo, o processo é chamado como aglomeração, e seus agregados são chamados de aglomerados.

O mecanismo inclui os processos envolvidos na coagulação (exemplo: a ação de eletrólitos) e pontes de floculação por polímeros inorgânicos ou por precipitação de

hidróxidos metálicos. Este último processo é conhecido como floculação de varredura<sup>154</sup>.

A coagulação no tratamento de água ocorre predominantemente através de dois mecanismos<sup>156</sup>:

- A adsorção das espécies solúveis de hidrólise sobre no colóide e desestabilização.
- A coagulação de varredura: onde o colóide é aprisionado dentro do produto de precipitação (por exemplo, hidróxido de alumínio).

O mecanismo específico é dependente da turbidez e da alcalinidade da água a ser tratada. As reações na adsorção e desestabilização são extremadamente rápidas entre 0,1 e 1s. A coagulação de varredura é consideravelmente mais lenta e ocorre no intervalo entre 3 e 17 s. As diferenças dos dois tipos de coagulação em termos de mistura rápida não são comumente citadas na literatura.

#### 2.1.2.1 Fatores que influenciam os processos de coagulação-floculação

Muitos são os fatores que afetam o processo de coagulação. Abaixo são apresentados os fatores mais importantes<sup>155</sup>:

- **Concentração coloidal:** tem um grande impacto sobre a dosagem requerida e a eficiência do próprio processo de coagulação. A dosagem de coagulantes necessários para a desestabilização de uma dispersão coloidal é estequiometricamente relacionada com a quantidade de partículas coloidais presentes na solução<sup>157</sup>. No entanto, para sistemas coloidais diluídos, a taxa de coagulação é muito lenta devido ao pequeno número de colóides em suspensão, portanto, não existe contato suficiente entre as partículas. A aplicação de uma grande dosagem de coagulante a uma suspensão coloidal diluída resultaria em uma maior probabilidade de reestabilização dos colóides.
- **Dosagem de coagulante:** o efeito da dosagem de coagulantes de alumínio e ferro sobre a coagulação, medido pela extensão da remoção de partículas que causam turbidez em água, têm sido estudado em grande detalhe e avaliado<sup>157,158</sup>. Estes estudos dividiram esta relação em quatro

zonas, começando com uma primeira zona de baixa dosagem e aumentando progressivamente até a dosagem mais elevada que é a zona quatro: Zona 1: Não há quantidade suficiente de coagulante presente para a desestabilização dos colóides; Zona 2: Existe coagulante suficiente adicionado, para permitir a desestabilização; Zona 3: Excesso de concentração de coagulante pode trazer reversão de carga e reestabilização de partículas. Zona 4: Supersaturação com precipitado de hidróxido de metal aprisiona as partículas coloidais e produz coagulação de varredura muito eficaz. A gama de dosagem de coagulante que desencadeia o início, final, ou eliminação de qualquer uma das zonas é dependente da concentração das partículas coloidais e do valor de pH.

- **Potencial zeta:** o potencial zeta representa a carga de partículas coloidais. Por conseguinte, quanto maior o valor do potencial zeta, maior é a magnitude da força repulsiva entre as partículas e mais estável é o sistema coloidal. Quanto maior o potencial zeta mais provável que a suspensão seja estável pois as partículas carregadas se repelem umas às outras e essa força supera as forças de van der Waals, as quais promovem agregação. Potencial zeta mais elevado implica em dispersão mais estável; valores baixos podem indicar instabilidade coloidal que pode levar à agregação.
- **Afinidade de colóides por água:** colóides hidrofílicos são muito estáveis. Por causa de sua camada de hidratação, produtos químicos não podem facilmente substituir as moléculas de água sorvidas e, conseqüentemente, são difíceis de coagular e serem retiradas da suspensão. A estabilidade das dispersões hidrofílicas depende mais de sua afinidade pela água que sobre a sua carga eletrostática. Tem sido estimado que suspensões contendo estas partículas requerem 10 a 20 vezes mais coagulante do que é normalmente necessário para desestabilizar partículas hidrofóbicas<sup>159</sup>. Exemplos típicos são os materiais que produzem cor na superfície de água e colóides orgânicos presentes em águas residuais. Por outro lado, exemplos de partículas hidrofóbicas (compostos apolares) são os óxidos metálicos que podem

ser facilmente coagulados e desestabilizados. No entanto, a maior parte das partículas coloidais em água turva, normalmente, exibe uma mistura de propriedades hidrofóbicas-hidrofílicas resultando em suspensões que são intermediários no grau de dificuldade para coagular.

- **Valor de pH:** a presença dos íons  $H^+$  e  $OH^-$  na camada potencial determinante, pode causar carga das partículas a ser mais positiva a valores de pH abaixo do ponto isoelétrico. Em valores elevados de pH acima do ponto isoelétrico o efeito inverso tem lugar, O ponto isoelétrico para o hidróxido de alumínio é de cerca de pH 8. Ele varia com a força iônica na solução, mas é normalmente no intervalo de pH 7 a 9. A solubilidade das dispersões coloidais é radicalmente afetada pelo pH.
- **Ânions em solução:** uma das limitações na utilização do alumínio e ferro como coagulantes é a ocorrência de inversão de carga e reestabilização de colóides. No entanto, este comportamento pode ser suprimido ou eliminado na presença de altas concentrações de ânions como sulfato, silicato e fosfato<sup>160</sup>. Verificou-se que em excesso da concentração de  $SO_4^{2-}$  de 10 a 14 mg/L, este íon tem a capacidade de evitar a reestabilização. O hidróxido de alumínio possui sua carga e solubilidade mais baixa no seu ponto isoelétrico que está no intervalo de pH de 7-9<sup>161</sup>. Como resultado, quando a dosagem de alumínio é aumentada dentro desta faixa de pH, a coagulação de varredura ocorre, devido a formação do precipitado de hidróxido de alumínio. No entanto, a valores de pH inferiores (5-7), doses mais elevadas de alumínio tenderá a aumentar as espécies de alumínio carregadas positivamente que as adsorvidas sobre a interfase das partículas levando a reversão de carga e a reestabilização das partículas coloidais. Conceitos e conclusões semelhantes são aplicáveis a coagulantes de ferro.
- **Cátions em solução:** a presença de cátions divalentes, tais como  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ , em água bruta é comumente considerada não só por ser útil na coagulação de partículas de argilas coloidais carregadas negativamente por polímeros aniônicos, mas também por ser necessária. Três razões foram sugeridas para estar por trás deste efeito benéfico: 1. Compressão

da camada dupla coloidal. 2. Redução da carga negativa coloidal e minimização do potencial repulsivo. 3. Redução da gama de barreira repulsiva entre polímeros adsorvidos.

- **Temperatura:** a coagulação por sais metálicos é adversamente afetada pela baixa temperatura<sup>162,163</sup>. No entanto, o efeito tem sido mais pronunciado na utilização de alumínio, de acordo com estes dados, surge a recomendação de mudar para sais de ferro quando se opera em água com baixas temperaturas<sup>163,164</sup>. Outra opção alternativa é adicionar bentonita como um auxiliar de coagulação. A adição das partículas de argilas carregadas negativamente permitirá que o processo de coagulação prossiga como resultado da neutralização da carga em vez da coagulação por varredura<sup>161</sup>. O aumento da taxa e da eficácia da coagulação a temperaturas mais altas podem ser atribuídas as seguintes razões: 1. Aumento na velocidade das moléculas e portanto, na energia cinética. 2. Aumento da taxa de reações químicas. 3. Diminuição no tempo de formação de flocos. 4. Diminuição da viscosidade da água. 5. Alterações na estrutura dos flocos resultando em maior aglomeração.

### 2.1.2.2 Coagulantes

A coagulação química é um fenômeno complexo que envolve vários parâmetros inter-relacionados, portanto, é muito importante definir quanto o coagulante funcionará sob determinadas condições<sup>165</sup>. Com base na eficácia para descolorir efluentes residuais da indústria têxtil, coagulantes químicos podem ser categorizados em três classes: sais metálicos hidrolisados, como cloreto férrico, sulfato férrico, cloreto de magnésio e o sulfato de alumínio; sais metálicos pré hidrolisadas, como o cloreto de polialumínio (PACl), cloreto poliférrico (PFCI), sulfeto poliferroso (PFS), sulfeto de polialumínio (PAS) e finalmente polímeros catiônicos sintéticos como a poliamina, polialquileno, poliacrida de aminometil, entre outros<sup>166</sup>.

Diferentes estudos têm sido realizados relacionados aos coagulantes e floculantes convencionais para fornecer alternativas menos impactantes ao meio ambiente. Geralmente, de forma natural, as alternativas orgânicas mais comuns para os floculantes/coagulantes convencionais são divididos em duas categorias principais de acordo com sua origem.

A primeira categoria são os coagulantes/floculantes produzidos a partir de microorganismos como bactérias e fungos <sup>167,168,169</sup>; e a outra categoria são os coagulantes/floculantes extraídos a partir de recursos naturais de árvores por exemplo taninos vegetais <sup>170,271</sup>.

O coagulante, a dosagem adequada, o pH apropriado melhora as características da água e diminui os tempos de sedimentação e os custos envolvidos<sup>166</sup>.

Focando no coagulante utilizado na presente pesquisa, o sal de alumínio encontra-se disponível em forma sólida, granular, em pó ou líquida. A fórmula química é  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , onde n depende do método utilizado pelo fabricante, mas está geralmente na faixa entre 12 e 16. Quando este é hidrolisado, a alumina produz ácido sulfúrico, bem como o hidroxilo. Por exemplo, quando se forma o hidroxilo mais simples  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , a reação de hidrólise pode ser descrita com a seguinte reação química <sup>182</sup>:



Por conseguinte, é considerado como um sal ácido, e a água deve conter alcalinidade suficiente (natural ou adicionada) para reagir com o ácido à medida que se forma para manter o pH dentro do intervalo desejado para uma boa coagulação e floculação.

### **2.1.2.3 Floculação por polieletrólitos**

O termo floculação pode ser tomado para abranger os processos em que pequenas partículas ou pequenos grupos de partículas formam grandes agregados. No tratamento de água, o termo é especialmente reservado para a formação de flocos grandes quando a dispersão é agitada e sedimentada em tanques de decantação. O termo é também utilizado para o efeito ao ser adicionados polieletrólitos e forma-se rapidamente um floco grande e estável. Um dos maiores avanços na separação sólido-líquido tem sido o desenvolvimento de polímeros com notável capacidade de flocular suspensões, quando são adicionados apenas em poucas quantidades. De fato, estes polieletrólitos podem ser utilizados para suplementar ou substituir os coagulantes primários. Embora sejam consideravelmente mais caros que os coagulantes primários, a dosagem é mais baixa, tipicamente 0,1-0,15 mg dm<sup>-3</sup> do substrato a ser tratado. Os

polieletrólitos estão sendo considerados para o tratamento de sólidos-líquidos aplicado a esgotos<sup>172</sup>.

#### 2.1.2.4 Tipos de polieletrólitos

Os polieletrólitos são macromoléculas de cadeia longa que têm cargas elétricas ou grupos ionizáveis e podem ser classificados em<sup>156</sup>:

- **Polieletrólitos catiônicos:** são polímeros que, quando dissolvidos, produzem íons carregados positivamente. Eles são amplamente utilizados porque sólidos suspensos e coloidais são comumente encontrados geralmente carregados negativamente. Os polímeros catiônicos podem ser aplicados como coagulante primário ou como um auxiliar para coagulantes convencionais. Existem várias vantagens na utilização destes coagulantes: A quantidade de coagulante pode ser reduzida, os flocos se estabilizam melhor, há menos sensibilidade ao pH e a floculação de organismos vivos (bactérias e algas) é melhorada.
- **Polieletrólitos aniônicos:** são polímeros que se dissolvem para formar íons carregados negativamente e são utilizados para remover sólidos carregados positivamente. Os polieletrólitos aniônicos são utilizados principalmente como auxiliares de coagulantes com alumínio ou de ferro. Os produtos químicos aniônicos aumentam o tamanho do floculo, melhoram a sedimentação e geralmente produzem flocos mais fortes. Eles não são significativamente afetados pelo pH, alcalinidade, dureza ou turbidez
- **Os polieletrólitos não iônicos:** são polímeros que têm uma carga equilibrada ou neutra, mas, ao dissolver, libertam tanto os íons carregados positivamente e negativamente. Os polieletrólitos não iônicos podem ser utilizados como coagulantes ou como auxiliares coagulantes. Embora eles devem ser adicionados em doses maiores do que outros tipos, eles são mais baratos.

#### 2.1.2.5 Coagulação- floculação no tratamento de efluentes

O processo de coagulação-floculação é um dos métodos mais eficientes amplamente utilizados para a remoção de diversas substâncias contaminantes presentes em efluentes que não podem ser removidas simplesmente por separações físicas<sup>173</sup>

como os corantes<sup>174</sup>, metais pesados como o cromo<sup>1</sup>, matéria orgânica<sup>175</sup>, entre outras substâncias, caracterizando-se por ser um processo eficiente e simples de operar<sup>174</sup>.

A coagulação permite a desestabilização (redução da carga) destas partículas e a floculação é aplicada no processo para a colisão e formação de partículas de tamanho maior que são fáceis de ser removidas por técnicas simples como sedimentação ou filtração<sup>170</sup>.

No tratamento de efluentes, diferentes estudos têm sido reportados para estudar o uso do processo de coagulação/floculação em diversas indústrias, por exemplo, efluentes tomados desde uma planta de produção de espelhos em Flandres (Bélgica), com um alto conteúdo de Ag solúvel, conseguiu-se a remoção de prata através deste tratamento com o uso de PAC e cloreto de sódio poliacrilato de alumínio em combinação com polieletrólito, em condições experimentais. O carácter aniônico do polieletrólito Praestol 2640 explica a elevada afinidade pela Ag<sup>+</sup> em solução. Aplicando as condições ótimas, foi possível atingir o padrão de descarga rigorosa de 0,08 mg L<sup>-1</sup> no país de estudo<sup>176</sup>.

No entanto, para maximizar a eficácia do processo isolado de coagulação-floculação, nos últimos anos foram utilizados outros métodos de tratamento de águas residuais em combinação com este: nanofiltração<sup>177</sup>, ozonização<sup>178</sup>, oxidação fotocatalítica<sup>179</sup>, fenton e processos solares de Foto-Fenton<sup>180</sup>, osmose avançada<sup>181</sup>, eletrocoagulação<sup>1</sup>, e também processos de adsorção<sup>182,183,184</sup>.

Para otimizar a remoção da matéria orgânica natural presente nas águas de consumo, foi estudado o processo convencional de coagulação-floculação complementado por fotocatalise heterogênea. O acoplamento entre estes dois processos (com o catalisador suportado por TiO<sub>2</sub>-P25/ $\beta$ -SiC) têm relevância para aplicações práticas de processos de oxidação. A otimização do processo de coagulação-floculação permitiu determinar o pH ótimo e a dosagem de coagulante (5 e 110 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente) necessária para remover a máxima quantidade de matéria orgânica natural de água bruta<sup>175</sup>.

O processo de coagulação/floculação em águas residuais contendo corantes tem sido utilizado também há muitos anos como principal tratamento ou pré-tratamento devido ao seu baixo custo<sup>185</sup>.

Para a remoção de corantes, nos processos de coagulação/floculação, a seleção do coagulante e floculante é principalmente governada pelas características dos efluentes, como classe e concentração de corantes, pH, conteúdo orgânico, metais pesados, etc<sup>165</sup>. Por exemplo, para o caso da remoção dos corantes reativos Preto 5 e Laranja 16 foi estudado o processo de coagulação/floculação em solução aquosa com cloreto de alumínio combinado com adsorção sobre carvão ativado obtido a partir de cascas de côco, mostrando ser uma excelente opção para a remoção de corantes reativos<sup>173</sup>. Também tem sido estudado a remoção do corante vermelho ácido 119 em solução aquosa, reutilizando a lama de cloreto férrico de uma planta de tratamento de águas residuais, conseguindo otimizar as condições do processo e utilizando-lhe em águas residuais sintéticas<sup>174</sup>.

## **2.2 Corantes**

Os corantes são compostos orgânicos que possuem cor em sua maioria pelas seguintes razões: absorvem luz no espectro visível (400 nm a 760 nm), possuem ao menos um grupo cromóforo e tem um sistema conjugado, ou seja, uma estrutura com alternância de ligações duplas e simples<sup>186</sup>.

Os componentes principais dos corantes são: os cromóforos, responsáveis por produzir a cor, e os auxócromos, que não só complementam o cromóforo, mas também tornam a molécula solúvel em água e conferem maior afinidade para com as fibras<sup>187</sup>.

Corantes apresentam considerável diversidade estrutural e são classificados de várias formas. Estes podem ser classificados pela sua estrutura química e sua aplicação ao tipo de fibra, entre outras classificações<sup>188</sup>.

Os corantes também podem ser classificados com base na sua solubilidade, em corantes solúveis: ácidos, mordentes, complexos metálicos, diretos, básicos e reativos, e corantes insolúveis: azóicos, de enxofre e dispersos. Vale observar que os corantes azo são amplamente utilizados e representam 90% do total dos corantes produzidos<sup>6</sup>.

Os corantes também podem ser divididos em dois grupos de acordo com sua natureza, podendo ser de origem natural, ou seja, de fontes animais e vegetais, e de origens artificiais ou sintéticas. Os corantes sintéticos são comumente usados para tingimento nas indústrias de papel, têxtil e do couro. No entanto, alguns desses corantes causam riscos à saúde e possuem algumas restrições ambientais<sup>189</sup>.

### 2.2.1 Corantes e meio ambiente

A poluição por corantes em efluentes tem crescido rapidamente devido ao aumento da utilização de corantes sintéticos, especialmente nas indústrias têxteis, farmacêuticas, cosméticas, artigos, entre outros<sup>190</sup>, com a finalidade de conferir, intensificar ou restaurar a cor de diferentes produtos<sup>191</sup>. O consumo mundial de corantes é estimado em 700.000 toneladas por ano<sup>192,193,194</sup>. Algumas destas indústrias descartam seus efluentes em corpos de água, como rios e lagos, o qual tem um potencial impacto ambiental negativo por reduzir a penetração da luz solar, inibindo a atividade fotossintética e interrompendo a vida aquática<sup>195</sup>, além de efeitos tóxicos em elevadas concentrações.

A contaminação da água causada pelas indústrias que utilizam corantes em seu processo produtivo, ameaça constantemente o equilíbrio ecológico e a saúde humana, em função da intensificação da contaminação da água, de modo que se faz necessário e urgente o tratamento dessas águas, através do aperfeiçoamento dos processos de tratamento existentes com inovações tecnológicas<sup>195,196</sup>.

Na indústria do couro, nas fases de preparação da pele (limpeza e condicionamento), a fixação de curtente e a modificação de substâncias dentro da estrutura do colágeno, são realizadas em meio aquoso e a água serve como um veículo para a difusão química e a extração de produtos indesejáveis<sup>197</sup>.

O volume de efluente gerado no processo de tingimento é em torno de 7 litros por quilograma de couro processado, com uma concentração de corante de até 500 mg L<sup>-1</sup>. As águas residuais de tingimento contribuem para a elevação da demanda química de oxigênio e as baixas concentrações podem alterar significativamente a cor da água, provocando danos estéticos<sup>195,196</sup>, além de grandes riscos para os ecossistemas aquáticos e o ser humano.

Assim, são diversas as medidas de controle que tem sido adotada pelas entidades reguladoras e também existem diversos estudos sobre técnicas de tratamento para a mitigação destes contaminantes. As leis atuais do Brasil relativas ao controle de efluentes são: CONAMA N° 430/2011 (dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores, alterando parcialmente e complementando a Resolução N° 357/2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA); e a Resolução CONSEMA N° 128/2006

*Tese de Doutorado-PPGQ/UFRGS*

(estabelece as normas de emissão para a descarga de efluentes líquidos em águas superficiais no Rio Grande do Sul)<sup>198</sup>.

## **2.3 Couro e seu processamento**

Considerando que o foco do presente trabalho é o tratamento de efluentes de curtume contendo corantes e para o primeiro adsorvente estudado utilizou-se como matéria-prima o lodo de uma Estação de Tratamento de efluentes desta indústria, apresenta-se na continuação uma revisão geral dos processos e conceitos que intervêm na produção do couro, os quais são utilizados ao longo desta pesquisa.

### **2.3.1 Pele e sua transformação em Couro**

Pele é o nome dado ao tecido externo, resistente e elástico, que envolve o corpo dos animais e que apresenta diversas funções fisiológicas. Uma de suas principais funções é a de regular e manter constante a temperatura do corpo por meio das glândulas sebáceas. A pele possui terminações nervosas responsáveis pela recepção de estímulos que provoca diferentes tipos de sensações térmicas, táteis e sensoriais<sup>199</sup>.

O curtimento é o processo de transformação de peles em couro, que pode ser usado na fabricação de calçado, vestuário, tapetes, estofados, etc <sup>200</sup>. As peles sofrem processo de decomposição por ação bacteriana e por este motivo faz-se necessário a adição de compostos conhecidos como agentes curtentes, que fornecem a resistência e a estabilidade necessária para que estas não sofram algum dano. As peles podem ser obtidas de animais como bois, vacas, ovelhas, cabras, porcos, cavalos, animais selvagens, aquáticos e répteis.

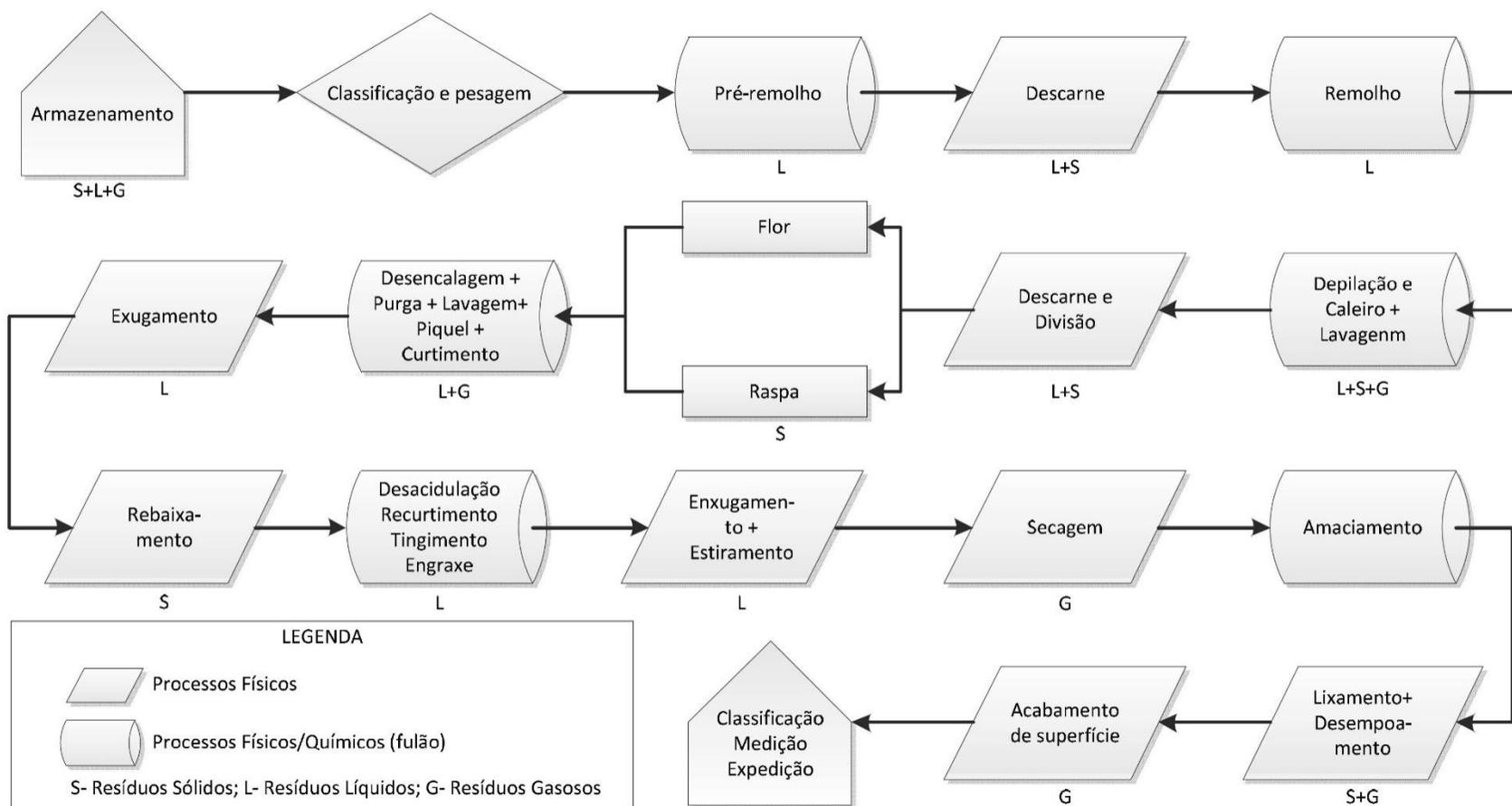
As peles são constituídas basicamente por colágeno e queratina. Estes componentes representam o 98% da substância proteica da pele, a elastina também intervém no processo da formação desta; e a queratina forma a lã e os pelos dos animais<sup>201,202,203,204</sup>.

O processamento do couro constituído pelas seguintes etapas (Ver **Figura 3**):

- Ribeira: etapas de limpeza e preparo das peles para receber o agente curtente. Nesta etapa as peles passam por lavagens e remolhos com diferentes agentes

surfactantes e umectantes. As peles são limpas, e novamente hidratadas para serem depiladas e condicionadas para a ação do agente curtente<sup>205</sup>.

- Curtimento: a principal função desta etapa é garantir a estabilidade da pele através da adição do agente curtente. O processo depende das ligações formadas do agente com o colágeno. Os curtentes mais comuns são os sais de cromo e os taninos vegetais<sup>206,207</sup>.
- Acabamento Molhado: as etapas de acabamento molhado são (a) lavagem ácida a fim de neutralizar ácidos presentes no couro e permitir a penetração de agentes umectantes, curtentes e corantes; (b) recurtimento, cujo objetivo é conferir enchimento e alcançar as características desejadas de aparência e toque do couro o mais uniforme possível para as operações de tingimento e engraxe<sup>208</sup> e onde se adapta o couro corrigindo defeitos como a flor solta e uniformidade; (c) tingimento onde confere-se a cor e tonalidade; (d) e engraxe com óleos para conferir maciez ao couro, e onde se melhora as características físico-mecânicas do couro e impermeabilização.
- Secagem, pré-acabamento e acabamento: os couros passam por várias operações físico-mecânicas de secagem e de pré-acabamento e finalmente de acabamento, que conferem ao couro características finais adequadas/desejadas para o artigo final pretendido, como brilho, cor, e resistência a luz; através da aplicação de formulações de produtos químicos (polímeros) formadores de filmes sobre o couro com incorporação de ligantes e pigmentos e diversos auxiliares químicos, cuja composição poderá ser modificada de acordo com o suporte e a qualidade do filme desejado. Através da formação de filmes são promovidas as resistências necessárias ao couro (sujeiras, manchas, etc)<sup>208</sup>.



**Figura 3.** Diagrama de etapas de processamento de couro e geração de efluentes no processo<sup>209</sup>

As operações de Ribeira são principalmente responsáveis pela limpeza e preparação da pele, precisando de grandes quantidades de água. Assim, o processo de Ribeira é o responsável por 70% da poluição total das atividades relacionadas ao processamento do couro<sup>210</sup>.

A etapa de acabamento molhado, onde se dá o tingimento do couro, requer também grandes quantidades de água. O tingimento é uma operação durante o processo de acabamento feito em fulões. Estes fulões em escala industrial caracterizam-se por serem reatores posicionados horizontalmente, normalmente fabricados em madeira, equipados com uma rotação sobre seu eixo horizontal. Para garantir a qualidade e as propriedades físicas e químicas requeridas, diversos produtos químicos são adicionados no processo do acabamento molhado para garantir a reação que estes devem ter com as peles<sup>190</sup>.

### **2.3.2 Indústria do Couro no Brasil**

Argentina, Brasil, Colômbia e Uruguai são países de grande importância na América Latina, com uma quota de mercado que atende o 20% da produção mundial do couro<sup>198</sup>. Em 2015, o Brasil exportou 32.267.363 de unidades de couro bovino (salgado, *wet-blue* e acabado). Do total de exportações, 15.044.008 unidades (43,9%) são referentes ao couro acabado que possui maior valor agregado<sup>211</sup>. O Brasil, é o segundo maior produtor e exportador de couro, visando atingir a excelência na indústria com investimento, qualificação e tecnologia<sup>212</sup>.

O couro bovino brasileiro ocupa ao redor de 12,5% da quota do mercado mundial, e é o principal tipo de matéria prima usada na indústria. O Brasil conta com curtumes e outras plantas processadoras de couro alocadas principalmente nos estados de Rio Grande do Sul e São Paulo. O destino final principal do couro brasileiro é a fabricação do calçado, embora, outros usos industriais tenham ganhado importância como os segmentos de mobiliário e automóveis<sup>213</sup>.

Dada a magnitude da indústria do couro no Brasil, é de grande importância também visualizar a disposição dos resíduos gerados por esta indústria e os tratamentos dos efluentes produzidos após o processamento do couro. Neste trabalho, busca-se um

tratamento efetivo que realize a descontaminação causada por corantes, os quais são adicionados na fase de tingimento na etapa de acabamento molhado do couro.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 OBJETIVO GERAL**

Preparar sólidos porosos a partir de resíduos orgânicos e/o biológicos, com propriedades adsorventes para remoção de corantes em efluentes aquosos.

#### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Produzir e caracterizar um adsorvente alternativo (Carvão ativado a partir de lodo de curtume AMWCST) e utilizá-lo na adsorção dos corantes PA-210 e VA-357, da indústria do couro.
- Caracterizar e testar um biosorvente alternativo de biomassa fúngica (*Trametes sp.* SC-10/BTV) para a remoção do corante AA-161 em soluções aquosas e de efluente sintético simulado idêntico ao do processo de acabamento molhado no processamento do couro.
- Estudar os equilíbrios e cinéticas de adsorção, além da sua correlação com modelos teóricos, para os sistemas AMWCST/ PA-210 e VA-357 e BTV/ AA-161
- Analisar a combinação do tratamento por coagulação-floculação seguido de adsorção, para ser aplicado em um efluente simulado a partir do processo de acabamento molhado para couro *wet-blue*, onde foi utilizado o corante PA-210.

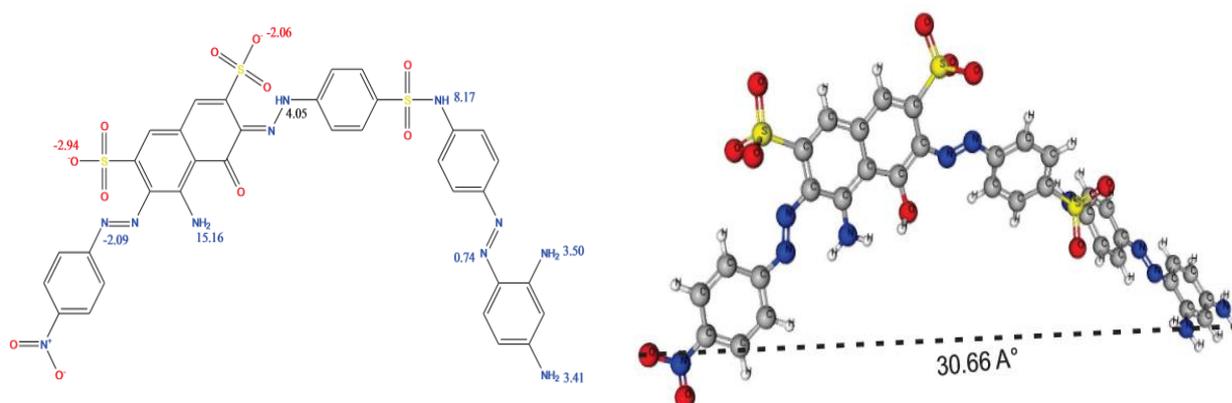
## 4. PARTE EXPERIMENTAL

Este capítulo apresentará as principais metodologias usadas no desenvolvimento desta pesquisa, bem como os materiais utilizados e as ferramentas de análises estatística.

### 4.1 Materiais, reagentes e soluções

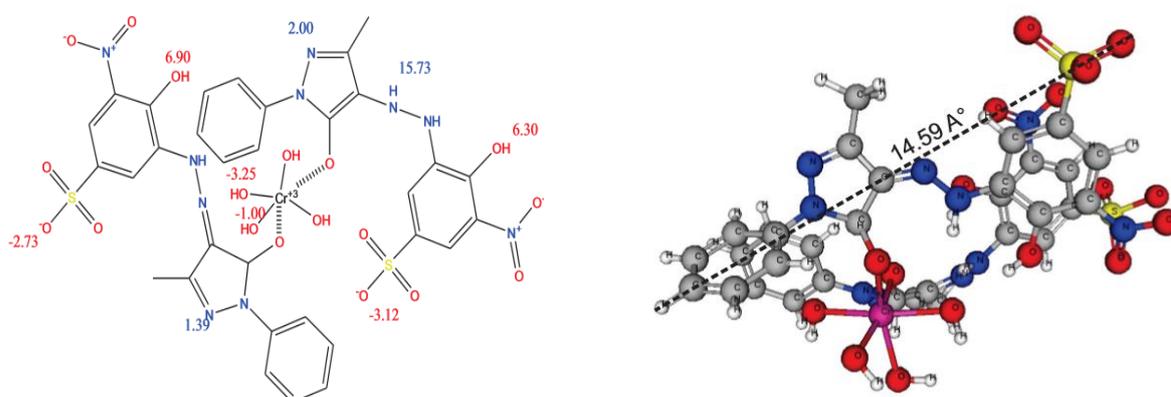
#### 4.1.1 Para estudos utilizando carvão ativado AMWCST

Todas as soluções foram preparadas usando água deionizada. Os corantes usados para os estudos da indústria de couro utilizados foram: Preto Ácido 210 (PA-210, IC 300285; CAS: 85223-29-6; pureza: 70%<sup>209</sup>,  $\lambda_{\text{máx.}}$  = 605nm; **Fig. 4**) e Vermelho Ácido 357 (VA-357; CAS: 61951-36-8; Pureza: 55%<sup>209</sup>;  $\lambda_{\text{máx.}}$  =532nm; **Fig.5**). Ambos os corantes foram fornecidos pela LANXESS, Brasil. As soluções padrão de cada corante, acima citado, foram feitas utilizando uma concentração inicial de 5000 mg L<sup>-1</sup> e foram armazenadas em frascos de vidro âmbar<sup>214</sup>. A partir da solução padrão foram realizadas diluições para produção de soluções com concentrações que variaram de 10 a 1500 mg L<sup>-1</sup>. Soluções padrão dos corantes PA-210, VA-357 (10,0-100,0 mg L<sup>-1</sup>), em paralelo com uma solução padrão (uma solução aquosa com o mesmo valor de pH das soluções de corantes pH 2,0) foram usadas para a curva analítica usando o Espectrofotômetro UV-Win T90 + PG Instruments. As precisões dos padrões foram melhores que 3% (n = 3). O limite de detecção de PA-210 e VA-357 foram de 0,012 e 0,014 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente, com uma relação sinal / ruído de 3<sup>215</sup>. Uma solução padrão (50,0 mg L<sup>-1</sup>) contendo corante foi usada como controle de qualidade a cada dez medidas para assegurar que as medições da concentração residual PA-210, VA-357 eram precisas <sup>217</sup>. O pH das soluções foi regulado com soluções de NaOH e/ou HCl 0,1mol L<sup>-1</sup> usando o pHmetro Schott Lab-850. O cloreto de zinco (ZnCl<sub>2</sub>) foi obtido da Vetec (RJ, Brasil). A cal virgem foi obtida da Votorantim (RS, Brasil). Estes reagentes foram utilizados para ativação química de lodo de curtume.



**Figura 4.** Fórmula estrutural e 3D otimizada de PA-210. As propriedades químicas foram calculadas usando o Plug-in do Software Marvin Sketch Versão 15.11.2.0.

Os números na figura da esquerda são os  $pK_a$  de cada grupo funcional. Área de superfície Van der Waals  $1034.64 \text{ \AA}^2$  (pH 1.1-3.8); Área de superfície polar  $404.53 \text{ \AA}^2$  (pH 1.1-3.8); Momento dipolar 75.34 Debye; Balanço Hidrofílico-Lipofílico (HLB) 39.15.



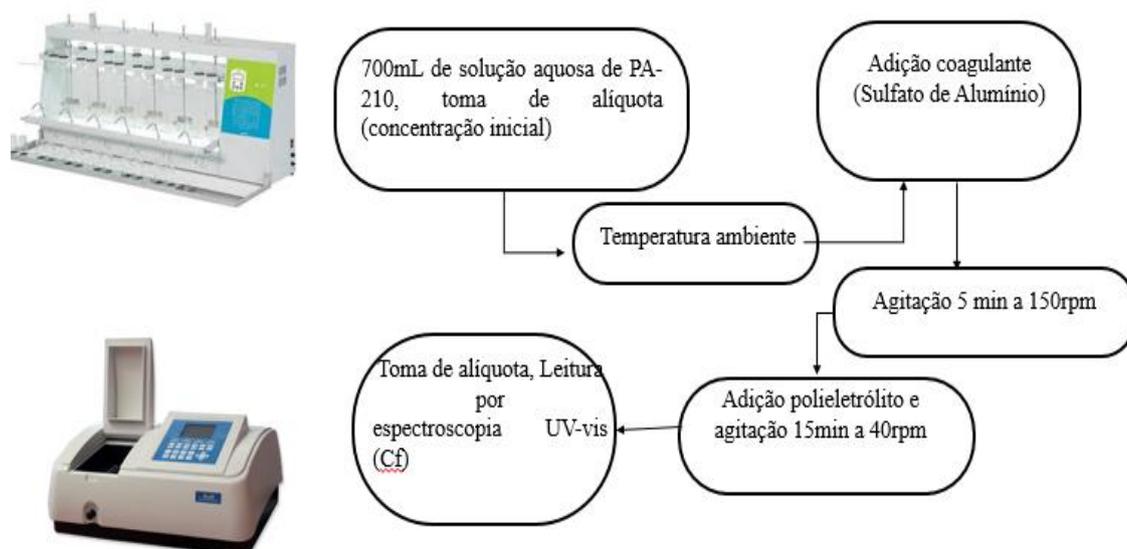
**Figura 5.** Fórmula estrutural e fórmula 3D otimizada de VA-357. As propriedades químicas foram calculadas usando o Plug-in do Software Marvin Sketch Versão 15.11.2.0.

Os números na figura da esquerda são os  $pK_a$  de cada grupo funcional. Área de superfície Van der Waals  $1132.11 \text{ \AA}^2$  (pH 1.4-2.0); Área de superfície polar  $442.09 \text{ \AA}^2$  (pH 1.4-2.0); Momento dipolar 113.43 Debye; Balanço Hidrofílico-Lipofílico (HLB) 91.70

#### 4.1.2 Para estudos de processos combinados de coagulação-floculação com adsorção

Preparou-se uma solução do corante PA-210 de  $5000 \text{ mg L}^{-1}$  com água destilada, a qual foi diluída de acordo com o solicitado para os estudos. Ajustou-se o pH da solução com  $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e / ou  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$  utilizando um pHmetro Digimed DM-22. A concentração de corante foi medida com um espectrofotômetro UV/ visível (espectrofotômetro UV-VIS T80, PG Instruments, Leicester, UK). Para a determinação da concentração inicial e final do corante foram utilizadas soluções padrão de PA-210 entre  $10,00$  e  $190,00 \text{ mg L}^{-1}$  para calibração analítica em paralelo com água deionizada. Para uma absorbância superior a 2,2, a diluição necessária foi realizada com uma solução do pH apropriado. O coagulante utilizado foi o sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) e o polieletrólito aniônico FX AS1 da companhia FAXON, (Novo Hamburgo, Brasil, CAS: 25987-30-8).

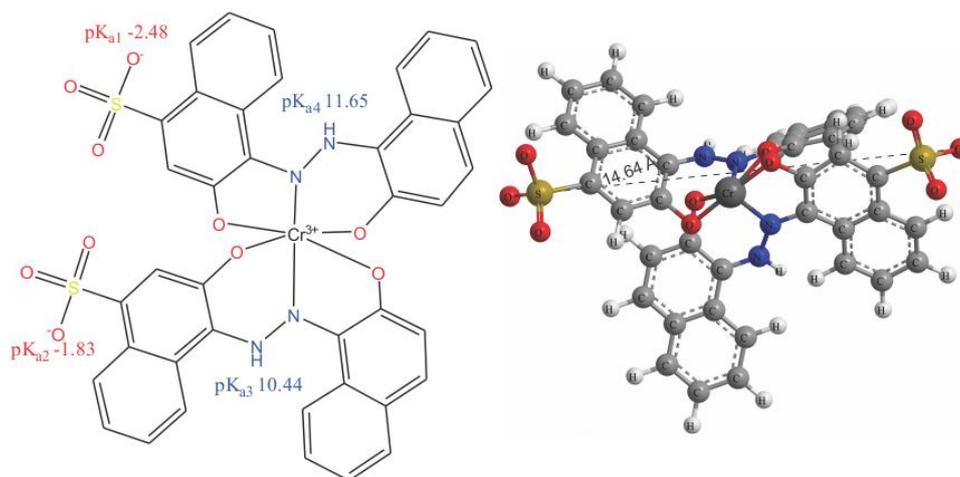
Para os ensaios de coagulação-floculação foram preparadas soluções padrões de  $50.000 \text{ mg L}^{-1}$  de coagulante ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) e  $80 \text{ mg L}^{-1}$  de polieletrólito, os ensaios foram realizados fazendo uso do Teste de Jarras 218 LDB Instrument (**Figura 6**).



**Figura 6.** Ensaios de coagulação-floculação para a remoção do corante PA-210

#### 4.1.3 Para estudos utilizando a biomassa BTV por inativação térmica

O corante utilizado neste estudo foi o Azul Ácido 161 (AA-161; CI 15706; CAS: 12392-64-2, pureza: 73-77%;  $\lambda_{\text{máx.}} = 572 \text{ nm}$ , **Figura 7**), o qual é utilizado na Indústria do couro e foi fornecido pela empresa LANXESS (São Leopoldo RS, Brasil). Soluções estoque ( $5000 \text{ mg L}^{-1}$ ) de corante foram preparadas e armazenadas em frascos de vidro âmbar. Foram preparadas soluções no intervalo de 10 a  $1800 \text{ mg L}^{-1}$  por diluição em série. Ajustou-se o pH da solução com  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH e / ou HCl utilizando um pHmetro. Os materiais utilizados na preparação do meio de cultura para o crescimento dos microrganismos foram glicose, ágar, extrato de levedura, peptona micológica (MEA) e extrato de malte de ágar comercial (MEB) adquirido de Difco Laboratories (Detroit, MI, EUA).



**Figura 7** Fórmula estrutural e 3D otimizada de AA-161. As propriedades químicas foram calculadas usando o Plug-in do Software Marvin Sketch Versão 15.11.2.0. Os números na figura da esquerda são os pK<sub>a</sub> de cada grupo funcional.

## **4.2 Preparação de materiais**

### **4.2.1 Carvões ativados obtidos por pirólise assistida por micro-ondas a partir de lodo de curtume**

#### **4.2.1.1 Coleta, caracterização e tratamento de lodo de ETE de curtume**

Para o desenvolvimento da pesquisa foram coletados lodos das estações de tratamento de efluentes (ETE) de curtumes da Região metropolitana de Porto Alegre.

Ao total foram coletadas cinco amostras de diferentes plantas de tratamento. Para cada uma destas amostras foram realizadas análises de Carbono Orgânico Total (COT) e fluorescência de raios X (FRX). Isto com a finalidade de selecionar o lodo com maior quantidade de matéria orgânica, tendo como objetivo um rendimento significativo na produção do carvão ativado.

A partir de análises anteriores, o lodo escolhido para a preparação do carvão ativado, alcançou uma porcentagem média de carbono orgânico total de 16,82%, a qual foi a maior porcentagem encontrada em relação às outras amostras coletadas. Após selecionada a amostra de lodo, esta foi totalmente homogeneizada usando um quarteador em seguida foi seca em estufa por um período de 48 horas a 343K. Depois disso a amostra foi moída e finalmente peneirada até obter partículas com tamanho inferior a 0,053 mm de diâmetro.

#### **4.2.1.2 Preparação da pasta de lodo**

Para uma melhor uniformidade na mistura e ativação do cloreto de zinco sobre o lodo de curtume, foi preparada uma pasta com 50% de lodo de curtume homogeneizado e 50% de material inorgânico (10% cal e 40% cloreto de zinco). Tal metodologia foi baseada em estudos prévios<sup>64,95</sup>.

Inicialmente se dissolveram os sais em 20 mL de água destilada e finalmente se incorporou a esta solução o lodo seco (aproximadamente 50 g). Os componentes foram misturados até obter uma pasta homogênea, no caso de precisar mais água para obter uma pasta uniforme foi adicionada a quantidade adequada. A pasta foi seca em estufa durante 24 horas a 373K, posteriormente moída para a carbonização.

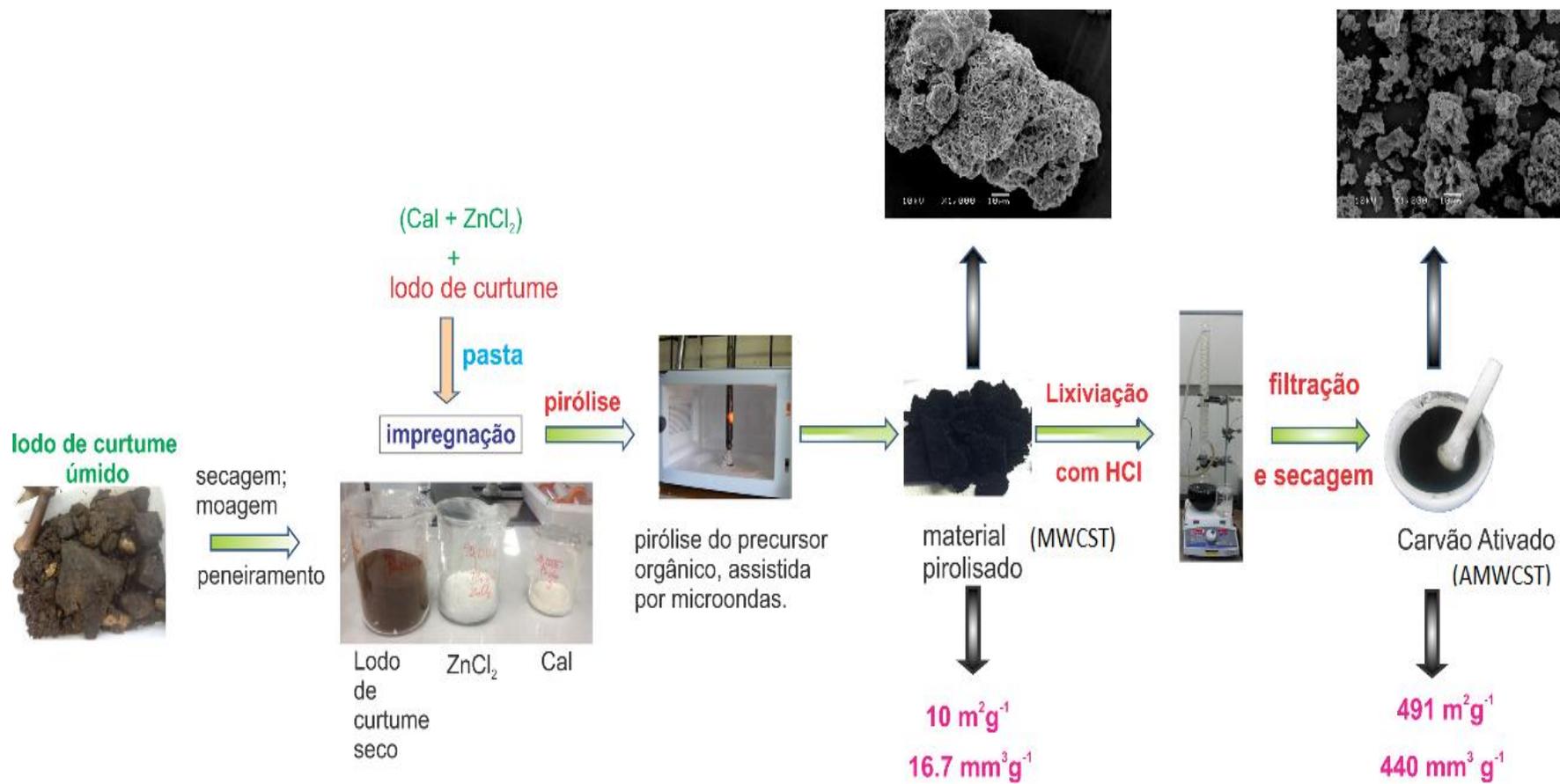
#### 4.2.1.3 Preparação do carvão ativado

##### a) Pirólise por micro-ondas

Para a pirólise da pasta de lodo com os componentes inorgânicos, aproximadamente 10 gramas da pasta preparada foram pulverizados e colocados num reator de quartzo, o qual foi inserido num forno de micro-ondas, para aquecimento sob vazão de 100,00 mL min<sup>-1</sup> de atmosfera de N<sub>2</sub><sup>21</sup>. Quatro ciclos de 150 segundos aplicando uma potência de 1200W foram realizados para carbonizar a amostra. Depois da carbonização, o reator de quartzo, foi esfriado sob uma vazão reduzida de 50 mL min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>. O tempo para completar a pirólise não excedeu 20 minutos<sup>21</sup>. Esse procedimento foi repetido sempre que necessário para obter amostras de material carbonizado.

##### b) Lixiviação de material inorgânico

Após o processo de pirólise foi obtida uma massa de 25,0 gramas de material carbonizado, que foi denominado de MWCTS (*Microwave Carbon Tannery Sludge-Carvão*). Em seguida, o material carbonizado foi submetido a processo de lixiviação ácida (com o intuito de remover todo o material inorgânico impregnado) utilizando ácido clorídrico 6 mol L<sup>-1</sup> em sistema de refluxo por 12 horas; Após essa etapa de lixiviação o material resultante (carvão ativado) foi submetido a vários ciclos de lavagens com água destilada para neutralizar ou diminuir a acidez resultante do processo de lixiviação com HCl 6 mol L<sup>-1</sup> <sup>64,95,214</sup>. Finalmente, após todo o processo de ativação o carvão ativado foi denominado como AMWCST (*Acidified Microwave Carbon Sludge Tannery-Carvão acidificado obtido por pirólise assistida por micro-ondas a partir de lodo de curtume*). Este processo pode ser observado na **Figura 8**.



**Figura 8.** Preparação do carvão AMCST a partir de lodo da planta de tratamento de curtume

#### 4.2.2 Preparação Biomassa fúngica

O fungo *Trametes sp.* SC-10 cresce sobre madeira em decomposição, este foi recolhido em Santa Cruz do Sul, RS, Brasil em estudo prévio do Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO-UFRGS). O cultivo foi isolado e identificado por caracterização morfológica, em seguida, armazenado com um extrato de ágar de malta (MEA) inclinado a 4 ° C com uma subcultura periódica<sup>13</sup>.

Ao ser necessário seu uso, foi reativada por incubação em 2% de MEA a 30 ° C durante 5 dias. Erlenmeyer com meio de cultura líquido contendo corante Vermelho Ácido 357 foram inoculados com o micélio obtido a partir do pré-cultivo e incubados sob condições de fermentação a 30 ° C e 200 rpm, pH 5,5, durante 7 dias<sup>13</sup>. Estas condições foram ótimas para o crescimento, produção de enzimas e adsorção de corantes pelo micélio do fungo. Normalmente, após a realização destes testes<sup>13</sup>, o fungo é descartado. No entanto, neste trabalho secou-se durante 24 horas a uma temperatura de 100 ° C para realizar sua inativação e conversão em biomassa fúngica. A biomassa obtida foi lavada cinco vezes até obter água de lavagem sem coloração, a fim de remover a cor castanha do meio de crescimento e evitar a interferência nas medições da concentração final de corante no processo de bioissorção.

A biomassa obtida foi adicionalmente auto clavada durante 30 minutos a 121 ° C a 1 atm, assegurando a inativação do fungo, e, subsequentemente, secou-se em placas de Petri a 100 ° C durante 24 horas. A biomassa morta e seca foi macerada e em seguida peneirada através numa malha de abertura de 0,297 mm (MESH / in = 48, ASTM = 50). O material obtido foi denominado como BTV (a biomassa a partir do fungo *Trametes sp.* SC-10) (**Figura 9**).

**1. O fungo residual foi secado a 100°C por 24 horas, lavado até obter águas de lavagem sem cor.**



**2. Autoclavagem 30 min 121 ° C a 1 atm e secado.**



**3. Maceração e peneira**

**4. Obtenção da BTV**



**Figura 9.** Preparação da biomassa BTV a partir do fungo *Trametes sp.* SC-10

### 4.3 Caracterização de materiais

#### 4.3.1 Carvão ativado obtido por pirólise assistida por micro-ondas a partir de lodo de curtume

A caracterização do carvão foi realizada antes e depois da acidificação com ácido clorídrico. Foi realizada análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio JEOL (modelo JSM 6060, Tóquio, Japão).

A porosidade e área superficial das amostras MWCTS e AMWCTS foram obtidas mediante a construção de uma isoterma de adsorção-dessorção com gás Nitrogênio a 77 K, utilizando um analisador de adsorção TriStar II 3020 Micrometrics. Os MWCTS e AMWCTS foram tratados sob uma atmosfera de N<sub>2</sub> a 378 K para retirar a umidade das amostras. Os adsorventes foram mantidos a 298K no vácuo, até 104 Pa de pressão residual. As técnicas BJH e BET foram usadas para a determinação das distribuições do tamanho de poros e da área superficial<sup>111,112</sup>.

As estruturas das fases do MWCTS e AMWCTS foram determinadas utilizando a difração de raios-X (DRX) (difratômetro Philips X'pert MPD, Holanda) equipado com um ânodo de Cu (radiação Cu Ka,  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) operando a 40 kV e 40 mA. As

medições foram realizadas ao longo do intervalo  $2\theta$  de  $10 - 70^\circ$  com varredura de  $0,05^\circ \text{ s}^{-1}$ .

A composição química da matriz orgânica utilizada na preparação do carvão ativado foi determinada por fluorescência de raios-X (FRX), com um Espectrômetro de Fluorescência por raios-X da Shimadzu, modelo XRF1800, Japão.

Os materiais MWCTS e AMWCTS foram caracterizados usando a espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em um equipamento Shimadzu FTIR, modelo de 8300, Quioto, Japão. Os espectros foram obtidos com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  com 100 varreduras.

As análises termogravimétricas (TGA) do MWCTS e do AMWCTS foram realizadas em um equipamento TA Instruments, modelo SDT Q600, New Castle, EUA. Para tanto, foram usados 10 mg de cada amostra, taxa de aquecimento de  $283 \text{ K min}^{-1}$ , vazão de ar sintético de  $100 \text{ mL min}^{-1}$  (White Martins, Canoas, Brasil), temperaturas entre 293K e 1273K (tempo de aquisição de um ponto a cada 5s).

#### 4.3.2 Biomassa fúngica

A BTV (biomassa a partir do fungo *Trametes sp.* SC-10), foi caracterizada por análise de microscopia eletrônica de varredura (SEM), utilizando um microscópio Hitachi TM3000 (Tóquio, Japão). A análise elementar foi realizada utilizando espectroscopia com energia dispersiva de raios-X (Oxford Instruments, modelo SwiftED3000).

A porosidade e área de superfície da biomassa (BTV) foi obtida mediante a construção de uma isoterma de adsorção-dessorção com gás Nitrogênio a 77 K utilizando um analisador (Gemini 2375 Micrômetros). A BTV foi pré tratada por desgaseificação sob vácuo (2-10 mbar) a 383 K durante 18 horas para remover a umidade da amostra. Os resultados das isotermas de gás-sólido foram analisadas em diferentes gamas de pressões, utilizando o método de BET para o cálculo da área superficial ( $P/P_0 < 0,3$ ), Dubinin-Astakhov (DA) para a análise dos microporos ( $p / \text{gama } P_0 < 0,1$ ) e o modelo Barret -Joyner -Halenda (BJH) para determinar a distribuição média do diâmetro de poro e tamanho de poro em  $P / P_0 > 0,35$ .

O biossorvente foi ainda caracterizado usando Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier (FTIR) (Shimadzu IR Spectrometer Prestige 21).

Para determinar o ponto de carga zero (pHpzc) 50,00 mL de 0,050 mol L<sup>-1</sup> de NaCl foram adicionados a vários erlenmeyer fundo plano de 125 mL contendo 60,0 mg de bioissorvente, e foram cobertos imediatamente. O pH (pH<sub>i</sub>) de cada solução inicial foi ajustada a um valor no intervalo de 1,0-10,0 usando 0,10 mol. L<sup>-1</sup> de HCl e 0,10 mol. L<sup>-1</sup> de NaOH. As suspensões foram agitadas e equilibradas em um agitador termostatizado por 24 h a 303,15K. As suspensões foram centrifugadas a 3500 rpm durante 10 minutos. O pH<sub>i</sub> das soluções sem o bioissorvente e o pH<sub>f</sub> dos sobrenadantes após contato com o bioissorvente, foram medidos. O valor de pHpzc foi o ponto onde o gráfico de ΔpH (pH<sub>f</sub> - pH<sub>i</sub>) versus pH<sub>i</sub> intercepta o eixo do pH<sub>i</sub><sup>15</sup>.

#### 4.4 Estudos de adsorção

##### 4.4.1 Estudos de adsorção para carvões ativados obtidos por pirólise assistida por micro-ondas a partir de lodo de curtume

Dois tipos de soluções foram utilizadas, uma contendo o corante Preto Ácido 210 (PA-210) e outra contendo o corante Vermelho Acido 357 (VA-357). Para cada solução, foram utilizadas diferentes faixas de pH variando de 1,0 – 7,0. Uma alíquota de 20 mL de cada solução foi colocada em tubos Falcon cônicos e adicionado 30,0 mg de carvão ativado AMWCST. Um agitador recíprocante termostatizado (operando a 150 rpm) foi usado para agitar as suspensões adsorvente-adsorvato a 298K entre 5 e 1440 minutos. Depois da agitação, as misturas foram centrifugadas por cinco minutos para a separação do adsorvente contendo o corante<sup>93,94</sup>.

Depois do experimento de adsorção em batelada, a quantidade de corante não adsorvido foi analisada usando um espectrofotômetro UV-VIS T90+ PG, com comprimento de onda máximo de 532 e 605 nm para os corantes VA-357 e PA-210, respectivamente.

A quantidade adsorvida, expressa por unidade de massa de carvão ativado e as porcentagens de corante adsorvido são dadas pelas seguintes equações, respectivamente.

$$q = \frac{(C_o - C_f)}{m} \cdot V \quad (16)$$

$$\%Removal=100.\frac{(C_o-C_f)}{C_o} \quad (17)$$

Nas quais,

$q$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a quantidade de PA-210 e VA-357 adsorvidos desde o AMWCTS;

$C_o$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração inicial PA-210 ou VA-357, a qual estava em contato com AMWCTS;

$C_f$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração de PA-210 ou VA-357 depois da adsorção;

$m$  (g) é a massa de AMWCTS; e  $V$ (L) é o volume da solução de PA-210 ou VA-357.

#### 4.4.2 Estudos de adsorção para biomassa fúngica

Para analisar a influência do pH sobre a bioadsorção, 60,0 mg de biomassa foram colocados em frascos Erlenmeyer de 125 mL contendo soluções de corante com uma concentração de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  a um pH entre 1,00-10,00. As misturas foram agitadas (200 rpm) durante 24 horas a 303,15K numa incubadora com agitação (715 Novatécnica NT).

Para separar o bioadsorvente, as soluções foram centrifugadas durante 15 minutos a 3500 rpm. A fase líquida foi removida e a concentração do corante foi medida utilizando um espectrofotômetro UV / visível (espectrofotômetro de UV-vis T80, PG Instruments, Leicester, UK) num comprimento de onda de 572 nm. Quando foi necessário, alíquotas de sobrenadante foram diluídas com água destilada antes da medição espectroscópica. O mesmo procedimento de medição concentração de corante foi utilizado em equilíbrio e estudos cinéticos.

#### 4.5. Efluentes simulados

##### 4.5.1 Estudo sobre o carvão ativado obtido por pirólise assistida por micro-ondas a partir de lodo de curtume

Para avaliar a viabilidade do uso adsorvente AMWCST na remoção de efluentes da indústria de curtume, dois efluentes sintéticos com diferentes concentrações iniciais foram preparados (ver Tabela I). Os efluentes foram preparados no intuito de simular a composição de efluentes reais da indústria têxtil e suas composições são apresentadas na **Tabela I**. Foram usados 30 mg de AMWCTS para 20 ml de cada efluente sintético.

**Tabela I Composição de efluentes simulados no estudo sobre AMWCST**

<b>Composição</b>	<b>Efluente A (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Efluente B (mg L<sup>-1</sup>)</b>
Vermelho Acido 357	70	40
Preto Acido 210	40	70
Verde Acido 25	10	10
Vermelho Acido Escuro RL	10	10
Marrão Direto MJ	10	10
Azul Direto 71	10	10
Glucose	50	50
Cloreto de sódio	25	40
Carbonato de sódio	20	20
Fosfato de sódio	20	30
Cloreto de Amônio	20	30
Ácido húmico	2	4
Sulfato Dodecyl de Sódio	2	4
Nitrato de Potássio	10	20
Ureia	20	40
Cloreto de cromo (III)	20	20

#### 4.5.2 Estudo da combinação dos processos coagulação-floculação e adsorção

Efluentes com características semelhantes aos obtidos a partir da etapa de acabamento molhado da indústria do couro foram produzidos em fulões em escala piloto (FLD-8 Master modelo) de acordo com a formulação exposta na **Tabela II**, onde o percentual de entrada dos produtos químicos e água foram calculados com base na massa de couro *wet-blue* usado (1,51 kg). Produtos químicos especializados da indústria de couro foram utilizados (BASF, TFL, a LANXESS) para a produção deste efluente.

As etapas do processo de acabamento molhado foram: lavagem, desacidulação, recurtimento, primeiro tingimento, engraxe e segundo tingimento. Em cada etapa os efluentes produzidos foram recolhidos e refrigerados a -10 ° C até que pudessem ser utilizados nos ensaios de tratamento de águas residuais.

**Tabela II** Formulação para o processo de acabamento molhado em couro *wet-blue*

Porcentagem (%)	Produto	Temperatura (°C)	Tempo	Observações
200	Água	40		
0,20	Surfactante (Eusapon LDE <sup>a</sup> )		20'	Drenar
150	Água	40		
1	Formiato de sódio			
0,5	Bicarbonato de sódio		20'	
2	Agente desacidulante (Sellasol NG <sup>b</sup> )		60'	pH 5,20–5,50
100	Água	40		
5	Tanino sintético (Basyntan DLE <sup>c</sup> )			
2	Polímero recurtente(ReluganRV <sup>d</sup> )			
2	Tanino vegetal (Extrato de mimosa)		60', 120'	Drenar
100	Água	25		
2,5X	Preto Acido 210 <sup>e</sup>		60'	Drenar
100	Água	60		
5	Óleo (Lipoderm Licker LA-SLF <sup>f</sup> )			
2	Óleo sintético (Coriol L2T4 <sup>g</sup> )		60'	
1	Ácido fórmico		10'	pH =3,5 E drenar
200	Água	60		
1,5X	Preto Ácido 210 <sup>h</sup>		30'	
X/2	Ácido fórmico		15'	Drenar

<sup>a,c,d,e,g,h</sup>BASF; <sup>b</sup>TFL; LANXESS<sup>f,i</sup>

Os efluentes coletados foram analisados em seu pH, condutividade, por cromatografia iônica e seu conteúdo de Carbono Orgânico Total. Finalmente, foram Tese de Doutorado-PPGQ/UFRGS

misturados para obter um efluente com composição similar ao efluente residual num processo industrial usando esta formulação.

Concentrações de cátions foram determinadas usando um cromatógrafo iônico 883 IC Básico Metrolab usando uma coluna Metrosep C4-150. O eluente utilizado foi composto por 2,5 mM HNO<sub>3</sub> e 1,5 mM de ácido dipicolínico, com um fluxo de 0,9 mL min<sup>-1</sup> a uma pressão de 6,3 MPa a temperatura ambiente, e uma condutividade de 1196,15 mS / cm. Esta coluna permitiu a determinação dos seguintes cátions: lítio, sódio, amônio, cálcio e magnésio.

O Carbono Orgânico Total foi determinado utilizando um analisador Shimadzu TOC-L, instrumento que usa o método NPOC (carbono orgânico não-purgável) e o gás de arraste foi oxigênio (O<sub>2</sub>). Todas as análises foram realizadas com água Milli-Q para a lavagem dos materiais de vidro e para as respectivas diluições.

#### 4.5.3 Estudo sobre biomassa fúngica

Para avaliar a eficácia de adsorção em BTV, foi preparado um efluente sintético (500 mL) simulando o efluente do processo de acabamento molhado, incluindo o tingimento de couro. Este efluente (50 ml), foi ajustado num pH de 2 e testado com 60 mg de BTV. A composição do efluente é a apresentada a continuação:

**Tabela III Composição do efluente sintético para o estudo realizado sobre o BTV**

	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )
<i>Corante</i>	
Azul Ácido 161 ( $\lambda_{\max} = 572$ nm)	60
<i>Produtos Químicos da indústria do couro</i>	
Surfactante (Eusapon)	20
Formiato de sódio	10
Bicarbonato de sódio	5
Agente desacidulante (Sellasol NG)	20
Agente curtente sintético (Basyntan DEL)	50
Agente recurtente Polimérico (Relugan RV)	20
Tanino Vegetal (extrato de mimosa)	20
Óleo sulfoclorinado (Lipoderm Licker LA-SLF)	50
Óleo sintético (Coriol L2T4)	20
Ácido fórmico	10

#### 4.6 Avaliação estatística dos parâmetros de cinética e das isothermas de adsorção

Para a análise estatística dos dados experimentais do processo de adsorção foram feitos ajustes não lineares dos modelos de equilíbrio e cinética de adsorção utilizando-se o método Simplex, e o algoritmo de Levenberg-Marquardt que estão disponíveis no software Microcal Origin 2015 e SigmaPlot 12.0 (Systat).

Usualmente para provar um bom ajuste de um modelo cinético e /ou de equilíbrio dentro do sistema de adsorção, algumas funções estatísticas são usadas em relação aos dados experimentais. O melhor modelo é o que apresenta um menor valor de desvio padrão, ou função erro (SD) e também aquele que apresenta um valor de coeficiente de determinação ajustado ( $R^2_{adj}$ ) mais próxima de 1.000. As **Equações 18-21** representam as expressões, SD, coeficiente de determinação ( $R^2$ ) y coeficiente de determinação ajustado ( $R^2_{adj}$ ), respectivamente.

$$\text{Reduced Chi-squared} = \sum_i^n \frac{(q_{i,\text{exp}} - q_{i,\text{model}})^2}{n_p - p} \quad (18)$$

$$\text{SD} = \sqrt{\left(\frac{1}{n_p - p}\right) \cdot \sum_i^n (q_{i,\text{exp}} - q_{i,\text{model}})^2} \quad (19)$$

$$R^2 = \left[ \frac{\sum_i^{np} (q_{i,\text{exp}} - \bar{q}_{i,\text{exp}})^2 - \sum_i^{np} (q_{i,\text{exp}} - q_{i,\text{model}})^2}{\sum_i^n (q_{i,\text{exp}} - \bar{q}_{i,\text{exp}})^2} \right] \quad (20)$$

$$R^2_{adj} = 1 - (1 - R^2) \cdot \left(\frac{n_p - 1}{n_p - p - 1}\right) \quad (21)$$

Nas quais:

$q_{i \text{ model}}$ , representa cada valor de q previsto pelo modelo ajustado.

$q_{i \text{ exp}}$  Representa cada valor individual de q medido experimentalmente;

$\bar{q}_{\text{exp}}$  Representa a média dos valores medidos experimentalmente de q;

$n_p$  Representa o número de experimentos realizados; e  $p$  representa o número de parâmetros do modelo ajustado<sup>100</sup>.

O chi-quadrado reduzido é a soma residual dos quadrados divididos pelo grau de liberdade ( $n_p - p$ ) (**Equação 18**). O SD é a raiz quadrada de chi-quadrado reduzido (**Equação 19**). As duas equações são bastante utilizadas para a avaliação de ponto a ponto de um modelo de cinética ou equilíbrio de adsorção, isto se deve a que por cada ponto experimental existe um ponto no modelo que corresponde exatamente ao ponto sobre a curva (modelo). O mais baixo chi-quadrado reduzido e SD e a menor diferença entre os valores experimentais  $q (q_{i, exp})$  e do modelo  $q (q_{i, model})$ , mostraram o melhor ajuste. Embora, deve-se ter na conta que não é possível comparar os valores de chi-quadrado reduzido e SD entre diferentes cinéticas e isotermas de equilíbrio em outras concentrações ou outras condições desde os valores de SD e chi-quadrado, já que estes tendem a aumentar a medida que a concentração aumenta. Pelo contrário, para o mesmo set de dados experimentais, os valores de chi-quadrado e SD são utilizados para determinar o melhor modelo desde R e  $R^2_{adj}$  são de baixa sensibilidade (Seus valores estão limitados a unidade)<sup>146</sup>.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e a discussão do presente documento de tese encontram-se apresentados como anexos de acordo a modalidade de Integração de artigos do Programa de Pós-graduação em Química da UFRGS, tendo na conta a seguinte ordem:

- ***Microwave-assisted activated carbón obtained from the sludge of tannery-treatment effluent plant for removal of leather dyes (ANEXO 1):*** Artigo que recopila os resultados obtidos da preparação e caracterização de carvão ativado de lodo de uma estação de tratamento de efluentes de curtume (ETE), para remoção de corantes usados na indústria do couro em solução aquosa.
- ***A coagulation-flocculation process combined with adsorption using activated carbón obtained from sludge for dye removal from tannery wastewater (ANEXO 2):*** Artigo que recopila os resultados obtidos a partir do estudo de proceso de coagulação-floculação seguido do proceso de adsorcao, fazendo uso do carvão ativo de lodo de ETE de curtume, com resultados adicionais de caracterizacao do adsorvente.
- ***Fungal biomass as biosorbent for the removal of Acid Blue 161 dye in aqueous solution (ANEXO 3):*** Artigo que recopila os resultados da inativação metabólica do fungo *Trametes sp.* SC-10 como biossorvente para remoção de corantes usados na indústria do couro em solução aquosa.

## 6. CONCLUSÕES

Dois adsorventes foram testados e caracterizados texturalmente e quimicamente para a remoção de corantes usados comumente na indústria do couro. O Carvão ativado (AMWCST) foi obtido a partir de lodo de curtume (AMWCST) por pirólise assistida por micro-ondas e acidificado. A biomassa fúngica disponível para os ensaios foi tratada termicamente (BTV).

O carvão ativado (AMWCTS) foi eficiente para a remoção de corantes e apresentou excelente capacidade de adsorção para os corantes do couro PA-210 e VA-357. O AMWCTS teve uma área superficial BET de  $491,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e um volume total de poros de  $0,440 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , contando com distribuição de tamanho de poro mesoporosa, comparável a outros estudos de precursor similar, isso faz com que o lodo de Estação de Tratamento de Efluentes de curtume seja um precursor e uma excelente alternativa ambiental para a produção de carvão ativado. Quanto aos equilíbrios e cinéticas de adsorção e a correlação com modelos empíricos, para os sistemas AMWCST/ PA-210 e VA-357, a isoterma de adsorção de Liu foi a que melhor descreveu os dados de adsorção com capacidades de  $1108 \text{ mg g}^{-1}$  e  $589,5 \text{ mg g}^{-1}$  a  $298 \text{ K}$  para o PA-210 e VA-357, respectivamente. Para os estudos cinéticos, o modelo de ordem fracionário de Avrami foi o melhor modelo.

A biomassa tratada termicamente BTV obtida a partir do fungo *Trametes sp.* SC-10 trabalhou também como um excelente biossorvente para a remoção do corante de couro AA-161. A BTV no entanto, mostra uma capacidade máxima de biossorção de  $221,7 \text{ mg g}^{-1}$  a  $303,15 \text{ K}$ . O modelo de Langmuir foi o modelo que melhor descreveu os dados experimentais de equilíbrios de biossorção e o Modelo Fracionário de Avrami foi o que melhor descreveu a cinética de biossorção para o AA-161.

A eficiência de adsorção do AMWCTS nos efluentes simulados (mistura complexa de substâncias e corantes) foi de 93,79%, no mínimo, provando que este é um adsorvente promissor para tratamento de efluentes reais. No entanto, a eficiência do BTV em um efluente simulado similar ao do processo de acabamento molhado na indústria do couro foi aproximadamente 89,47%, indicando que a BTV é também um excelente biossorvente para o tratamento de efluentes industriais.

No estudo de combinação de processos de coagulação-floculação com adsorção usando o AMWCST, os resultados foram eficazes para remoção do corante PA-210 em solução aquosa e efluentes do processo de acabamento molhado, obtendo 85,20% de remoção do corante em comparação com o carvão comercial, o qual apresentou 88,64%.

Além disso, utilizando o AMWCST, obtiveram-se reduções de 68,44%, 13,44% e 42,81% para COT, sódio total e amônio. Para o processo combinado utilizando carvão comercial, os resultados obtidos foram: 65,22% de remoção de COT, 22,50% de remoção total de sódio e 49,57% de remoção de amônio.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Mella, B; Glanert, A.C.; Guterres, M. *Process Saf. Environ.* **2015**, 95,195.
2. Kanagaraj, J.; Senthilvelan, T.; Panda, R.C.; Kavitha, S. *J. Clean. Prod.* **2015**, 89, 1.
3. Ramasami, T.; Sreeram, K.J.; Gayatri, R. *RePo-UNIDO and AISHTMA, Chennai.* **1999**, 120.
4. Rosales, E.; Ferreira, L.; Sanromán, M.A.; Tavares, T.; Pazos, M. *Desalination.* **2012**, 284, 150.
5. Gallego-Molina, A.; Mendoza-Roca, J.A.; Aguado, D.; Gallana-Alexandre, M.V. *Chem. Eng. Res. Des.* **2013**, 91, 369.
6. Gomes, C.S.; Piccin, J.S; Gutterres, M. *ProcessSaf. Environ.* **2016**, 99, 98.
7. Rosales, E.; Mejilde, J.; Tavares, T.; Pazos, M.; Sanromán, M.A. *Process Saf. Environ.* **2016**, 101, 61.
8. Kyoungjin, A.; Guo, J.; Jeong, S.; Lee, E-J.; Tabatabai, A.; Leiknes, T. *Water Res.* **2016**, 103, 362.
9. Mbacké, M. K.; Kane, C.; Diallo, N.; Dipo, C.; Chauvet, F.; Comtat, M.; Tzedakis, T.J. *Chem. Eng.* **2016**, 4, 4001.
10. Liang, J.; Ning, X.; An, T.; Sun, J.; Zhang, Y.; Wang, Y. *J. Hazard. Mater.* **2016**, 314, 1.
11. Lee, K.; Hanafiah, M.; Halim, A.; Mahmud, M. *Procedia Environmental Sciences.* **2015**, 30, 56.
12. Tichonovas, M.; Krugly, E.; Racys, V.; Hippler, R.; Kauneliene, V. *Chem. Eng. J.* **2013**, 229, 9.
13. Ortiz-Monsalve, S.; Dornelles, J.; Poll, E; Ramirez-Castrillón, M; Valente P.; Gutterres, M. *Process Saf. Environ.* **2017**, 109,437.
14. Kacan, E. *J. Environ. Manage.* **2016**, 166, 116.
15. Prola, L.D.T.; Acayanka, E.; Lima, E.C.; Umpierres, C.S.; Vaghetti, J.C.P.; Santos, W.O.; Laminsi, S.; Njifon, P.T. *Ind. Crop. Prod.* **2013**, 46, 328.
16. Saha, B., Das, S.; Saikia, J., Das, G. *J. Phys.Chem.* **2011**,115, 8024.
17. Tomic, N.M.; Dohcevic-Mitrovic, Z.D.; Paunovic, N.M.; Mijin, D.Z., Radic N.D., Grbic B.V.; Askrabic S.M.; Babic, B.M.; Bajuk-Bogdanovic, D.V., *Langmuir.* **2014**, 30, 11582.

18. Marsh H.; Reinoso F.R.; Activated Carbon, Elsevier, Amsterdam, **2006**.
19. Simões dos Reis, G.; Wilhelm, M.; Canuto de Almeida Silva, T.; Rezwan, K.; Hoffman, C.; Lima, E.C. *Appl. Therm. Eng.* **2016**, 93, 590.
20. Hesas, R.H.; Arami-Niya, A.; Daud, W.M.A.W.; Sahu, J.N. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2013**, 104, 176.
21. Saucier, C.; Adebayo, M.; Lima, E.C.; Cataluña, R.; Thue, P.; Prola, L.D.T.; Puchana-Rosero, M.J.; Machado, F.; Pavan, F.; Dotto, G.L. *J. Hazard. Mater.* **2015**, 289, 18.
22. Wang, X.; Liang, X.; Wang, Y.; Wang, X.; Liu, M.; Yin, D. *Desalination.* **2011**, 278, 231.
23. Angın, D.; Altıntig, E.; Köse, T.E. *Bioresour. Technol.* **2013**, 148, 542.
24. Mittal, A.; Teotia, M.; Soni, R.K.; Mittal, J. *J Mol. Liq.* **2016**, 223, 376.
25. Tapia-Orozo, N.; Ibarra-Cabrera, R.; Tecante, A.; Gimeno, M.; Parra, R.; Garcia-Arrazola, R. *J. Environ. Chem. Eng.* **2016**, 4, 3122.
26. Ali, I.; Asim, M.; Khan, T. *J Environ. Manage.* **2012**, 113, 170.
27. Ahmaruzzaman, M. *Advances in Colloid and Interface Science.* **2008**, 143, 48.
28. Puchana-Rosero, M.J.; Adebayo, M.; Lima, E.C.; Machado, F.; Thue, P.; Vaguetti, J.; Umpierrez, C.; Gutierrez, M. **2015**, *Colloid and surface A: Physicochem. Eng. Aspects.* **2016**, 105.
29. Cardoso, N.F.; Lima, E.C.; Royer, B.; Bach, M.V.; Dotto, G.L.; Pinto L.A.A.; Calvete T.; *J. Hazard. Mater.* **2012**, 241, 146.
30. Sulaymon, A.; Mohammed, A.; Al-Musawi, T. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2013**, 20, 3011.
31. El-Gendy, N.S.; El-Salamony, R.A.; Amr, S.S.A.; Nassar, H.N. *J. Water Proc. Eng.* **2015**, 6, 193.
32. Angelova, R.; Baldikova, E.; Pospiskova, K.; Maderova, Z.; Safarikova, M.; Safarik, I. *J. Clean. Prod.* **2016**, 137, 189.
33. Pathania, D.; Sharma, A.; Siddiqi, Z.M. *J. Mol. Liq.* **2016**, 219, 359.
34. Mahmoud, M.S. *HBRC Journal.* **2016**, 12, 88.
35. Almeida, E.J.R.; Corso, C.R. *Chemosphere.* 2014, 112, 317.
36. Reynel-Avila, H.E.; Mendoza-Castillo, D.I.; Bonilla-Petriciolet A. *J. Mol. Liq.* **2016**, 219, 425.

37. Li, H.; Liu, S.; Zhao, J.; Feng, N. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* **2016**, 494, 222.
38. Darmograi, G.; Prelot, B.; Geneste, A.; De Menorval, L.; Zajac, J. *Colloids Surfaces A* **2016**, 508, 240.
39. Funabiki, K.; Yagi, K.; Nmoto, M.; Kubota, Y.; Matsui, M. *J. Fluorine Chem.* **2015**, 174, 132.
40. Soares, P.; Souza, R.; Soler, J.; Silva, T.; Souza, S.; Boaventura, R.; Vilar, V. *Sep. Purif. Technol.* **2017**, 172, 450.
41. Shing, S.; Lo, S.; Srivastava, V.; Hiwarkar, A. *J. Environ. Chem. Eng.* **2016**, 4, 2911.
42. Zheng, I.; Wang, Xiaojun; Wang, Xingzhi. *J. Clean. Prod.* **2015**, 108, 525.
43. Lin, J.; Ye, W.; Bataru, M.; Tang, Y.; Bernstein, J.; Gao, P.; Balta, S.; Vlad, M.; Volodin, A.; Sotto, A.; Luis, P.; Zydney, A.; Brudggen, B.J. *Membrane Sci.* **2016**, 514, 217.
44. Dasgupta, J.; Singh, A.; Kumar, S.; Sikder, J.; Chakraborty, S.; Curcio, S.; Arafat, H. *J. Environ. Chem. Eng.* **2016**, 4, 2008.
45. Zhang, P.; Wang, T.; Qian, G.; Wu, D.; Frost, R.L. *J. Colloid Interf. Sci.* **2014**, 426, 44.
46. Rêgo, T.V., Cadaval Jr. T.R.S., Dotto, G.L., Pinto, L.A.A. *J. Colloid Interf. Sci.* **2013**, 411, 27.
47. Esquerdo, V.M.; Cadaval Jr, T.R.S.; Dotto, G.L.; Pinto, L.A.A. *J. Colloid Interf. Sci.* **2014**, 424, 7.
48. Bansal, R.C.; Goyal, M. *Activated Carbon Adsorption.* Taylor & Francis Group, Boca Raton. **2005**.
49. Gupta, V.K.; Suhas. *J. Environ. Manag.* **2009**, 90, 2313.
50. Danis, T.G.; Albanis, T.A.; Petrakis, D.E.; Pomonis, P.J. *Water Res.* **1998**, 32, 295.
51. Freeman, H.M. *Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal.* Second ed. McGraw-Hill, New York. **1989**.
52. Imamura, K., Ikeda, E., Nagayasu, T., Sakiyama, T., Nakanishi, K. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, 245, 50.
53. Liapis, A.I. *Fundamentals of Adsorption;* Engineering Foundation, New York, 1987.
54. Mantell, C.L., *Adsorption,* McGraw-Hill Book Company, Inc., New York. 1951.

55. Pirbazari, M.; Weber Jr., W.J. *J. Environ. Eng. ASCE*. **1984**, 110, 656.
56. Da Silva, L.G.; Ruggiero, R.; Gontijo, P.M.; Pinto, R.B.; Royer, B.; Lima, E.C.; Fernandes, T.H.M.; Calvete, T.; *Chem. Eng. J.* **2011**, 168, 620.
57. Maljaei, A.; Arami, M.; Mahmoodi, N. M. *Desalination*. **2009**, 249, 1074.
58. Khayey, M.; Zahrim, A.; Hilal, N. *Chem. Eng. J.* **2011**, 167, 77.
59. Das, S.K.; Khan, M.M.R.; Parandhaman, T.; Laffir, F.; Guha, A.K.; Sekarana, G.; Mandal, A.B.; *Nanoscale*. **2013**, 5, 5549.
60. Kacan, E. *J. Environ. Manage.* **2016**, 166, 116.
61. Panda, G.C.; Das, S.K.; Guha, A.K.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, 164, 374.
62. Prola, L.D.T.; Machado, F.M.; Bergmann, C.P.; De Souza, F.E.; Gally, C.R.; Lima, E.C.; Adebayo, M.A.; Dias, S.L.P.; Calvete, T.; *J. Environ. Manage.*; **2013**, 130, 166.
63. Húmpola, P. D.; Odetti, H. S.; Fertitta, A. E.; Vicente, J. L.; *J. Chil. Chem. Soc.*, **2013**. 58, 1541.
64. dos Santos, D.; Adebayo, M.A.; Pereira, S.F.P.; Prola, L.D.T.; Cataluña, R.; Lima, E.C.; Saucier, C.; Gally, C.; Machado, F. *Korean J. Chem. Eng.* **2014**, 31, 1470
65. Babel, S.; Kurniawan, T.A. *J. Hazard. Mater.*, **2003**, 97, 219.
66. Bolis, V. In *Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis*; Auroux, A. (Edt.) Springer: New York, 2013, p 7, 38.
67. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.; Olivier, J.; Rodríguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J; Sing, K. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**.
68. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pieroti R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska. T. *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57
69. Thommes, M.; Cychosz K. A.; *Adsorption* **2014**, 20, 233.
70. Monson, P. A. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2012**, 160, 47.
71. Lowell, S.; Shields, J.; Thomas, M. A.; Thommes, M. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area. Porosity and Density*, Springer, Netherlands, 2004.
72. Landers, J.; Gor, G. Y.; Neimark. A. V *Colloid. Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2013**, 437, 3.
73. Dąbrowski, A.; *Adv. Colloid Interfac.* **2001**, 93, 135

74. Brunauer, S.; Emmett, P.H. y Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.
75. Wu, F.-C.; Wu, P.-H.; Tseng, R.-L. y Juang, R.-S.; *J. Taiwan Inst. Chem. E.* **2014**, 45, 1757.
76. Dubinin, M.M.; Radushkevich, L.V. *Proc. Acad. Sci. USSR Phys: Chem. Sect.* **1947**, 55, 331.
77. Rychlicki, G.; Terzyk, A.P. y Lukaszewicz, J.P.; *Colloids Surface A.* **1995**, 96, 105.
78. Gil, A.; Grange, P. *Colloids Surfaces A.*; **1996**, 113, 39.
79. Neimark A.V.; Lin, Y.; Ravikovitch, P.I.; Thommes, M. *Carbon.* **2009**, 47,1617.
80. Jagiello, J.; Olivier, J.P. *Carbon.* **2013**, 55, 70.
81. Gennady Y. G.; Thommes, M.; Cychosz, K.A.; Neimark, A.V. *Carbon.* **2012**, 50,1583.
82. Leyva, R. Sólidos porosos: preparación, caracterización y aplicaciones; Uniandes, Bogotá, **2007**
83. Laszló, K.; Tombacz, E.; Novak, C. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* **2007**, 306, 95.
84. Gupta, V.K.; Carrott, P.J.M.; Ribeiro Carrott, M.M.L.; Suhas; *Environ. Sci.Technol.* **2009**, 39, 783.
85. Ahmaruzzaman, M.; Gupta, V.K.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, 50, 13589.
86. Bhatnagar, A.; Sillanpaa, M.; *Chem. Eng. J.* **2010**, 157, 277.
87. Mohan, D.; Sarswat, A.; Ok, Y.S.; Pittman, Jr, C.U.; *Bioresource Technol.*; **2014**, 160, 191.
88. Cuhadaroglu, D.; Uygun, O. A.; *Afr. J. Biotechnol.* **2008**, 7, 3703.
89. Zhu, Z; Li, A; Xia, M; Wan, J; Zhang, Q.; *Chin. J. Polym. Sci.* **2008**, 26, 645.
90. Hu, Z; Srinivasan, M.P.; *Micro Meso Mater.* **2001**, 43, 267.
91. Dias, J.M.; Alvim-Ferraza, M.C.M; Almeida, MF; Rivera-Utrilla, J; Sanchez-Polo, M.; *J. Environ. Manag.* **2007**, 85, 833.
92. Khah, AM; Ansari, R.; *Int J ChemTechnol Res.* **2009**, 1, 859.
93. Xu, J.; Chen, L.; Qu, H.; Jiao, Y.; Xie, J.; Xing, G.; *Appl. Surf. Sci.* **2014**, 320, 674.
94. Reinoso, F.R.; Escribano, A.S.. In Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials: Biomolecules, Biointerfaces, and Applications; Nalwa, H.S. (Ed.), Academic Press Oxford, 2001, (4), p. 309.

95. Ribas, M.; Adebayo, M.A.; Prola, L.D.T.; Lima, E.C.; Cataluna, R.; Feris, L.A.; Puchana-Rosero, M.J.; Machado, F.M.; Pavan, F.A; Calvete, T.; *Chem. Eng. J.***2014**, 248, 315.
96. Yadya, M.; Al-Qodah, Z.; Zanariah, C.W.; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; **2015**, 46, 218.
97. Montoya, V. H.; Petriciolet, A. B. *Lignocellulosic Precursors Used in the Synthesis of Activated Carbon - Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment*, INTECH: Rijeka, 2012.
98. Hesas, R.H.; Arami-Niya, A.; Daud, W.M.A.W.; Sahu, J.N.; *Chem. Eng. Res. Des.*; **2013**, 91, 2447.
99. Chayid, M.A.; Ahmed, M.J.; *J. Environ. Chem. Eng.***2015**, 3, 1592.
100. Foo, K.Y.; Hameed, B.H.; *Chem. Eng. J.*, **2012**, 187, 53.
101. Foo, K.Y., Lee, L.K.; Hameed, B.H.; *Chem. Eng. J.*; **2013**, 223, 604.
102. Hameed, B.H.; *Chem. Eng. J.* **2013**, 222, 259.
103. Kundu, A.; Gupta, B.S.; Hashim, M.A.; Redzwan, G.; Taguchi; *J. Clean. Prod.***2015**, 105, 420.
104. Veksha, A.; Pandya, P.; Hill, J.M.; *J. Environ. Chem. Eng.***2015**, 3, 1452
105. Xiao, X.; Liu, D.; Yan, Y.; Wu, Z.; Wu, Z.; Cravotto, G.; *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.***2015**, 53, 160.
106. Foo, K.Y.; Hameed, B.H.; *Chem. Eng. J.* **2011**, 166, 792.
107. Salema, A.A.; Ani, F.N.; *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2012**, 96, 162.
108. Njoku, V.O.; Foo, K.Y.; Asif, M.; Hameed, B.H.; *Chem. Eng. J.***2014**, 250, 198.
109. Ahmed, M.J.; Theydan, S.K.; *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2014**, 45, 219.
110. Ahmed, M.J.; Theydan, S.K.; *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2014**, 105, 199.
111. Ahmad, M.A.; Puad, N.A.A.; Bello, O.S.; *Water Resour. Ind.***2014**, 6, 18.
112. Ferrera-Lorenzo, N.; Fuente, E.; Suárez-Ruiz, I.; Ruiz, B.; *Fuel Process. Technol.***2014**, 121, 25.
113. Namazi, A.B.; Allen, D.G.; Jia, C.Q.; *Biomass Bioenergy.***2015**, 73, 217.
114. Qiang, Z.Z.; Ying, X.H.; Srinivasakannan, C.; Hui, P.J.; Bo, Z.L.; *Chem. Eng. Process.***2014**, 82, 1.
115. Huang, L.; Sun, Y.; Wang, W.; Yue, Q.; Yang, T.; *Chem. Eng. J.* **2011**, 171, 1446.
116. Pezoti, Jr. O.; Cazetta, A.L.; Gomes, R.; Barizão, É.O.; Souza, I.P.A.F.; Martins, A.C.; Asefa, T.; Almeida, V.C.; *J. Anal. Appl. Pyrol.***2014**, 105, 166.

117. Maldhure, A.V.; Ekhe, J.D.; *Chem. Eng. J.* **2011**, 168, 1103.
118. Zhu, L.; Lei, H.; Wang, L.; Yadavalli, G.; Zhang, X.; Wei, Y.; Liu, Y., Yan, D.; Chen, S.; Ahring, B.; *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2015**, 115, 149.
119. Chojnacka, K. *Environ. Int.* **2010**, 36, 299.
120. Kaduková, J.; Virčíková, E. *Environ. Int.* **2005**, 31, 227.
121. Gadd, G.M. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2009**, 84, 13.
122. Omorogie, M.O.; Babalola, J.; Unuabonah, E.I.; Gong, J.R. *Bioresour. Technol.* **2012**, 118, 576.
123. Volesky, B. *Water Res.* **2007**, 41, 4017.
124. Fomina, M.; Gadd, G.M. *Bioresour. Technol.* **2014**, 160, 3.
125. Malik, A. *Environ. Int.* **2004**, 30, 261.
126. Volesky, B., 1995, *Biotechnol. Prog.* **1995**, 11, 235.
127. Fu, Y.; Viraraghavan, T. *Adv Environ Res.* **2002**, 7, 239.
128. Robinson, T.; McMullan, G.; Marchant, R.; Nigam, P. *Bioresour. Technol.* **2001**, 77, 247.
129. Russo, M.E.; Natale F. Di.; Prigioneb, V.; Tigini, V.; Marzocchellaa, A.; Vareseb, G.C. *Chem. Eng. J.* **2010**, 162, 537.
130. Gadd, G.M. *New Phytol.* **1993**, 124, 25.
131. Bailey, S.E.; Olin, T.J.; Bricka, M.; Adrian, D.D. *Water Res.* **1999**, 33, 2469.
132. Dwivedi, U. N.; Singh, P.; Pandey, V.P.; Kumar, A. *J. Mol. Catal. B-Enzym.* **2011**, 68, 117.
133. Pollegioni, L.; Tonin, F.; Rosini, E. *Febs. J.* **2015**, 282, 1190.
134. Janusz, G.; Kucharzyk, K.H.; Pawlik, A.; Staszczak, M.; Paszczynski, A.J. *Enzyme Microb. Technol.* **2013**, 52, 1.
135. Wang, J.; Zhang, Y.; Xua, Y.; Fanga, W.; Wang, X.; Fanga, Z.; Xiaoa, Y. *J. Biotechnol.* **2015**, 216, 167.
136. Syed, K.; Yadav, J.S.; *Crit. Rev. Microbiol.* **2012**, 38, 339.
137. Bayramoglu, G.; Arica, M.Y. *J. Hazard. Mater.* **2007**, 143, 135.
138. Aksu, Z.; Tatlı, A.; Tunc, O. *Chem. Eng. J.* **2008**, 142, 23.
139. Dąbrowski, A., Podkoscielny, P.; Hubicki, Z.; Barczak, M.; *Chemosphere*; **2005**, 58, 1049.
140. Terzyk, A.; Gauden, P.; Furmaniak, S.; Wesolowski, P. and Harris, P.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*; **2010**, 12, 812.

141. Tombácz. E. In Adsorption Theory, Modeling, and Analysis; József Tóth (Edt.) Marcel Dekker, Inc., New York, 2002, p 712.
142. Hamdaoui, O.; Naffrechoux, E. *J. Hazard. Mater.* **2007**, 147, 381.
143. Foo, K.Y.; Hameed, B.H.; *Chem. Eng. J.* **2010**, 156, 2
144. Bulut, E.; Ozacar, M.; Sengil, I.A.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2008**, 115, 234.
145. Demirbas, E.; Kobya, M.; Konukman, A.E.S.; *J. Hazard. Mater.*, **2008**, 154, 787.
146. Lima, E.C.; Adebayo, M.A.; Machado, F.M.; in Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications; C.P. Bergmann, F.M. Machado (Eds.); Springer, **2015**, 33.
147. Adamson, A.W.; Gast, A.P.; Physical Chemistry of Surfaces, sixth ed., Wiley-Interscience, New York, **1997**.
148. Liu, Y.; Xu, H; Yang, SF; Tay, J.H.J.; *Biotechnol.*; **2003**, 102, 233.
149. Simone, J.P.; *Chem. Eng. J.* **2016**, 300, 254.
150. Blanchard, G.; Maunaye, M.; Martin, G.; *Water Res.*; **1984**, 18, 1501.
151. Gosset, T.; Trancart, J.-L.; Thévenot, D.R.; *Water Res.* **1986**, 20, 21
152. Ho, Y.; McKay G.; *Process Biochem.*, **1999**, 34, 451.
153. Lopes, E.C.N.; dos Anjos, F.S.C.; Vieira, E.F.S.; Cestari, A.R. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 263, 542.
154. Butalovic, S. M. In Handbook of Flotation Reagents Chemistry, Theory and Practice Flotation of Sulfide Ores, Butalovic, S. M., Elsevier, Amsterdam, 2007, p. 215
155. Shammass, N.K. In Physicochemical Treatment Processes, Wang, L. K. ; Hung, Y.-T. and Shammass, N. K. (eds.), Springer, Totowa, NJ., 2005, p. 103.
156. Scholz, M. In Wetlands for Water Pollution Control; Scholz, M., Elsevier, Amsterdam, 2016, p 37.
157. Stumm, W.; O'Melia, C. R. *J. Amer. Water Works Assoc.* **1968**, 60, 514.
158. O'Melia, C. R. In Physicochemical Processes for water Quality Control, W. J. Webber, Jr. (ed.), Wiley-Interscience, New York, 1972, p 61.
159. Hammer, M. J. *Water and Wastewater Technology*, John Wiley and Sons, New York, 1986.
160. Boisvert, J.M.; To, T.C.; Berrak, A.; Jolicoeur, C. *Wat. Res.* **1997**, 31, 1939.
161. Kosmulski, M. *Advances in Colloid and Interface Science.* **2016**.238,1.

162. Van Benschoten, J. E.; Jensen, J. N.; Rahman, N. A. *J. Amer. Water Works Assoc.* **1994**, 120, 543.
163. Morris, J. K.; Knocke, W. R. *J. Am. Water Works Ass.* **1984**, 76, 74.
164. Leprince, A.; Fiessinger, F.; Bottero, J. Y. *J. Am. Water Works Ass.* **1984**, 76, 93.
165. Verma, AK.; Dash, R.R.; Bhunia, P. *J. Environ. Manage.* **2012**, 93,154.
166. Teng, T.T.; Wong, S.S.; Low L.W. In *The Role of Colloidal Systems in Environmental Protection*, Monzer Fanun (edt.), Elsevier, Amsterdam, **2014**, p. 239
167. Deng, S.G.; Yu, G.; Ting, Y.P. *Colloids Surfaces-B*, **2005.**, 44, 179.
168. Gong, W.-X.; Wang, S.-G.; Sun, X.-F.; Liu, X.-W.; Yue, Q.-Y.; Gao, B.-Y. *Bioresource Technol.* **2008**, 99, 4668.
169. Ghosh, M.; Ganguli, A.; Pathak, S. *Environ. Technol.* **2009**, 30, 337.
170. Hameed, Y.T.; Idris, A.; Hussain, S.A.; Abdullah, N. *J. Environ. Manage.* **2016**, No prelo.
171. Nnaji, N.J.N.; Ani, J.U.; Aneke, L.E.; Onukwuli, L.E.; Okoro, U.C.; Umed, J.I. *J. Ind. Eng. Chem.* **2013**, No prelo.
172. Hughes, M. A. In *Solid-Liquid Separation*; Ladislav Svarovsky (edt.), Elsevier, Amsterdam, 2001, p. 104.
173. Furlan, F.; Melo da Silva, L.; Morgado, A.; Ulson de Souza, A. *Resour. Conserv. Recy.* **2010**, 54, 283.
174. Moghaddama, S.S.; Moghaddama, M.R.; Aramib, M. *J. Hazard. Mat.* **2010**,175, 651.
175. Prisca Ayekoe, C.Y.; Roberta, D.; Droh, L. *Catalysis Today.* **2016**, No prelo.
176. Folens, K.; Huysman, S.; Hulle, S.V.; Laing, G.D. *Sep. Purif. Technol.* **2017**,179,145.
177. Liang, C.; Sun, S.; Li, F.; Ong, Y.; Chung. T. *J. Membrane Sci.*, **2014**, 469, 306.
178. Rasool, M.; Tavakoli, B.; Chaibakhsh, A.; Pendashteh, A. *Ecol. Eng.* **2016**, 90, 431.
179. Michael, I.; Panagi, A.; Loannou, L.A.; Frontistis, Z.; Fatta-Kassinou, D. *Water Res.* **2014**, 60, 28.
180. Amor, C.; Torres-Sociás, E.; Peres, J.; Maldonado, M.; Oller, I.; Malato, S.; Lucas. M. *J. Hazard. Mater.* **2015**, 286, 261.

181. Han, G.; Liang, C.; Chung, T.; Weber, M.; Staudt, C.; Maletzko, C. *Water Res.* **2016**, 91, 361.
182. Papic, S.; Koprivanac, N.; Bozic, A.L.; Metes, A. *Dyes pigm.* **2004**, 62, 3, 291.
183. Jung, C.; Phal, N.; Hoon, J. Oh, K.; Jang, M.; Yoon, Y. *J. Hazard. Mater.* **2015**, 300, 808.
184. Oloibiri, V.; Ufomba, I.; Chys, M.; Audenaert, W.; Demeestere, K.; Van Hulle, S. *Waste Manage.* **2015**, 43, 335.
185. Tan, B.H.; Teng, T.T.; Omar, A.K.M. *Water Res.* **2000**, 34, 597.
186. Abraham, E.N. *Dyes and their Intermediates*, Chemical Publishing, New York, 1977.
187. Gupta, V.K.; Suhas. *J. Environ. Manag.* **2009**, 90, 2313.
188. Hunger, K. *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*, Wiley-VCH, Weinheim. Cambridge. 2003.
189. Maurya, N.; Mittal, A.; Corner, P.; Rother, E. *Biores. Technol.* **2006**, 97, 512.
190. Piccin, J.; Feris, L.; Cooper, M.; Gutterres, M. *J. Che. Eng. Data.* **2013**, 58, 873.
191. Maljaei, A.; Arami, M.; Mahmoodi, N. M. *Desalination.* **2009**, 249, 1074.
192. Noroozi, B.; Sorial, G. A.; Bahrami, H.; Arami, M. *J. Hazard. Mater.* **2007**, 139, 167.
193. Calvete, T.; Lima, E.C.; Cardoso, N.F.; Dias, S.L.P.; Ribeiro, E.S. *Clean-Soil Air Water.* **2010**, 38, 521.
194. He, X.Y, Male, K.B., Nesterenko, P.N., Brabazon, D., Paull, B., Luong, J.B.T. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2013**, 5, 8796.
195. Feng, Y.F., Zhou, H., Liu, G.H., Qiao, J., Wang, J.H., Lu, H.Y., Yang, L.Z., Wu, Y.H. *Bioresour. Technol.* **2012**, 125, 138.
196. Gutterres, M.; Benvenuti, J.; Fontoura, J.; Ortiz-Monsalve, S. *SLTC Journal* **2015**, 99, 280.
197. Li, S.; Li, J.; Yi, J.; Shan, Z. *J. Clean. Prod.* **2010**, 18, 471.
198. Rajamani, S.; Casey, P.; Salazar, J.; Gutterres, M. *IULTS.* **2012**, 24, 82.
199. Gutterres, M. *Tecnologia do Couro para engenharia química*. UFRGS, Portoalegre, 2015.
200. Ardila, L. Dissertacao Universidad Nacional de Colombia. **2012**.
201. Buljan, J.; Reich, G.; Ludvik, L. Mass balance in leather processing. United Nations Industrial Development Organization UNIDO. **2000**.

202. Alzate, A. M.; Aragón, M.; Tobón, O. L. CNPML; Centro Nacional de Producción Más Limpia. **2004**.
203. Ministerio de industria, turismo, integración y negociaciones comerciales internacionales. *Dirección de asuntos ambientales*. **1999**.
204. Mwinyihija, M. Ecotoxicological Diagnosis in the Tanning Industry, Nairobi: *Springer*. **2010**.
205. Wang, Y.; Zeng, Y.; Zhou, J.; Zhang, W.; Liao, X.; Shi, B. *J. Clean. Prod.* **2016**, 112, 2.
206. Nashy, E.H.A.; Osman, O.; Mahmoud A.A. *Spectrochim. Acta Part Mol. Biomol. Spectrosc.* **2012**, 88, 171.
207. Liu, M.; Ma, J.; Lyu, B.; Gao, D.; Zhang, J. *J. Clean. Prod.* **2016**, 133, 487.
208. Winter, C. Tese de Mestrado. UFRGS, **2014**.
209. Piccin, J. Tese de Doutorado. UFRGS, **2013**.
210. Silva, R.C.; Petzhold, C.L.; Gutterres, M.; Dallaba, K. *Revista do Couro*. **2006**, 185, 62.
211. ABQTIC, Brazilian Association of Leather Industry Chemists and Technicians. *Brazilian Leather Guide*, **2016**.
212. Brazilian Association of Chemist and Technicians Leather Industry. *Brazilian Leather Guide*. **2013**.
213. ABQTIC – Brazilian Association of Leather Industry Chemists and Technicians. *Brazilian Leather Guide*. **2011**, 250.
214. Piccin, J.; Gomes, C.; Gutterres, M. *Chem. Eng. J.* **2012**, 183, 30.
215. Lima, E.C.; Fenga, P.G.; Romero, J.R.; de Giovani, W.F. *Polyhedron*. **1998**, 17, 313.