

OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA E CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE CORANTE POR RESÍDUOS DE COURO

OPTIMIZATION OF MASS TRANSFER PARAMETERS AND DYE ADSORPTION CAPACITY FOR LEATHER WASTE

Jeferson Steffanello Piccin¹; Mariliz Guterres²

¹Faculdade de Engenharia e Arquitetura, Universidade de Passo Fundo. BR 285, Campus I, bairro São José, Passo Fundo, RS. CEP 99052-900. E-mail: jefersonpiccin@upf.br

²Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Departamento de Engenharia Química. R. Eng. Luiz Englert, s/n, bairro Farroupilha, Porto Alegre, RS. CEP 90040-040. E-mail: mariliz@enq.ufrgs.br

RESUMO

Os resíduos sólidos gerados durante o processamento do couro e os efluentes coloridos das operações de tingimento são hoje uma das principais preocupações do setor no que tange as questões ambientais. Neste trabalho os resíduos sólidos de couro curtido ao cromo são empregados como adsorventes do corante Vermelho Ácido nº 357 presente em efluente do acabamento molhado do couro. Um planejamento fatorial completo 3^2 foi utilizado para a verificação dos efeitos do pH e temperatura sobre os parâmetros estudados. A máxima capacidade de adsorção observada por de $125,4 \text{ mg g}^{-1}$, sendo esta em pH 3 e a 15°C . Em relação aos parâmetros de transferência de massa, foi observado que tanto a convecção na camada limite quanto a difusão no interior da partícula contribuem com a resistência à transferência de massa. Os valores máximos desses coeficientes foram de $9,08 \cdot 10^{-7} \text{ m min}^{-1}$ e $20,58 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ min}^{-1}$, respectivamente, em pH 3 e a 35°C .

Palavras-chave: corantes de curtumes; resíduos perigosos; resíduos sólidos; tratamento de efluentes.

ABSTRACT

Solid waste generated during the leather processing and colored effluents from dyeing operations are now one of the main concerns of the sector in terms of environmental issues. In this work the chromium tanned leather waste are used as adsorbents dye Acid Red No. 357 in this wastewater of leather wet finishing. A 3^2 full factorial design was used to analyze the effects of pH and temperature on the parameters studied. The maximum adsorption capacity observed was 125.4 mg g^{-1} , which is pH 3 and at 15°C . In relation to the mass transfer parameters, it was observed that both the convective boundary layer and the diffusion within the particles contribute to the resistance to mass transfer. The maximum values of these coefficients were $9.08 \cdot 10^{-7} \text{ m}^{-1}$ and $20.58 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ min}^{-1}$, respectively, at pH 3 and at 35°C .

Keywords: hazardous waste; tannery dye; tannery waste; wastewater treatment.

1. INTRODUÇÃO

Adsorção é um dos métodos mais populares para tratamento de águas residuais contaminados com metais pesados, aromáticos e moléculas de coloração (CRINI, 2005). As principais vantagens dos sistemas de adsorção para tratamento de águas residuais são o baixo investimento inicial, simplicidade de projeto e operação, não toxicidade dos compostos gerados e eficiência superior em relação aos processos convencionais (NOROOZI et al., 2007). Desta forma, os custos globais de operação, especialmente em relação à aquisição e regeneração do adsorvente, são os limitantes da aplicação industrial desta tecnologia (LAZARIDIS; KARAPANTSIOS; GEORGANTAS, 2003; DEMIRBAS, 2009).

Apesar da adsorção não ser uma tecnologia aplicada na indústria coureira, este processo tem sido

estudado em nível de pesquisa como possível técnica de tratamento de contaminantes presentes em efluentes de curtumes, especialmente cromo, corantes, polifenóis, compostos naftalênicos e amônia (ZHANG e SHI 2004; SHAO-LAN; LING; AI-TAO, 2009; de ROSSI et al., 2018; SONG; EDWARDS.; BURNS, 2006). Entretanto, essas pesquisas delimitam-se a estudo de adsorção de compostos em solução aquosa, sem levar em consideração outros interferentes presentes nos efluentes da indústria coureira. Em relação aos efluentes coloridos, estes são produzidos durante a fase de acabamento molhado do couro, onde são utilizados corantes para conferir cor ao couro. Apesar desses efluentes possuírem baixa carga orgânica e nitrogenada, a presença de corantes dificulta o seu tratamento por sistemas convencionais, o que impossibilita o reuso dessa água.

Já a geração de resíduos sólidos em curtumes é oriunda, principalmente, da operação de ajuste da espessura do couro, ou rebaixamento. Quando esta é realizada após o curtimento com cromo, os resíduos sólidos gerados são classificados como Classe I – Perigoso, necessitando tratamento e destinação adequados. Desta forma, inúmeras pesquisas tem verificado a possibilidade de uso desses resíduos como adsorventes alternativos, reduzindo os custos de operação e viabilizando os sistemas de adsorção (ZHANG e SHI, 2004; FATHIMA et al., 2009; SARAVANABHAVAN et al., 2010; PICCIN et al., 2012).

Neste trabalho, os parâmetros de capacidade de adsorção e de transferência de massa no processo de adsorção do corante Vermelho Ácido nº 357 presente em efluentes sintéticos foram estudados e otimizados utilizando a metodologia de superfície de resposta. Um planejamento fatorial completo 3^2 foi utilizado para a verificação dos efeitos do pH e temperatura sobre os parâmetros estudados. Com isso, dados importantes para o projeto de sistema de adsorção foram gerados e correlatados nas diferentes condições experimentais.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Durante a adsorção os mecanismos de transferência de massa do seio da solução para a partícula da superfície adsorvente são: (i) transferência de massa no seio do líquido; (ii) convecção através da camada limite estagnada ao entorno da partícula; (iii) difusão das moléculas de adsorvato para um sítio de adsorção, por um processo de difusão nos poros cheios de líquido ou por um mecanismo de difusão na superfície sólida; (iv) adsorção do soluto nos sítios de adsorção disponíveis.

Geralmente a transferência de massa no seio da solução (A-B) e a adsorção do soluto nos sítios de adsorção (D) ocorrem de forma espontânea, sendo que os mecanismos que controlam a cinética de adsorção são geralmente a convecção na camada limite e a difusão no interior da partícula (BADRUZZAMAN; WESTERHOFF; KNAPPE, 2004; CHEUNG; SZETO; MCKAY, 2007; QIU et al., 2009). Estes dois mecanismos são discutidos aqui.

2.1. Transferência de massa na camada limite

As moléculas situadas na fase líquida, fora da camada limite que circunda o adsorvente, necessitam ser transportadas do seio da solução até a superfície externa do material adsorvente, de modo a serem removidas da fase líquida. Este mecanismo de transferência de massa é conhecido por transferência externa de massa, ou convecção na camada limite. Matematicamente, o processo de transferência externa de massa pode ser equacionado partindo-se da Primeira Lei de Fick, resultando na lei da Força Motriz Linear (ou *LDF - Linear Driving Force*), apresentada na equação 1:

$$\frac{dq}{dt} = k_f a_p (C - C_e) \quad (1)$$

sendo, dq/dt a taxa de transferência de massa por unidade de massa de adsorvente ($\text{mg} (\text{min g})^{-1}$), k_f é o coeficiente convectivo de transferência de massa (m min^{-1}), a_p a área específica da partícula ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)

¹), C e C_e a concentração no seio da solução de líquido e na superfície do material adsorvente (mg m^{-3}). Usando condições iniciais apropriadas a equação 1 é integrada da seguinte forma:

$$\ln\left(\frac{C-C_e}{C_0-C_e}\right) = -k_f a_p t \quad (2)$$

Desta forma, plotando o lado esquerdo da equação 2 em relação ao tempo os dados lineares provem uma equação com intercessão em 0 e coeficiente angular igual a $-k_f a$.

2.2. Transferência de massa no interior da partícula

Considerando que a massa que chega à superfície do material movimenta-se para o interior da partícula através da difusão, seja no poro ou na superfície, e considerando que essa difusão obedeça a Primeira Lei de Fick, a partir de um balanço de massa tipo envoltório em uma seção com espessura dr localizada a uma distância r de uma partícula esférica homogênea obtém-se o Modelo Difusivo em um Sólido Homogêneo (ou *HSDM – Homogeneous Solid Diffusive Modelo*), de acordo com a equação 3 (COONEY, 1999):

$$\frac{\partial q_r}{\partial t} = D_s \left(\frac{\partial^2 q_r}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_r}{\partial r} \right) \quad (3)$$

sendo, D_s a difusividade do adsorbato na sólido adsorvente ($\text{m}^2 \text{min}^{-1}$) em função dos gradientes de concentração ao longo do raio da partícula, $\partial q_r / \partial r$ (mg (g m)^{-1}). Usando condições iniciais e de contorno adequadas, Crank (1975) propôs a seguinte solução analítica para quando a isoterma é linear na faixa de adsorção e a concentração da solução não varia ao ponto da concentração de equilíbrio (q_e) na superfície do sólido sofrer alterações:

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-n^2 \pi^2 \frac{D_s t}{R_p^2}\right) \quad (4)$$

Apesar das considerações, a solução proposta por Crank (1975) tem se apresentado satisfatória para a correlação dos dados de adsorção em batelada. Ainda, Suziki (1990) e Qiu et al. (2009) reportam que para curtos períodos de tempo, em especial $q/q_e < 0.3$, a equação 4 pode ser descrita de acordo com a equação 5:

$$\frac{q_t}{q_e} = A * \sqrt{\frac{D_s t}{R_p^2}} \quad (5)$$

Desta forma, plotando a razão de saturação do adsorvente (q_t/q_e) em relação à raiz quadrada do tempo, observam-se diferentes porções lineares, relativas aos diferentes passos da transferência de massa por difusão.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Para a realização dos experimentos de adsorção resíduos de couro curtido ao cromo oriundos da operação de rebaixamento do couro foram obtidos em um curtume local (Portão/RS) e foram previamente caracterizados. Estes resíduos foram secos sob condições de vácuo (-500 mmHg) a 60°C durante 48 h. Em seguida, os resíduos de couro foram moídos por um moinho de laboratório (WILEY MILL Modelo Padrão nº 3, EUA) em 7 - 14 mesh. A Tabela 2 apresenta as características dos resíduos de couro curtidos ao cromo utilizados como material adsorvente. Nas primeiras linhas, são apresentados os dados do resíduo *in natura*, enquanto que ao fim são apresentadas as características após as operações

de preparação do adsorvente.

O corante, Vermelho Ácido n° 357 (CAS n°: 85959-73-5) foi gentilmente cedido pela unidade de couro da empresa Lanxess. A Figura 1 apresenta a estrutura molecular tridimensional do corante Vermelho 357 otimizada gerada a partir do software ChemBio 3D.

3.1. Obtenção dos efluentes sintéticos

Os efluentes sintéticos foram gerados a partir da operação de acabamento molhado de uma amostra de couro *wet-blue*. As etapas realizadas durante o acabamento molhado compreenderam de lavagens (4 no total), desacidulação e tingimentos (2 no total), realizadas de acordo com práticas comuns em curtumes. Os efluentes oriundos de cada uma das etapas foram coletados gerando, ao final, um efluente composto de todas as etapas de acabamento molhado. Este efluente foi caracterizado e mantido sobre refrigeração (4°C) até o seu uso.

Tabela 1 - Caracterização dos resíduos sólidos e material adsorvente preparado

Parâmetro	Valor observado ¹	Método
Matéria prima		
Umidade (%)	52.5±0.8	ASTM D3790-79
Cinzas (%*)	8.9±0.4	ASTM D2617-06
Carbono total (%*)	37.1±2.4	Instrumental (Shimadzu SSM-5000A)
Cromo total (%*)	2.5±0.1	ABNT NBR 11054
Material adsorvente		
Umidade (%)	7.8±0.8	ASTM D3790-79
Diâmetro de partícula (mm)	0.975±0.225	Peneiramento
Massa específica (kg m ⁻³)	1450.2±37.0	Picnometria

¹Média± Desvio padrão, n=3;*Valores em base seca

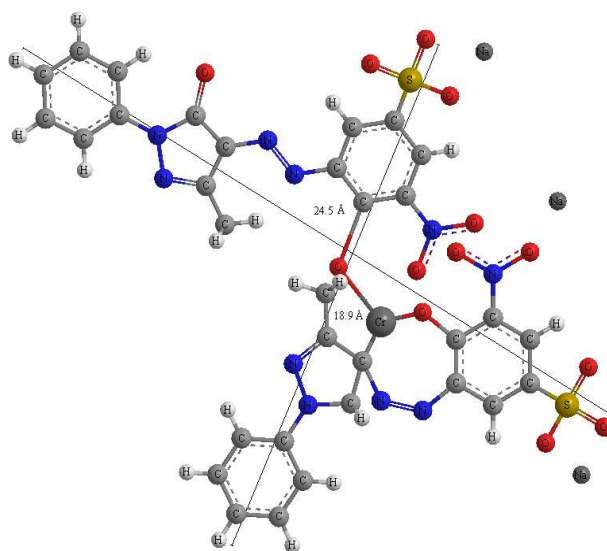


Figura 1 - Estrutura química do corante Vermelho 357

3.2. Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada. Para isso, 0,375 g de adsorvente e 10 mL de tampão fosfato dissódico/ácido cítrico (0,1 mol L⁻¹) foram misturados para o ajuste do pH do

adsorvente. O pH do efluente sintético teve seu pH corrigido com o mesmo tampão. Após equilíbrio térmico, 50 mL de efluente foram misturados ao material adsorvente. A mistura foi agitada a 150 RPM sob temperatura controlada (shaker Cientec, CT-712RN). Em intervalos de tempos pré-estabelecidos, amostras do efluente eram retiradas e a concentração de corante determinada através de espectrofotometria ($\lambda=494$ nm). A capacidade de adsorção (q) foi, então determinada de acordo com a equação 6:

$$q = \frac{C_0 - C}{m} V \quad (6)$$

A capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) foi obtida quando, após 3 leituras consecutivas em intervalos de tempo de 8 h, apresentavam variações inferiores a 1%.

Os experimentos foram planejados de acordo com as técnicas de delineamento experimental (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007). Diversas variáveis foram preliminarmente testadas, e a otimização dos resultados foi realizada a partir de um planejamento fatorial completo 3^2 , onde foram estudados os efeitos do pH e da temperatura sobre parâmetros de transferência de massa e a capacidade de adsorção. A Tabela 1 apresenta os níveis codificados e os respectivos valores reais para os fatores estudados.

Tabela 2 - Delineamento experimental 3^2 e os respectivos níveis reais utilizados

Fatores	Níveis de estudo		
	-1	0	+1
pH (X_1)	3,0	3,5	4,0
Temperatura ($^{\circ}\text{C} - X_2$)	15	25	35

O modelo estatístico gerado a partir de um planejamento fatorial completo 3^k é apresentado pela equação 7:

$$y_{\text{mod}} = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i \cdot X_i + \sum_{i=1, i < j}^k \beta_{ij} \cdot X_i \cdot X_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} \cdot X_i^2 + \varepsilon \quad (7)$$

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

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta sessão são apresentados os resultados referente ao comportamento do equilíbrio de adsorção em função das variáveis estudadas. Então, a partir dos dados de equilíbrio e as cinéticas de adsorção a teoria proposta na sessão 2 é aplicada e discutida.

4.1. Equilíbrio de adsorção

A Tabela 3 apresenta a matriz do planejamento experimental utilizado e os valores observados para a capacidade de adsorção no equilíbrio, e os respectivos desvios padrões das últimas três medidas consecutivas realizadas para demonstrar o equilíbrio.

Os resultados apresentados indicaram que após um período de 24 a 72 h a concentração do corante na solução aquosa permaneceu praticamente constante. A Tabela 4 apresenta a análise de variância dos dados observados da capacidade de adsorção no equilíbrio em função das variáveis estudadas, pH (X_1) e temperatura (X_2).

Tabela 3 - Resultados experimentais observados para a capacidade de adsorção de corante no equilíbrio

Experimento	X ₁ (pH)	X ₂ (T)	q _e (mg g ⁻¹) ¹
1	3,0 (-1)	15 (-1)	125,4±1,7
2	3,0 (-1)	35 (+1)	111,2±3,1
3	4,0 (+1)	15 (-1)	115,0±1,2
4	4,0 (+1)	35 (+1)	111,4±3,5
5	3,5 (0)	15 (-1)	120,8±1,1
6	3,5 (0)	35 (+1)	121,0±2,2
7	3,0 (-1)	25 (0)	124,2±3,5
8	4,0 (+1)	25 (0)	115,5±1,6
9	3,5 (0)	25 (0)	122,7±3,6
9'	3,5 (0)	25 (0)	122,8±3,1
9''	3,5 (0)	25 (0)	122,7±2,0

¹Média±Desvio padrão, n=3 medidas consecutivas

A partir da análise de variância apresentada na Tabela 4, é possível observar que os efeitos principais do pH e da temperatura foram significativos a um nível de confiança de 95% (p<0,05). Já o efeito quadrático da temperatura foi significativo a um nível de confiança de 90% enquanto que o efeito quadrático do pH e o efeito de interação linear entre as variáveis foi significativo a 85%. A partir da regressão linear desses dados em função dos parâmetros reais, o modelo apresentado na equação 7 pode ser descrito de acordo com a equação 8, e a superfície de resposta gerada pelo modelo estatístico é apresentada na Figura 2.

Tabela 4 - Análise de variância da capacidade de adsorção do equilíbrio em relação ao pH (X₁) e temperatura (X₂)

Fator de estudo	SQ	GL	MQ	F
X ₁	51.5	1	51.5	7.2*
X ₁ ² (Q)	23.3	1	23.3	3.3***
X ₂	59.1	1	59.1	8.3*
X ₂ ² (Q)	42.3	1	42.3	5.9**
X ₁ ·X ₂	27.9	1	27.9	3.9***
Resíduo	35.6	5	7.1	
Total	262.8	10		
R ²	0.8644			

SQ: Soma dos quadrados; GL: Graus de liberdade; MQ: Quadrados médios; *:F<F(p=0,05); **:F<F(p=0,10); ***:F<F(p=0,15)

$$q_e = 23,57 - 65,89 \cdot \text{pH} - 0,12 \cdot T - 12,13 \cdot \text{pH}^2 - 0,04 \cdot T^2 + 0,53 \cdot \text{pH} \cdot T \quad (8)$$

A Figura 2 apresenta que tanto o pH quanto a temperatura possuem efeito negativo sobre a capacidade de adsorção no equilíbrio. Entretanto, um ponto de ótimo localizado na região de pH 3,0 e temperatura entre 15 e 20°C é observado, correspondendo a uma capacidade de adsorção de aproximadamente 125 mg g⁻¹. ou seja, a redução destes aumenta a capacidade de adsorção no equilíbrio. De acordo com Piccin et al. (2012) e outros pesquisadores (ZHANG e SHI, 2004; FATHIMA et al., 2009; SARAVANABHAVAN et al., 2010), a redução do pH provoca a protonação dos grupos amina presentes na composição química da pele (R-NH³⁺). Como o corante Vermelho 357 possui caráter aniônico, apresentando um grupamento funcional sulfonado (R-SO³⁻), estes são atraídos pelos resíduos de couro, causando a adsorção química. Entretanto, o aumento da temperatura provoca uma redução

das forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio, responsáveis pela adsorção física e química, respectivamente, causando uma redução da capacidade de adsorção no equilíbrio.

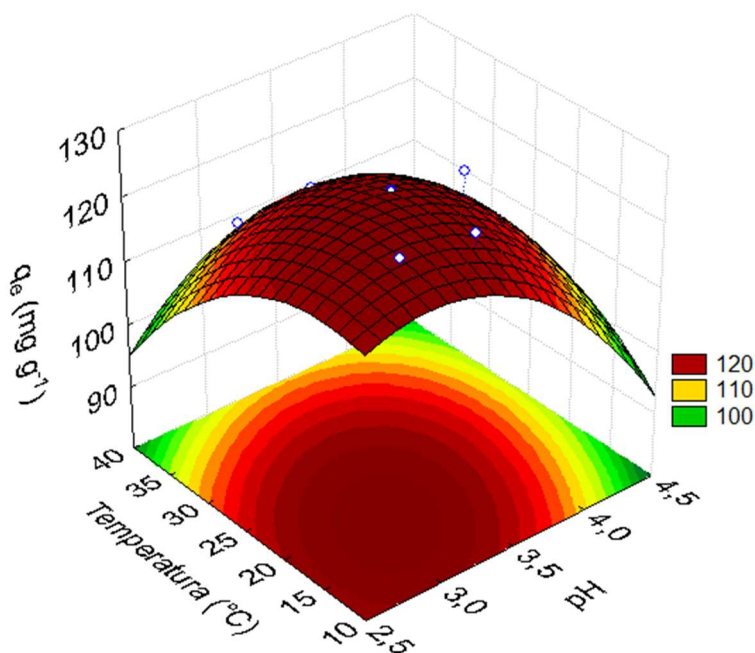


Figura 2 - Superfície de resposta para a capacidade de adsorção no equilíbrio em função das variáveis estudadas

4.2. Cinéticas de adsorção

Para a determinação do mecanismo de transferência de massa e seus respectivos coeficientes, as teorias descritas nas seções 2.1. e 2.2. foram utilizadas. A Figura 3 apresenta a linearização dos dados cinéticos conforme os modelos de convecção na camada limite e difusão no interior da partícula, de acordo com as equações 2 e 5, respectivamente.

A Figura 3 (a) apresenta que, para os experimentos a 35°C (experimentos 2, 3 e 4), independente da condição de pH, porções lineares são obtidas durante a primeira hora de experimento. Entretanto, a redução da temperatura para 25°C (experimento 7, 8 e 9) e 15°C (experimentos 1, 3 e 5) provoca uma redução no tempo em que as porções lineares são verificadas, para 30 min e 20 min, respectivamente. Isso indica que quanto maior a temperatura menor a resistência à transferência de massa no filme estagnado ao entorno da partícula.

A Figura 3 (b) apresenta que as cinéticas a 35°C e a 25°C, indiferente do pH de estudo, apresentam uma única porção linear, que inicia nos primeiros instantes da adsorção. Entretanto, a 15°C o comportamento cinético apresenta duas porções lineares. O comportamento apresentado a 15°C indica que os fenômenos de transferência de massa na camada limite e a difusão no interior da partícula atuam simultaneamente sobre a resistência à transferência de massa. A Tabela 5 apresenta os valores do coeficiente de transferência de massa na camada limite (k_f) e o coeficiente de difusão no interior da partícula (D_s) calculados a partir das porções lineares do modelo convectivo e difusivo (Figura 3), obtidas a partir dos modelos apresentados nas equações 2 e 4, respectivamente.

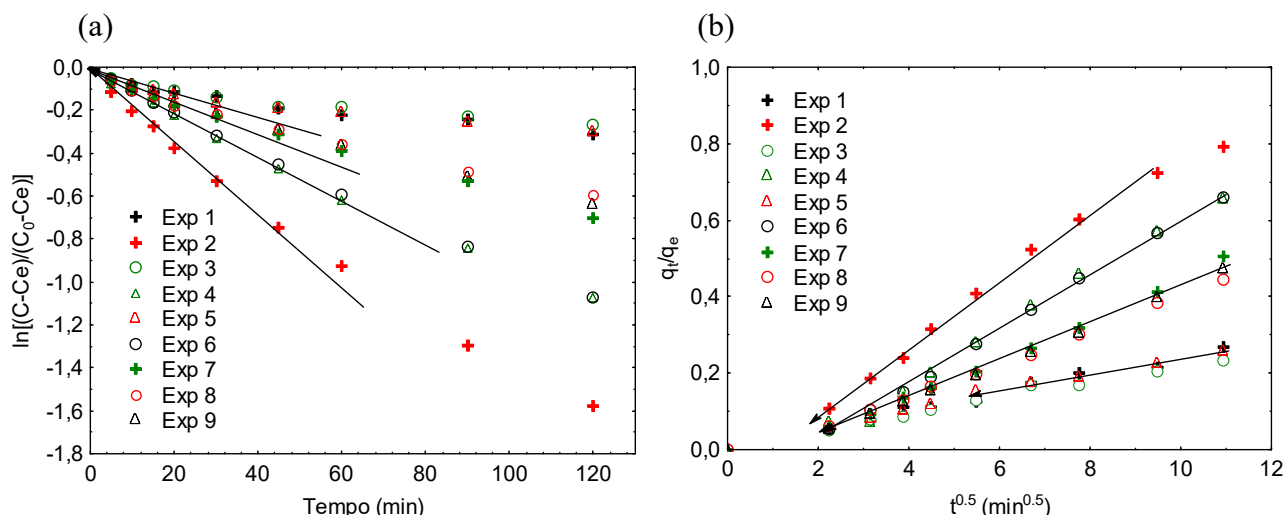


Figura 3 - Linearização dos dados cinéticos de acordo com o modelo convectivo na camada limite (a) e difusivo no interior da partícula (b)

A avaliação da influência de cada mecanismo no processo de adsorção do corante é expressa pelo número adimensional de Biot (N_{Bi}). De acordo com Cooney (1999), um sistema que apresenta um número de Biot menor que 0,5 é completamente controlado pela transferência de massa através da camada limite. Já nos casos em que Biot é maior que 30 a etapa limitante à transferência de massa é a difusão no interior da partícula. Logo, os valores apresentados na Tabela 5 para o número de Biot indicam que com o aumento da temperatura, a espessura da camada limite que envolve o adsorvente e a resistência ao transporte do adsorbato na camada limite diminuem. Entretanto, apesar dos baixos valores do número de Biot, não é possível desprezar o efeito da resistência à transferência de massa no interior da partícula, sendo que para as condições estudadas ambos os mecanismos são controladores do processo de adsorção.

Tabela 5 - Coeficientes para o modelo de convecção externa e difusão interna

Exp.	$k_f \cdot 10^{-7}$ ($m \cdot min^{-1}$)	R^2	$D_s \cdot 10^{-10}$ ($m^2 \cdot min^{-1}$)	R^2	N_{Bi}
1	4,77	0,937	1,74	0,973	5,36
2	9,80	0,989	20,58	0,951	0,93
3	3,87	0,901	1,49	0,971	5,08
4	5,74	0,985	10,36	0,906	1,08
5	4,53	0,945	1,83	0,975	4,82
6	5,72	0,997	10,49	0,908	1,06
7	5,24	0,978	5,89	0,939	1,73
8	5,36	0,965	4,80	0,964	2,18
9	4,89	0,982	5,13	0,943	1,86

De acordo com Suzuki (1990), os coeficientes de transferência de massa se correlacionam com a temperatura conforme a equação de Arrhenius, descrita de forma genérica pela equação 9:

$$N = N_0 \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \quad (9)$$

Considerando que o fator de frequência (N_0) e a energia de ativação (E_a) comportem-se de forma linear em relação ao pH, a equação 9 foi descrita conforme a equação 10.

$$N = (a + b \cdot pH) \cdot \exp\left(\frac{c+d \cdot pH}{T}\right) \quad (10)$$

O ajuste do modelo apresentado na equação 10 aos dados experimentais foi realizado utilizando a função de otimização não linear do software Statistical 7.0. A Tabela 6 apresenta os valores observados para os coeficientes a , b , c e d para o coeficiente de convecção na camada limite e de difusão no interior da partícula.

Tabela 6 -Correlação da equação de Arrhenius aos coeficientes de convecção e difusão do corante em resíduos de couro

Parâmetro	Convecção na camada limite	Difusão no interior da partícula
a	27,622	347,549
b	-5,043	-54,579
c	-30,148	-42,813
d	5,036	-12,331
R^2	0,937	0,928

Os coeficientes de determinação (R^2) da Tabela 6 demonstram que o modelo proposto é capaz de explicar as variações dos valores de k_f e D_{ef} em função das variações de pH e temperatura dentro da faixa de estudo. Além disso, os valores dos parâmetros c e d demonstram que a energia de ativação no processo de difusão no interior da partícula é superior a energia de ativação na convecção no filme. Além disso, com o aumento do pH a energia de ativação no processo difusivo aumenta, enquanto que no processo convectivo ele diminui. A Figura 4 apresenta a superfície de resposta gerada a partir dos coeficientes de convecção e difusão e o ajuste do modelo descrito na equação 10, aos dados experimentais.

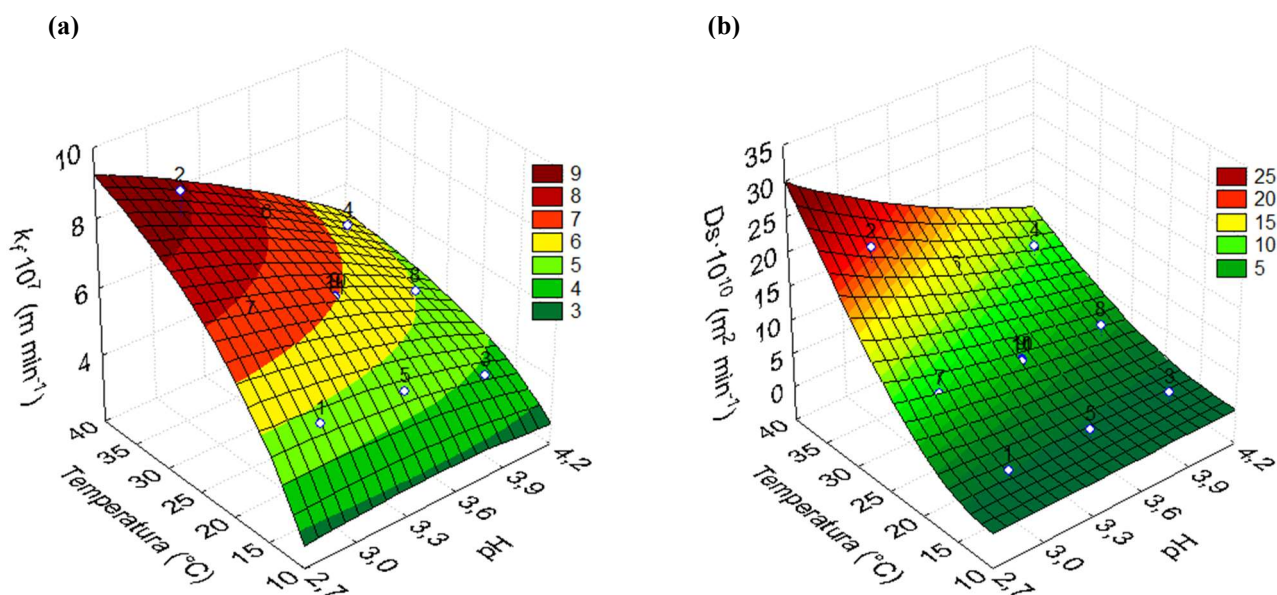


Figura 4 - Superfície de resposta para os coeficientes de transferência de massa por convecção na camada limite (a) e difusão no interior da partícula (b)

A Figura 4 e a Tabela 5 apresentam que os valores observados para o coeficiente de transferência de massa no filme estagnado estão na ordem de $10^{-7} \text{ m.min}^{-1}$, sendo que os maiores valores são

observados nos experimentos em que as temperaturas foram superiores. Isto acontece porque o aumento da temperatura reduz a resistência à transferência de massa na camada limite. Entretanto, uma variação maior é observada para a difusividade intraparticular, aonde os valores de D_s a 35°C chegaram a ser aproximadamente 20 vezes maiores que nos em que a temperatura era de valores de 15°C, já que um aumento na temperatura aumenta a movimentação das moléculas de corante. Portanto, o incremento da taxa de adsorção nos primeiros instantes do processo, deve-se a esse notável aumento nos coeficientes internos e externos de transferência de massa com o aumento da temperatura.

Os valores observados para a difusividade efetiva foram na faixa de 10^{-11} a 10^{-12} ($\text{m}^2 \text{min}^{-1}$). Outros trabalhos utilizando adsorventes alternativos apresentaram valores de difusividade inferiores aos observados neste trabalho (PICCIN et al., 2017; ANNADURAI; LING; LEE, 2008). Provavelmente, isso ocorre pelo fato do couro ser pouco poroso, assim como outros adsorventes alternativos, mas a disposição das fibras facilita a difusão do corante no interior do adsorvente.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho os parâmetros de capacidade de adsorção e os coeficientes de transferência de massa no processo de adsorção aplicado a efluentes cinéticos contendo o corante Vermelho 357 foram avaliados em função de diferentes condições de pH e temperatura. Foi observado que a capacidade de adsorção foi ótima para uma região de pH em torno de 3,0 e temperatura entre 15 e 20 °C, sendo alcançada capacidades de adsorção na ordem de 125 mg g^{-1} .

Em relação aos parâmetros de transferência de massa, foi observado que os mecanismos de transferência de massa na camada limite (convecção) e no interior da partícula (difusão) atuam simultaneamente sobre a resistência à adsorção, sendo observados valores para o adimensional de Biot entre 0,93 e 5,36. Tanto o coeficiente convectivo como o difusivo foram afetados positivamente pelo aumento da temperatura e redução do pH, sendo que à temperatura próximas a 35°C e pH 3,0 os valores dos coeficientes de convecção (k_f) e difusão (D_s) foram na ordem de $10^{-6} \text{ m min}^{-1}$ e $10^{-9} \text{ m}^2 \text{min}^{-1}$.

Estes resultados demonstram a viabilidade de aplicação de resíduos de couro curtidos ao cromo como adsorvente não convencional de corantes de curtumes, em especial o corante Ácido Vermelho nº 357, e fornecem dados relevantes para o projeto de sistemas de adsorção em coluna de leito fixo.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem ao CNPQ pelo apoio financeiro através do edital CTAGRO N. 40/2008, a CAPES pela bolsa parcial de doutorado e a Unidade de Negócios em Couro da Companhia Lanxess para o suporte técnico.

6. REFERÊNCIAS

ANNADURAI, G.; LING, L. Y.; LEE, J. F.. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis, **Journal Colloid Interface Science**, v. 286 p. 36–42, 2008.

CHEUNG, W. H.; SZETO, Y. S.; MCKAY, G.. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. **Bioresource Technology**, v. 98 (15), p. 2897-2904, 2007.

CONNEY, D. O. **Adsorption design for wastewater treatment**. Lewis Publisher, New York, USA, 1999.

CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. Oxford 2nd ed. London, 1975.

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

DE ROSSI, A.; RIGON, M. R.; ZAPAROLI, M.; BRAIDO, R. D.; COLLA, L. M.; DOTTO, G. L.; PICCIN, J. S. Chromium (VI) biosorption by *Saccharomyces cerevisiae* subjected to chemical and thermal treatments. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 19, p. 19179–19186, 2018.

DEMIRBAS, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, p. 1 - 9, 2009.

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

LAZARIDIS, N. K.; KARAPANTSIOS, T. D.; GEORGANTAS, D. Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption. **Water Research**, v. 37, p. 3023 - 3033, 2003.

BADRUZZAMAN, M., WESTERHOFF, P., KNAPPE, D.R. Intraparticle diffusion and adsorption of arsenate onto granular ferric hydroxide (GFH). **Water Research**, v. 38, p. 4002-4012, 2004.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4ª edição, Editora Bookman, Porto Alegre, 2010.

NOROOZI, B.; SORIAL, G. A.; BAHRAMI, H.; ARAMI, M. Equilibrium and kinetic adsorption study of a cationic dye by a natural adsorbent-Silkworm pupa. **Journal of Hazardous Materials**, v. B139, p. 167-174, 2007.

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

PICCIN, J. S.; GUTERRES, M.; SALAU, N. P. G.; DOTTO, G. L. Mass transfer models for the adsorption of Acid Red 357 and Acid Black 210 by tannery solid wastes. **Adsorption Science & Technology**, v. 35, p. 300-316, 2017.

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

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

SHAO-LAN, D.; LING, L.; AI-TAO, Z. Study on the ammonia nitrogen removal from tannery wastewater by natural and synthetic zeolite. In **XXX IULTCS Congress** Beijing: 2009.

Suzuki, M.. **Adsorption Engineering**. Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam, Netherlands 25, 1990.

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

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