

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Matheus Felipe Pedrotti

**CONSTRUÇÃO DE UM SISTEMA EM FLUXO CONTÍNUO PARA A  
EXTRAÇÃO DE CROMO DE RESÍDUOS DE COURO CURTIDO  
ASSISTIDA POR ULTRASSOM**

Santa Maria, RS

2021

**Matheus Felipe Pedrotti**

**CONSTRUÇÃO DE UM SISTEMA EM FLUXO CONTÍNUO PARA A EXTRAÇÃO  
DE CROMO DE RESÍDUOS DE COURO CURTIDO ASSISTIDA POR  
ULTRASSOM**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria (RS), como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química.

**Orientador: Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores**

Santa Maria, RS

2021

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001

Pedrotti, Matheus Felipe

Construção de um sistema em fluxo contínuo para a extração de cromo de resíduos de couro curtido assistida por ultrassom / Matheus Felipe Pedrotti.- 2021.

128 p.; 30 cm

Orientador: Érico Marlon Moraes Flores

Coorientador: Edson Luiz Foletto

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, RS, 2021

1. Extração em fluxo contínuo 2. Impressão 3D 3. Couro  
4. Cromo 5. Ultrassom I. Moraes Flores, Érico Marlon II. Foletto, Edson Luiz III. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Declaro, MATHEUS FELIPE PEDROTTI, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Tese) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

**Matheus Felipe Pedrotti**

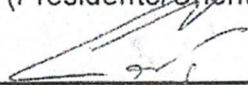
**CONSTRUÇÃO DE UM SISTEMA EM FLUXO CONTÍNUO PARA A EXTRAÇÃO  
DE CROMO DE RESÍDUOS DE COURO CURTIDO ASSISTIDA POR  
ULTRASSOM**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria (RS), como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química.

**Aprovado em 11 de fevereiro de 2021:**



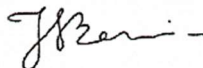
Érico Marlon de Moraes Flores, Dr. (UFSM)  
(Presidente/Orientador)



Adilson Ben da Costa, Dr. (UNISC)



José Neri Gottfried Paniz, Dr. (UFSM)



Juliano Smanioto Barin, Dr. (UFSM)



Rogério Marcos Dallago, Dr. (URICER)

Santa Maria, RS  
2021

## AGRADECIMENTOS

Ao **Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria** pela possibilidade de execução deste trabalho.

A **Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)**, pelo apoio financeiro para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao **Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, Campus Feliz**, pelo apoio e incentivo à capacitação.

Ao Prof. Dr. **Érico Marlon de Moraes Flores**, pela orientação, pela oportunidade de realizar este trabalho, pelo apoio e amizade, além da transmissão de conhecimentos e exemplo profissional.

Aos Profs. **Adilson B. Costa, Juliano S. Barin, José N. G. Paniz e Rogério M. Dallago** pela participação como banca examinadora e pelas valiosas sugestões que contribuíram para o aperfeiçoamento deste trabalho.

Aos Profs. **Cezar A. Bizzi, Edson I. Muller, Paola A. Mello, Rochele S. Picoloto, Rodrigo C. Bolzan, Valderi L. Dressler e Jussiane S. Silva** pelo exemplo profissional, pela amizade, incentivo e suporte.

Aos colegas do **LAQIA/CEPETRO** pela amizade, apoio e companheirismo demonstrados ao longo dos anos.

A **Letícia S. F. Pereira** pelo auxílio durante o desenvolvimento deste trabalho, além do apoio incondicional e compreensão.

Ao funcionário da secretaria do PPGEQ, **Marcos A. V. Mello**, pelo exemplo profissional e auxílio durante a execução deste trabalho.

## RESUMO

# CONSTRUÇÃO DE UM SISTEMA EM FLUXO CONTÍNUO PARA A EXTRAÇÃO DE CROMO DE RESÍDUOS DE COURO CURTIDO ASSISTIDA POR ULTRASSOM

AUTOR: Matheus Felipe Pedrotti

ORIENTADOR: Érico Marlon de Moraes Flores

Neste trabalho, um sistema de extração em fluxo contínuo foi desenvolvido, caracterizado e avaliado para a remoção de Cr de resíduos de couro curtido, empregando EDTA como extrator. O protótipo foi confeccionado majoritariamente através da técnica de impressão 3D, sendo que diversos protótipos e configurações foram avaliados ao longo do trabalho. Após a construção do protótipo final, experimentos foram realizados para a caracterização térmica, química e dinâmica do sistema, além da otimização dos parâmetros operacionais e da avaliação do uso da energia de ultrassom (US). A concentração da solução extratora otimizada foi de  $14,3 \text{ g L}^{-1}$ , correspondendo a uma proporção molar EDTA/Cr de três. Um valor ótimo de vazão de recirculação da fase líquida foi encontrado ( $350 \text{ mL min}^{-1}$ ), no qual o arraste de partículas sólidas foi minimizado e o perfil de temperatura interna foi mantido relativamente homogêneo. As curvas de distribuição de tempos de residência da fase sólida indicaram a presença de um nível significativo de dispersão axial. O tempo relativo para a obtenção do estado estacionário foi semelhante ( $\theta \geq 4$ ) para todas as condições de temperatura (70, 75 e 80 °C), tempo de residência (30, 60, 90 e 120 min) e razão sólido/líquido avaliadas (3, 4, 5 e 6%). À medida que a relação sólido/líquido foi aumentada, a eficiência de extração foi reduzida, sendo que o valor ótimo encontrado foi de 3%. O efeito do US foi investigado através do uso de um aplicador de US tubular, com frequência de 20 kHz, nas potências elétricas de 75, 150, 300 e 600 W. Foi observado que o perfil interno de temperatura ao longo do sistema afetado na presença de US, sendo que a temperatura de saída da fase líquida foi superior à de entrada, comportamento inverso ao observado sem US. Desta forma, a simulação do perfil de temperatura gerado pelo US, através de resistências elétricas, foi realizada para a comparação dos resultados obtidos. O uso do US não alterou o comportamento dinâmico do sistema, mas aumentou a eficiência de extração quando comparado à condição com perfil simulado de temperatura. Potências de US acima de 75 W não levaram ao aumento da eficiência de extração, quando o tempo de residência foi de 30 min. No entanto, quando 60 min de tempo de residência foram empregados, a potência otimizada de US foi de 150 W, resultando em uma eficiência de extração de  $71,7 \pm 0,7\%$ . Além disso, foi observado que com o uso de US, a dispersão axial foi relativamente menor e o tempo de residência médio foi mais próximo ao teórico. A concentração de Cr na fase sólida diminuiu linearmente ao longo do comprimento do sistema, com uma queda mais acentuada na presença de US. Com o uso de US, foi observado o consumo de potência reativa pelo gerador do sistema, levando a um maior consumo global do que o observado sem US. Por fim, o balanço de massa verificou a consistência dos resultados, sendo que não foram observadas perdas significativas durante a operação do sistema.

**Palavras-chave:** Fluxo contínuo. Extração. Impressão 3D. Ultrassom. Resíduos de couro curtido.

## ABSTRACT

# CONSTRUCTION OF A CONTINUOUS FLOW SYSTEM FOR THE EXTRACTION OF CHROMIUM FROM TANNED LEATHER RESIDUES ASSISTED BY ULTRASOUND

AUTHOR: Matheus Felipe Pedrotti

ADVISOR: Érico Marlon de Moraes Flores

In this work, a continuous flow extraction system was developed, characterized and evaluated for the removal of Cr from tanned leather residues, using EDTA as extractor. The system was developed mostly using the 3D printing technique, and several prototypes and configurations were evaluated throughout the work. After the construction of the final prototype, experiments were carried out for the thermal, chemical and dynamic characterization of the system, in addition to the optimization of operational parameters and the evaluation of US energy use. The optimized extraction solution concentration was  $14.3 \text{ g L}^{-1}$ , corresponding to a molar ratio between EDTA/Cr of three. An optimum value of the recirculation flow of the liquid phase was found ( $350 \text{ mL min}^{-1}$ ), in which the entrainment of solid particles was minimized and the internal temperature profile was kept relatively homogeneous. The residence time distribution curves for the solid phase indicated the presence of a significant level of axial dispersion. The relative time to obtain a steady state was similar ( $\theta \geq 4$ ) for all conditions of temperature (70, 75 e 80 °C), residence time (30, 60, 90 e 120 min) and solid/liquid ratio evaluated (3, 4, 5 e 6%). As the solid/liquid ratio was increased, the extraction efficiency was reduced, where the optimal ratio found was 3%. The effect of the US energy was investigated using a tubular US applicator, with 20 kHz of frequency and electrical input powers of 75, 150, 300 and 600 W. It was observed that the internal temperature profile along the system was affected in the presence of US, and the output temperature of the liquid phase was higher than that of inlet one, which corresponds to an inverse behavior in comparison to the one observed without US. In this way, the simulation of the temperature profile generated by the US, through electrical resistances, was performed to compare the results obtained. The use of the US did not alter the dynamic behavior of the system but increased the extraction efficiency when compared to the condition with simulated temperature profile. US powers above 75 W did not lead to increased extraction efficiency, when the residence time was 30 min. However, when 60 min of residence time were employed, the optimized US power was 150 W, resulting in an extraction efficiency of  $71.7 \pm 0.7\%$ . In addition, it was observed that with the use of US, the axial dispersion was relatively lower and the average residence time was closer to the theoretical one. The concentration of Cr in the solid phase decreased linearly over the length of the system, with a more pronounced drop in the presence of US. With the use of US, it was observed the presence of reactive power consumed by the system generator, leading to a higher global consumption than that observed without US. Finally, the mass balance allowed to check the consistency of the results, and no significant losses were observed during the operation of the system.

**Keywords:** Continuous flow. Extraction. 3D printing. Ultrasound. Tanned leather residues.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS	Acrilonitrila butadieno estireno, do inglês, <i>acrylonitrile butadiene styrene</i> .
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva, do inglês, <i>Energy-dispersive spectroscopy</i>
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético, do inglês, <i>ethylenediamine tetraacetic acid</i>
FDM	Modelagem por fusão e deposição, do inglês, <i>fused deposition modeling</i>
FFF	Fabricação por filamento fundido, do inglês, <i>fused filament fabrication</i>
GLY	Glicina, do inglês, <i>glycine</i>
HSB	Matiz, saturação e brilho, respectivamente, do inglês <i>hue, saturation and brightnes</i>
HYP	Hidroxiprolina, do inglês, <i>hydroxyproline</i>
MAD	Digestão assistida por micro-ondas, do inglês, <i>microwave assisted digestion</i> .
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MIP-OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas, do inglês, <i>microwave plasma optical emission spectrometry</i> .
PETT	Poli(tereftalado de etileno co-trimetileno), do inglês, <i>poly(ethylene cotrimethylene terephthalate)</i>
PLA	Poli(ácido láctico), do inglês, <i>poly(lactic acid)</i>
PRO	Prolina, do inglês, <i>proline</i>
PTFE	Politetrafluoretileno, do inglês, <i>polytetrafluoroethylene</i>
ROI	Região de interesse, do inglês, <i>region of interest</i>
SL	Estereolitografia, do inglês, <i>stereolithography</i>
SLS	Sinterização seletiva por laser, do inglês, <i>selective laser sintering</i>
US	Ultrassom, do inglês, <i>ultrasound</i>



## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	9
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	11
2.1	Couro .....	11
2.1.1	Processo produtivo do couro .....	11
2.1.2	Resíduos do processo produtivo .....	13
2.1.3	Métodos de remoção de cromo .....	14
2.1.3.1	Extração .....	15
2.1.3.1.1	Fundamentos da extração .....	15
2.1.3.1.2	Extração assistida por ultrassom .....	19
2.1.3.1.3	Extração com EDTA .....	21
2.2	Impressão tridimensional .....	22
2.2.1	Modelagem por fusão e deposição .....	24
2.2.2	Aplicações da impressão 3D .....	27
3	MATERIAIS E MÉTODOS .....	29
3.1	Instrumentação .....	29
3.1.1	Sistema de extração em batelada .....	31
3.1.2	Sistema de extração em fluxo contínuo .....	32
3.2	Amostras .....	37
3.3	Materiais e reagentes .....	38
3.4	Métodos .....	38
3.4.1	Impressão tridimensional .....	38
3.4.2	Determinação do teor de umidade .....	39
3.4.3	Determinação da distribuição de tamanho de partícula .....	39
3.4.4	Preparo da solução extratora .....	39
3.4.5	Digestão assistida por micro-ondas das amostras de couro .....	40
3.4.6	Determinação de cromo nos digeridos .....	40
3.4.7	Experimentos de extração em batelada .....	40
3.4.8	Experimentos de extração em fluxo contínuo .....	41
3.4.8.1	Calibração da bomba peristáltica .....	41
3.4.8.2	Verificação do desempenho da unidade dosadora de sólidos .....	41
3.4.8.3	Medição dos perfis de temperatura .....	43
3.4.8.4	Distribuição de tempos de residência .....	42
3.4.8.5	Comportamento dinâmico do sistema .....	45
3.4.8.6	Avaliação da razão sólido/líquido .....	46
3.4.8.7	Determinação do perfil de Cr na fase sólida .....	47
3.4.8.8	Caracterização do sólido por microscopia eletrônica de varredura .....	47
3.4.8.9	Medição da pressão acústica .....	47
3.4.8.10	Medição de potência elétrica .....	48
3.4.8.11	Balanço de massa .....	48
4	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....	51
4.1	Caracterização da amostra .....	51
4.2	Extração em batelada .....	52
4.3	Extração em fluxo contínuo .....	54
4.3.1	Desenvolvimento e construção do sistema .....	54
4.3.1.1	Seleção dos materiais de impressão .....	56
4.3.1.2	Unidade dosadora de sólidos .....	57
4.3.1.2.1	Verificação do desempenho da unidade dosadora de sólidos .....	59
4.3.1.3	Unidade de extração .....	60
4.3.1.3.1	Seção de entrada .....	60

4.3.1.3.2	Seção de transporte .....	61
4.3.1.3.3	Seção de descarga.....	64
4.3.1.4	Unidade de controle de temperatura .....	68
4.3.1.5	Sistema de controle eletrônico .....	70
4.3.1.6	Calibração da bomba peristáltica .....	71
4.3.2	Efeito da vazão da fase líquida .....	72
4.3.3	Distribuição de tempos de residência.....	76
4.3.3.1	Fase sólida .....	76
4.3.3.2	Fase líquida.....	80
4.3.4	Comportamento dinâmico e eficiência de extração de Cr .....	82
4.3.5	Efeito da razão sólido/líquido .....	85
4.3.6	Efeito do ultrassom no processo de extração.....	87
4.3.6.1	Efeito do ultrassom na temperatura.....	90
4.3.6.2	Potência absorvida e pressão acústica .....	94
4.3.6.3	Comportamento dinâmico e eficiência de extração na presença de ultrassom .....	97
4.3.7	Perfil de Cr na fase sólida .....	103
4.3.8	Caracterização do sólido após o processamento.....	104
4.3.9	Consumo energético .....	105
4.3.10	Balanço de massa.....	108
4.3.11	Escala do processo .....	112
5	CONCLUSÕES .....	115
	REFERÊNCIAS .....	117

# 1 INTRODUÇÃO

Durante o processo de produção do couro curtido, cerca de 20% das peles processadas são perdidas na forma de resíduos sólidos com elevado teor de Cr presente, os quais requerem processos específicos de tratamento para evitar a lixiviação e contaminação do meio ambiente.<sup>1,23</sup> Além disso, há uma crescente demanda por processos mais limpos com redução na geração de resíduos ou transformação destes resíduos em matérias-primas secundárias.<sup>1</sup> Os principais processos a remoção do Cr do couro curtido são baseados em etapas de hidrólise (ácida<sup>4</sup>, alcalina<sup>5</sup> ou enzimática<sup>6</sup>) ou na incineração destes resíduos.<sup>7,8</sup> Entretanto, estes métodos degradam a fração proteica do resíduo, impedindo a reutilização do material, diminuindo o rendimento e a aplicabilidade do produto gerado.

Como alternativa aos processos existentes para o tratamento dos resíduos de couro curtido, o uso de agentes complexantes para a extração do Cr, como o ácido etilendiamino tetra-acético (EDTA), tem sido estudado.<sup>9,10</sup> O EDTA forma compostos estáveis e solúveis com o Cr,<sup>9</sup> sendo que a extração é realizada sem a degradação da fase sólida. No entanto, até o momento, este processo foi estudado apenas em batelada e em pequena escala, sendo que para um aumento de escala, é necessário o desenvolvimento de protótipos adequados para maiores volumes e com operação em fluxo contínuo, compatíveis com a operação em nível industrial.<sup>11</sup> A técnica de impressão 3D tem se mostrado como uma ferramenta versátil para o desenvolvimento de protótipos,<sup>12-17</sup> visto que permite a confecção de peças e componentes de forma rápida, com geometria complexa e sem a necessidade de maquinários caros e sofisticados.<sup>18</sup>

Neste trabalho, foi confeccionado, caracterizado e avaliado um sistema em fluxo contínuo para a extração de Cr de resíduos de couro curtido, utilizando EDTA, a fim de possibilitar um aumento de escala no processo de tratamento do couro curtido. Para tanto, a impressão 3D foi utilizada para a confecção das principais partes do sistema. Experimentos foram realizados para a caracterização do sistema e identificação dos perfis espaciais e dinâmicos de temperatura, elaboração das curvas de distribuição de tempos de residência (DTR) e avaliação do efeito da razão sólido/líquido no comportamento e eficiência do processo. Posteriormente, foi investigada a influência da energia do ultrassom (US) na eficiência do processo de

extração, através de parâmetros como temperatura e comportamento dinâmico. Por fim, foi feita a comparação do gasto energético das condições experimentais otimizadas e o balanço de massa para verificação da consistência dos resultados experimentais.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 COURO

A indústria do couro é de extrema importância para a economia brasileira. Segundo o Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil,<sup>19</sup> existem 244 curtumes em atividade no país, exportando para mais de 80 países e movimentando US\$ 2 bilhões anualmente. Devido às suas características únicas, como alta resistência à tração, bom isolamento térmico, resistência ao fogo e abrasão, o couro tem sido empregado para confecção de calçados, vestuário, revestimento de assentos, equipamentos de proteção individual, etc.<sup>20</sup>

#### 2.1.1 Processo produtivo do couro

O couro consiste na pele extraída de animais, principalmente de origem bovina, a qual é submetida a diversos processos químicos, mecânicos de estabilização e purificação,<sup>21</sup> a fim de evitar a degradação por microrganismos e o ataque enzimático e aumentar a resistência frente aos estresses termomecânicos.<sup>22</sup> Após o tratamento inicial, o principal componente do couro é o colágeno, o qual consiste em uma proteína de função estrutural, composto por hélices triplas de cadeias de aminoácidos que se unem para formar fibras, como pode ser observado na Figura 1.<sup>23</sup>

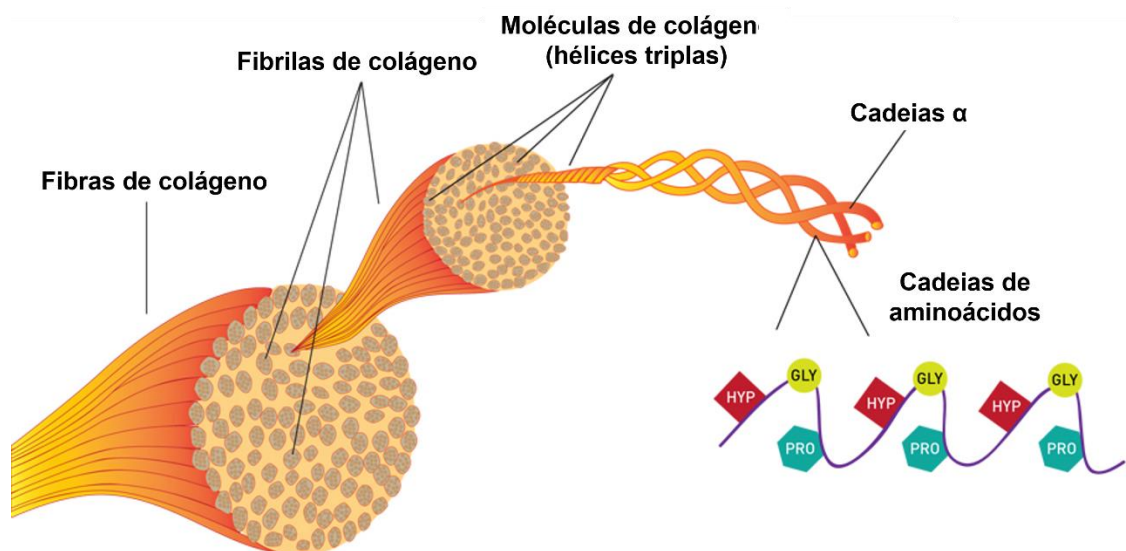


Figura 1. Estrutura do colágeno presente no couro. As cadeias de aminoácidos estão representadas pela sequência prolina (PRO), glicina (GLY) e hidroxiprolina (HYP). Adaptado de BodyCollagen.<sup>24</sup>

O processamento do couro inicia-se pela etapa de ribeira, que tem por finalidade limpar e eliminar impurezas presentes nas peles, como pelos e gordura, além de preparar as fibras de colágeno para o posterior contato com os reagentes empregados nas etapas de curtimento e acabamento.<sup>21</sup> Após a etapa de ribeira, as peles são submetidas à etapa de estabilização, ou curtimento, a qual tem a função de converter as peles em um material estável e imputrescível, ou seja, a transformação das peles em couro. Neste processo, as peles são tratadas com produtos químicos, de origem vegetal, mineral ou sintética,<sup>1</sup> que levam à formação de ligações cruzadas entre as fibras do colágeno, alterando sua textura, aspecto físico e aumentando a sua durabilidade.<sup>25</sup> Entre 80 a 90% da produção mundial de couro utiliza compostos minerais para o curtimento, sendo o principal o sulfato básico de cromo(III) ( $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SO}_4$ ),<sup>26</sup> o qual possui alta penetrabilidade nos espaços interfibrilares do colágeno, requerendo um menor tempo de reação.<sup>1</sup> O Cr, por ser tóxico para microorganismos, torna o produto resistente à biodegradação, além de produzir couros com boas propriedades de tingimento e elevada resistência hidrotérmica quando comparados aos couros curtido com produtos de origem vegetal.<sup>27</sup> O Cr liga-se ao colágeno por meio dos grupos carboxila, formando ligações covalentes coordenadas estáveis com o oxigênio, através de reações de oxolação e olação,<sup>28,29</sup> como pode ser observado na Figura 2.

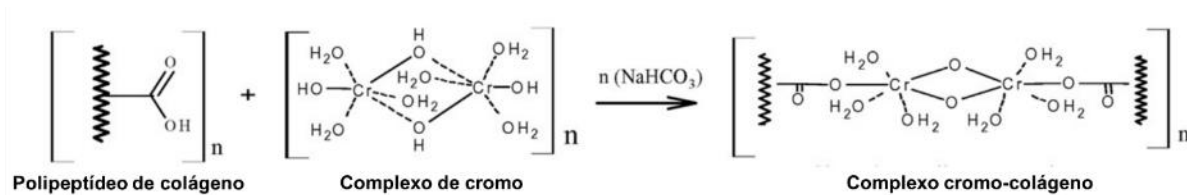


Figura 2. Reação entre os grupamentos carboxila do colágeno com o complexo de Cr empregado no curtimento. Adaptado Malek *et al.*<sup>28</sup>

O couro, após curtimento ao Cr, adquire um aspecto úmido e azulado, recebendo a denominação de *wet-blue*. De acordo com a NBR 13525:2016,<sup>30</sup> o teor mínimo de óxido de Cr(III) é de 3,5%, o que corresponde a 2,4% de Cr em base seca. Após o curtimento, o couro é submetido à etapa de acabamento, que tem como finalidade alterar as características superficiais do material, como por exemplo a cor, para atender às especificações do produto final.<sup>31</sup>

### 2.1.2 Resíduos do processo produtivo

Durante o processamento do couro, é gerada uma grande quantidade de resíduos sólidos e líquidos. A cada tonelada de pele processada, são gerados 200 kg de couro acabado, 250 kg de resíduo sólido não curtido, 200 kg de resíduo sólido curtido (contendo Cr) e 10.000 kg de resíduos líquidos.<sup>3</sup> Desta forma, somente cerca de 20% da matéria-prima é convertida em produto acabado e mais de 60% do Cr, utilizado durante o curtimento, é descartado com os resíduos sólidos e líquidos.<sup>32</sup> Deste modo, são geradas, mundialmente, mais de 6 milhões de toneladas de resíduos sólidos provenientes da produção de couro.<sup>33</sup>

Dentre as etapas do processamento, a operação de rebaixamento das peças de couro curtido, realizada para uniformizar a espessura do material, produz grande quantidade de resíduo sólido. Para cada peça de couro curtido produzida, são gerados de 3 a 4 kg de serragem ou aparas, que consistem em um resíduo bastante volumoso, devido ao baixo peso específico com alto teor de umidade e de Cr.<sup>31</sup> De acordo com a NBR 10004:2004,<sup>34</sup> este tipo de resíduo é classificado como “Resíduo Classe I”, considerado como perigoso e nocivo. O descarte inadequado deste resíduo, no entanto, somado ao contato com a água da chuva, pode levar à lixiviação do Cr para o meio ambiente e contaminação dos reservatórios subterrâneos de água.<sup>2</sup> Além disso, o dióxido de manganês encontrado no solo<sup>35,36</sup>, pode catalisar a conversão do Cr(III) para Cr(VI),<sup>39,40</sup> o qual apresenta maior toxicidade.<sup>37,38</sup> Desta forma, a disposição desses resíduos deve ser feita em aterros sanitários para resíduos industriais perigosos - Classe 1, que garantam a impermeabilidade para evitar a lixiviação do Cr.<sup>2</sup> Como vantagem, o descarte do couro em aterros sanitários apresenta menores custos operacionais frente às outras formas de tratamento.<sup>6</sup> Como alternativa, a incineração ou combustão desses resíduos (oxidação do couro a altas temperaturas para diminuir seu volume e toxicidade, também tem sido estudada para o tratamento dos resíduos do couro.<sup>39</sup> Neste método, a matéria orgânica presente no couro é transformada em CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e NO<sub>x</sub> e cinzas, as quais contêm até 55% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que podem ser reaproveitadas para diversas aplicações industriais como na produção de pigmentos,<sup>40</sup> cerâmicas<sup>8</sup> e ligas metálicas.<sup>41</sup> Além disso, durante o processo de incineração, uma grande quantidade de energia pode ser recuperada na forma de calor, devido ao elevado poder calorífico do material (4500 kcal kg<sup>-1</sup>).<sup>8</sup>

No entanto, o processo de incineração, bem como a disposição em aterros sanitários impossibilitam o reaproveitamento da fração proteica do resíduo. Esta

fração contém elevados teores de nitrogênio, possibilitando o seu uso como matéria-prima secundária em diversas indústrias, como por exemplo, na fabricação de adesivos, vernizes, cosméticos, fertilizantes, aditivos para alimentação animal e também como condicionador de solo ou substrato para plantas.<sup>1,42</sup> O elevado teor de nitrogênio presente no resíduo fornece nutrientes que melhoram a capacidade de armazenamento e infiltração de água no solo, sendo que resultados promissores já foram apresentados para o uso deste resíduo na cultura de arroz.<sup>42,43</sup> Cabe destacar que o uso do resíduo nas aplicações descritas acima, no entanto, só é possível após a remoção do Cr, processo este denominado de descromagem. Por exemplo, para o uso do resíduo como condicionador de solo, a concentração máxima de Cr que pode estar presente é de  $500 \mu\text{g g}^{-1}$ .<sup>44</sup>

### 2.1.3 Métodos de remoção de cromo

Dentre os métodos mais utilizados para a descromagem de resíduos de couro curtido, que tem como objetivo a separação do Cr da matriz proteica, pode-se citar a hidrólise alcalina. Este método consiste na reação do resíduo de couro com uma solução composta por  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{NaOH}$  ou  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , geralmente sob aquecimento, para promover a quebra de cadeias polipeptídicas em fragmentos peptídicos menores ou mesmo em aminoácidos.<sup>45,46</sup> Nesse processo, o Cr é precipitado na forma de  $\text{Cr(OH)}_3$  e as proteínas são solubilizadas pela ação do álcali.<sup>2,29</sup> Apesar de ser relativamente simples, diversos parâmetros operacionais afetam o processo de precipitação química, como pH, temperatura, tempo de reação, relação sólido/líquido e a presença de agentes complexantes.<sup>1</sup> Este método tem como vantagem o uso de reagentes de baixo custo e amplamente disponíveis industrialmente. Como produto obtido tem-se um líquido contendo as proteínas hidrolisadas, que podem ser reutilizadas industrialmente. Em algumas situações,  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode ser utilizado para levar a uma maior eficiência de extração do Cr. Nestes casos, o Cr(III) é oxidado a Cr(VI) e removido na forma de  $\text{CrO}_4^{2-}$ .<sup>47</sup>

Alternativamente, a hidrólise do couro também pode ser feita com o uso de ácidos. Este método tem como principal diferença da hidrólise alcalina a formação de sais solúveis de Cr com o hidrolisado de proteínas, o que torna a separação destes produtos mais dispendiosa.<sup>29</sup> Desta forma, poucos trabalhos estão disponíveis na literatura referente ao uso da hidrólise ácida no processo de descromagem.<sup>4</sup>



Como desvantagem dos métodos de hidrólise, pode-se citar a solubilização ou degradação das proteínas do resíduo de couro, diminuindo o rendimento do processo e impossibilitando as aplicações que utilizam as proteínas na forma sólida. Além disso, como as proteínas encontram-se solubilizadas, o processo de separação torna-se mais dispendioso.

### 2.1.3.1 Extração

Diversos métodos de extração, ou lixiviação, têm sido avaliados para a remoção do Cr da matriz proteica de resíduos de couro curtido. Neste caso, obtém-se um sólido descromado ao final do processo, com baixa degradação da estrutura do colágeno e um líquido enriquecido em Cr.<sup>10,48</sup> Como agentes extratores, podem ser utilizados ácidos orgânicos,<sup>49</sup> inorgânicos<sup>48,50</sup> e agentes complexantes, como o EDTA.<sup>10</sup> Adicionalmente, o uso de energias alternativas tem sido avaliado para a intensificação do processo de extração, como, por exemplo, a energia do US.<sup>10,48</sup>

#### 2.1.3.1.1 Fundamentos da extração

A extração sólido-líquido é uma operação unitária empregada na purificação e separação dos componentes de uma mistura. O componente (soluto) de uma fase sólida é extraído empregando-se um líquido (solvente), gerando uma solução enriquecida no soluto (extrato) e uma fase sólida empobrecida (resíduo).<sup>51</sup>

A difusão é um dos principais fenômenos presentes no processo de extração sólido-líquido, cuja força motriz é o gradiente de concentração química do soluto entre as fases.<sup>52</sup> De acordo com a primeira Lei de Fick (Equação 1), o fluxo molar de uma espécie química no meio, ou através das fases, ( $J_A$ ) é proporcional ao gradiente de concentração da espécie ( $\partial C_A / \partial x$ ). O coeficiente de proporcionalidade ( $D$ ) da equação corresponde ao coeficiente de difusão da espécie no meio e é dependente de diversos fatores, como natureza da espécie química e do solvente, temperatura, pressão (se a espécie for gasosa), etc.<sup>52</sup>

$$J_A = -D \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (1)$$

A dissolução do soluto no solvente pode ocorrer através de uma solubilização física (por exemplo, NaCl em água) ou através de uma reação química que transforma

o soluto em uma forma solúvel.<sup>53</sup> Neste caso, a espécie reativa encontra-se dissolvida no solvente e difunde para o interior do sólido para reagir com o componente de interesse de modo a torná-lo solúvel. Paralelamente, o produto formado difunde para o exterior da partícula e é transferido para o seio da fase líquida por difusão e/ou convecção.<sup>52</sup> Desta forma, a velocidade global da extração pode ser afetada pela velocidade da reação química envolvida na dissolução do soluto.<sup>52</sup> Geralmente, a difusão do soluto até a superfície da partícula sólida é o processo que oferece a maior resistência à transferência de massa na extração, visto que, devido à agitação mecânica comumente imposta ao meio, a resistência encontrada na transferência do soluto da superfície da partícula sólida para a fase líquida, frequentemente, é baixa.

Temperaturas mais elevadas tendem a aumentar a velocidade de difusão de uma espécie em outra, além de reduzir a viscosidade da fase líquida, o que facilita a permeação através do sólido e acarreta o aumento da velocidade de extração. Adicionalmente, se uma reação química estiver envolvida no processo de extração, a velocidade desta também pode ser aumentada pelo aumento da temperatura.<sup>11</sup> O tamanho das partículas sólidas também afeta o processo de extração, visto que quanto menor for o tamanho da partícula, menor será o tempo necessário para a difusão ocorrer. Todavia, se as partículas sólidas forem muito pequenas, estas podem ser carregadas pela fase líquida, dificultando a separação das fases.<sup>51</sup>

Existem diversas formas de condução de um processo de extração. As principais classificações referem-se ao ciclo de operação (batelada, contínuo ou batelada multiestágio), sentido de escoamento da fase líquida (contracorrente, paralelo ou híbrido) e ao método de contato dos sólidos com o líquido (pulverização do líquido sobre os sólidos, imersão dos sólidos no líquido ou dispersão de sólidos, com pequeno tamanho de partícula, no líquido).<sup>51</sup>

A extração em batelada consiste em um processo intermitente, no qual o material sólido entra em contato com o solvente por um determinado período, geralmente sob agitação mecânica, para que o soluto seja transferido para a fase líquida. Após isso, o material é descarregado do extrator e um novo ciclo pode ser iniciado através da adição de uma nova porção de sólidos e solvente.<sup>54</sup> Os sistemas em batelada geralmente apresentam uma menor produtividade devido ao tempo necessário para o carregamento, descarregamento e limpeza do sistema entre cada ciclo de operação.<sup>52</sup> Adicionalmente, o sistema em batelada é considerado como dinâmico, pois a concentração do soluto varia com o tempo.<sup>51</sup> Alguns sistemas

trabalham com o sólido em batelada, em leito fixo, mas o líquido empregado para a extração opera em regime contínuo, como o sistema “Shanks” de extração.<sup>55</sup> Para melhor aproveitamento do solvente, múltiplos estágios de extração podem ser utilizados.<sup>51</sup>

Os sistemas de extração em fluxo contínuo geralmente são utilizados para a operação em maior escala e com maior produtividade, visto que ambas as fases são continuamente adicionadas e removidas do sistema, sem as interrupções observadas nos sistemas em batelada. Um equipamento que opera com esta configuração é o extrator tipo Hildebrandt.<sup>56</sup> Este sistema é composto por duas seções tubulares que possuem roscas transportadoras no seu interior, como pode ser visto na Figura 3. Na extremidade de uma das seções tubulares, existe um sistema de alimentação dos sólidos para a interior do tubo, os quais são lentamente transportados em direção ao final do primeiro tubo, pela ação da rosca transportadora. No final da primeira seção tubular, há outro tubo posicionado em ângulo em relação ao primeiro, que tem a função de descarregar o sólido e drenar o líquido retido neste. O solvente escoar através do sistema ocorre em contracorrente com relação ao sólido, o que geralmente potencializa a eficiência de extração através do estabelecimento de um maior gradiente de concentração ao longo do sistema.<sup>56</sup>

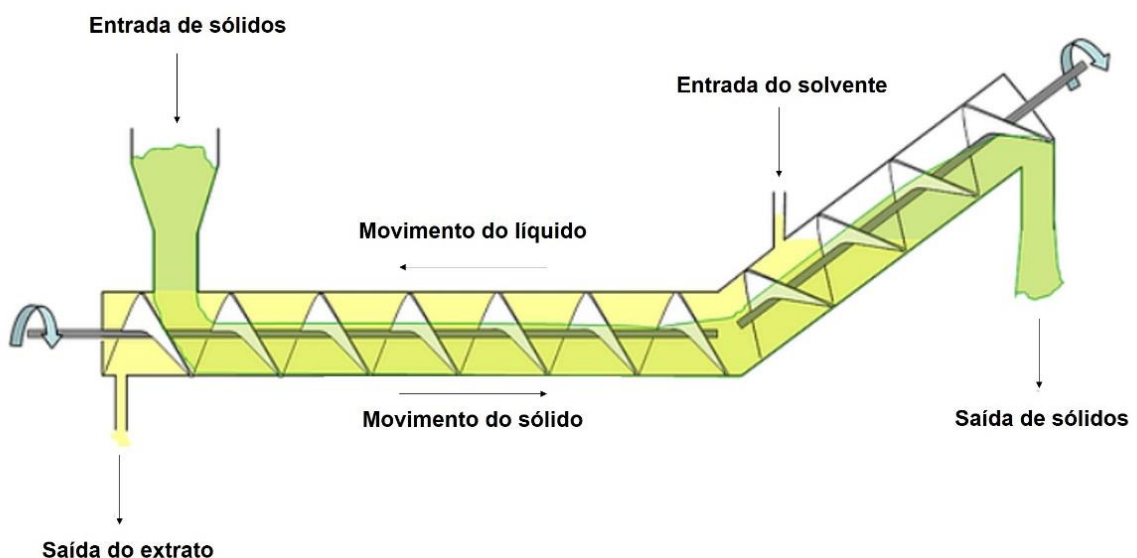


Figura 3. Extrator contínuo tipo Hildebrandt. Adaptado de Chakraborty.<sup>56</sup>

Um dos principais parâmetros operacionais é o tempo de residência das fases líquida e sólida no interior do sistema de extração. O tempo de residência da fase líquida pode ser calculado pela Equação 2.

$$\tau_{\text{líquido}} = \frac{V}{v} \quad (2)$$

Em que “v” corresponde à vazão volumétrica da fase líquida e “V” ao volume de total de líquido contido no interior do sistema.

O tempo de residência da fração sólida é determinado pela velocidade do sistema de transporte do material ao longo do sistema. No extrator tipo Hildebrandt, por exemplo, é definido pela velocidade da rosca transportadora. O tempo de residência teórico ( $\tau_{\text{sólido}}$ ) pode ser calculado a partir do comprimento do transportador (L), do passo da rosca (p) e da velocidade de rotação da rosca ( $\omega$ ), através da Equação 3.<sup>57</sup>

$$\tau_{\text{sólido}} = \frac{L}{p \cdot \omega} \quad (3)$$

O tempo de residência representa o tempo que uma porção da fase sólida que entra no sistema leva para atingir a saída. Em uma situação ideal, todo o material que entra no sistema em um determinado momento, sairia exatamente após a passagem de  $\tau_{\text{sólido}}$ . No entanto, os sistemas reais apresentam desvios da idealidade, com relação ao tempo de residência do material no interior do sistema. Sendo assim, são empregadas ferramentas para diagnosticar esses desvios e prever o comportamento do sistema. Dentre os fatores causadores da não idealidade pode-se citar as zonas mortas, caminhos preferenciais, dispersão axial, entre outros, os quais fazem com que porções do material permaneçam por um tempo distinto do teórico no interior do sistema. A distribuição de tempos de residência (DTR), originalmente desenvolvida para o estudo de reatores químicos,<sup>58</sup> tem sido aplicada a diversos tipos de sistemas contínuos a fim de diagnosticar o seu comportamento.<sup>59-61</sup> A DTR é determinada experimentalmente através da injeção de um traçador, na forma de um pulso ou degrau, na entrada do sistema e a medição da concentração resultante, em função do tempo, na saída do sistema. Materiais coloridos ou radioativos são os tipos de traçadores mais empregados devido à maior facilidade de detecção.<sup>62</sup>

### 2.1.3.1.2 Extração assistida por ultrassom

O US é composto por ondas de pressão que se propagam através de um meio sólido, líquido ou gasoso, em ciclos de compressão e rarefação com frequência acima de 18 kHz.<sup>63</sup> Quando o US, com intensidade suficiente, se propaga através de um líquido, micro-bolhas ou cavidades podem ser formadas durante o ciclo de rarefação pela superação da força de coesão molecular do líquido ou pela nucleação causada por partículas sólidas.<sup>64</sup> As bolhas tendem a crescer com o tempo devido a difusão de gases e vapores para o interior durante os ciclos posteriores.<sup>63,65</sup> Ao atingirem um tamanho crítico (170  $\mu\text{m}$ , para 20 kHz),<sup>66</sup> as bolhas de cavitação ressonam com o campo acústico, absorvendo energia de forma intensa e crescendo rapidamente até atingir um ponto que se tornam instáveis, sofrendo o processo de implosão. Durante esse processo, pressões na ordem de 500 atm e temperaturas de 5.000 K podem ser atingidas em uma pequena fração de tempo (taxas de aquecimento e resfriamento na ordem de  $10^9 \text{ K s}^{-1}$ ), liberando uma grande quantidade de calor em um curto período e em pontos localizados do líquido.<sup>66</sup> Durante este processo, radicais químicos altamente reativos podem ser gerados devido à exposição dos vapores presentes no interior das cavidades às altas temperaturas geradas na implosão.<sup>67-69</sup>

A implosão das bolhas, próximas a uma superfície sólida, ocorre de forma assimétrica. Como resultado, são gerados micro-jatos de alta velocidade (na ordem de  $100 \text{ m s}^{-1}$ ) em direção à superfície, levando ao aumento dos coeficientes de transferência de calor e massa pelo rompimento das camadas limites interfaciais.<sup>70</sup> Adicionalmente, são geradas ondas de choque que podem acelerar partículas sólidas a altas velocidades, podendo causar alterações na morfologia da superfície, composição e reatividade do sólido.<sup>66</sup> Na Figura 4 está mostrado o processo de cavitação acústica, compreendido pela formação, crescimento e colapso das bolhas, que ocorre na presença de US.

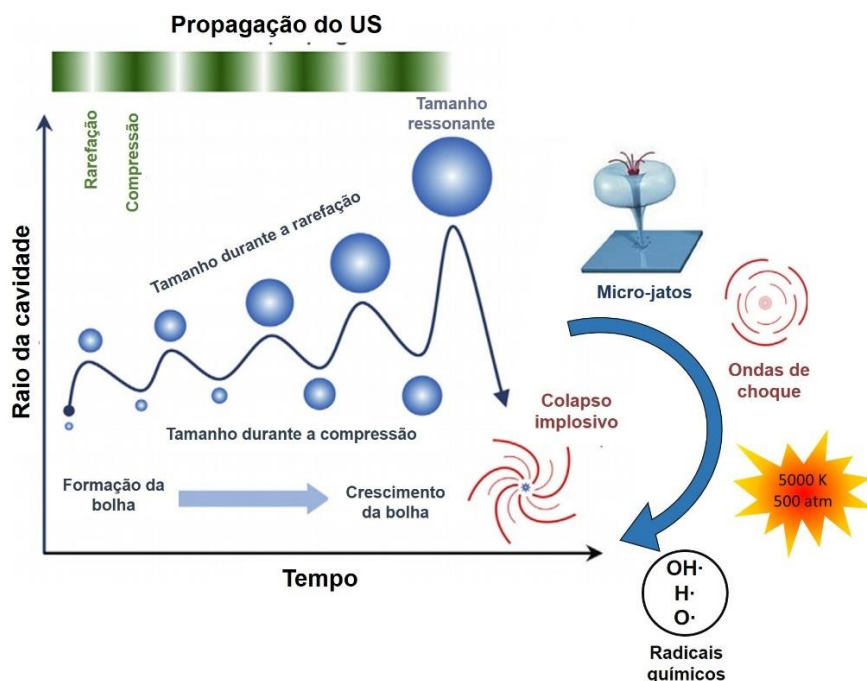


Figura 4. Processo de cavitação ocasionado pela introdução de US no meio. Adaptado de Bui *et al.*<sup>71</sup>

Os efeitos químicos e mecânicos gerados pela cavitação têm sido explorados visando à intensificação de diversos processos químicos e físicos, tanto em nível laboratorial quanto industrial.<sup>72,73</sup> Dentre as aplicações existentes, pode-se citar a intensificação de processos fermentativos,<sup>74</sup> hidrólises,<sup>75,76</sup> separações de emulsões,<sup>77-79</sup> processamento de alimentos,<sup>80</sup> degradação de corantes,<sup>81</sup> síntese de nanopartículas<sup>82</sup> e extrações.<sup>48,83</sup>

Bizzi *et al.* realizaram a extração assistida por US de Cr de resíduos de couro curtido empregando diversos ácidos orgânicos e inorgânicos.<sup>48</sup> Uma eficiência de extração de 92% foi obtida empregando uma solução de  $\text{HNO}_3$  3 mol  $\text{L}^{-1}$ , 30 °C, 30 min de sonicação a 37 kHz (90% de amplitude) e uma razão sólido/líquido de 0,75% (150 mg de couro para 20 mL de solução extratora). Cabe ressaltar que a eficiência de extração obtida com agitação mecânica foi de 65%. Neste trabalho, também foi mostrado o aumento de escala do processo, ainda em batelada, em que 5 L de solução foram processados com o auxílio de um banho US, atingindo 87% de eficiência de extração. No entanto, à medida que o volume do sistema foi aumentado, a eficiência de extração foi reduzida.

### 2.1.3.1.3 Extração com EDTA

O EDTA é um composto químico que forma complexos estáveis com diversos íons metálicos, sendo largamente empregado na indústria têxtil, papel e celulose, alimentícia e farmacêutica, além de apresentar diversas aplicações analíticas.<sup>84,85</sup> Consiste em um ácido hexaprótico contendo quatro grupos carboxílicos e dois grupos amina, com pares de elétrons livres (Figura 5A). Desta forma, atua como um ligante hexadentado, ligando-se a um íon metálico através de seis posições de coordenação (Figura 5B). O EDTA se distribui em quatro espécies químicas principais, em função do pH, à medida que os prótons são ionizados, conforme pode ser observado na Figura 5C. A formação do complexo Cr-EDTA geralmente é realizada com pH entre 3,5 e 6,5, com valor ótimo em 5,0.<sup>10</sup> Nesta condição, o EDTA encontra-se predominantemente na forma  $H_2Y^{2-}$ .<sup>86</sup> A formação deste complexo é bastante favorável (constante de estabilidade igual a 24,3) e é estável em uma ampla faixa de pH.<sup>87</sup>

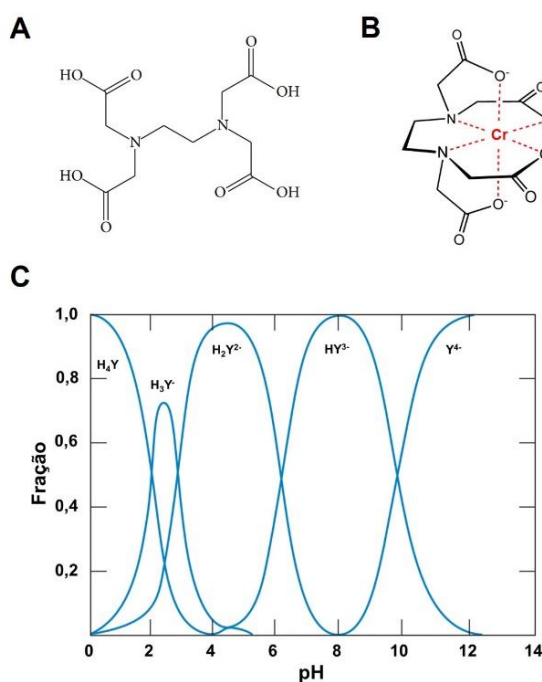


Figura 5. A) Estrutura química do complexante EDTA, adaptado de Resende *et al.*<sup>9</sup>, B) molécula de EDTA complexada com Cr e C) distribuição das espécies químicas do EDTA em função do pH, adaptado de Christian *et al.*<sup>88</sup>

Devido à reação favorável de complexação do EDTA com o Cr(III), o emprego do EDTA para a extração de Cr de resíduos de couro curtido foi apresentada e

patenteada por Oliveira *et al.*<sup>89</sup> Os inventores demonstraram que, após 10 h de extração a 70 °C empregando EDTA 5,0% (m m<sup>-1</sup>), um resíduo de couro sólido com 100 µg g<sup>-1</sup> de Cr pode ser obtido, correspondendo a uma eficiência de extração de 99,6%.

Popiolski *et al.* avaliaram o uso do US para a intensificação da remoção de Cr de resíduos de couro curtido com EDTA.<sup>10</sup> Diversos parâmetros operacionais foram avaliados, como temperatura (60 a 90 °C), razão molar entre cromo e EDTA (1:0 a 1:6), tempo de complexação (30 a 120 min), etapas de lavagem do resíduo após a extração (1 a 14 etapas), temperatura da água de lavagem (25 a 80 °C), tempo da etapa de lavagem (1 a 10 min) e o efeito da energia do US no processo de extração. Neste trabalho, o processo foi conduzido em batelada em um banho de US. Os resultados obtidos mostraram que as maiores eficiências de extração ocorreram quando 3 g de massa de resíduo de couro, 100 mL de solução extratora com proporção molar 1:3 (Cr:EDTA), 80 °C e 30 min de sonicação (25 kHz, 132 W, 100% amplitude) foram empregados. Cinco etapas de lavagem de 3 min de duração, a 50 °C, levaram à remoção de 98% do Cr presente no resíduo. A aplicação da energia do US na extração fez com o tempo fosse reduzido em 50% e o volume de água de lavagem em 45%, mostrando-se vantajosa para o processo em estudo. Os autores também demonstraram que 97,2 ± 1,3 % do complexante (EDTA) pode ser recuperado ao final do processo através da precipitação ácida com ácido sulfúrico concentrado.

## 2.2 IMPRESSÃO TRIDIMENSIONAL

A técnica de impressão 3D foi desenvolvida em 1984 por Chuck Hull e encontra-se na categoria de manufatura aditiva, que consiste na confecção de um objeto através da deposição de material, camada por camada, a partir de um modelo tridimensional computacional.<sup>90-92</sup> Esta técnica possibilita e torna acessível a fabricação de objetos ou protótipos com necessidades específicas, sob medida, com geometria complexa ou não-convencional sem a dependência do uso de equipamentos de usinagem convencionais de alto de custo que requerem operadores qualificados.<sup>93,94</sup> A alta velocidade e relativa simplicidade em que protótipos são confeccionados, faz com que essa técnica seja conhecida como prototipagem rápida.<sup>18</sup> Neste sentido, a impressão 3D tem sido empregada nas mais diversas áreas do conhecimento devido a possibilidade do controle total, por parte do desenvolvedor,



da topologia, geometria e outros parâmetros do objeto, o que geralmente é limitado nos métodos tradicionais de manufatura subtrativa, como a usinagem.<sup>95</sup> Desde a introdução da impressão 3D, foram desenvolvidas técnicas e equipamentos que possibilitam o uso de diversos materiais, conforme por ser observado na Tabela 1

Tabela 1. Tecnologias comercialmente disponíveis de manufatura aditiva por impressão 3D. Adaptado de Gao *et al.*<sup>95</sup> e Capel *et al.*<sup>94</sup>

CATEGORIA	DEFINIÇÃO DO PROCESSO	TÉCNICA	MATERIAL UTILIZADO	FONTE DE ENERGIA
Extrusão de material	Material é seletivamente extrusado através de um orifício	Fabricação com filamento fundido (FDM)	Termoplásticos, pastas de cerâmicas, pastas metálicas	Térmica
		Construção por contornos		
Fusão em camada de pó	Energia térmica funde seletivamente regiões de uma camada de material em pó	Sinterização seletiva por laser (SLS)	Polímeros	Feixe de laser
		Sinterização de metal direta por laser (DMLS)		
		Fusão seletiva a laser (SLM)	Pós metálicos e cerâmicos	Feixe de elétrons
		Fusão por feixe de elétrons (EBM)		
Fotopolimerização em cuba	Fotopolímero líquido em uma cuba é seletivamente curado através de uma polimerização ativada por luz	Estereolitografia (SL)	Fotopolímeros e cerâmicas	Feixe de laser ultravioleta
Jateamento de material	Gotas do material são depositadas seletivamente	Jato de tinta (Inkjet)	Fotopolímeros e ceras	Térmica/fotocura
Jateamento de aglomerante	Um líquido aglomerante é depositado seletivamente para unir materiais em pó	Impressão indireta por jato de tinta (Binder 3DP)	Pós poliméricos, cerâmicos e metálicos	Térmica
Laminação de folhas	Lâminas do material são unidas para formar o objeto	Fabricação de objetos laminados (LOM)	Filmes plásticos, lâminas metálicas e fitas cerâmicas	Feixe de laser
Deposição direta de energia	Energia térmica focalizada é usada para unir materiais fundindo-os enquanto são depositados	Fabricação de forma final a laser (LENS)	Pó metálico	Feixe de laser

A primeira impressora 3D comercializada operava através da técnica de estereolitografia (SL),<sup>90</sup> a qual se baseia na solidificação seletiva de uma resina fotocurável frente à radiação ultravioleta, como pode ser visto na Figura 6. Apesar da possibilidade de confecção de peças com alta resolução, somente resinas fotocuráveis específicas podem ser empregadas, as quais apresentam alto custo e resistência química relativamente baixa, limitando a aplicabilidade dos componentes criados por esta técnica.<sup>96</sup>

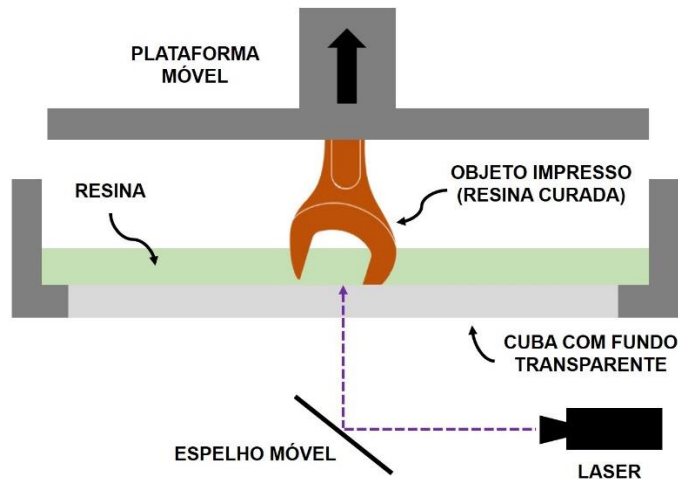


Figura 6. Impressora tridimensional por estereolitografia. Adaptado de *Aditive blog*.<sup>97</sup>

Outra técnica de impressão 3D consiste na sinterização seletiva por laser (SLS). Nesta técnica, um laser de alta potência é utilizado para sinterizar seletivamente um material, presente na forma de pó, no formato do objeto desejado. Com esta técnica é possível produzir objetos poliméricos, metálicos e cerâmicos.<sup>14</sup>

### 2.2.1 Modelagem por fusão e deposição

A técnica mais difundida de impressão 3D consiste na modelagem por fusão e deposição (FDM), popularizada através da impressora 3D *RepRap* (do inglês, *Replicating Rapid Prototyper*), a qual é construída com peças impressas em 3D, utiliza componentes simples e *hardware* de código aberto.<sup>98</sup> Esta técnica consiste no uso de uma cabeça móvel de impressão que extruda um material polimérico fundido, no formato do objeto desejado, sobre uma mesa de impressão aquecida.<sup>96</sup> A mesa de impressão é movida de forma incremental, na direção vertical, para realizar a construção do objeto camada por camada. O incremento que a mesa é movida a cada ciclo determina a altura da camada de impressão, ou resolução, geralmente variando entre 0,05 e 0,4 mm. O material polimérico é utilizado na forma de um filamento (1,75 mm de diâmetro), armazenado em uma bobina, o qual é injetado no interior do sistema de extrusão com o auxílio de um sistema de tracionamento. A extrusão do polímero é realizada através de um bico, geralmente com 0,4 mm de diâmetro, o qual geralmente é aquecido a temperaturas superiores a 200 °C.<sup>90</sup> Na Figura 7, é possível observar um esquema com os principais componentes de uma impressora 3D do tipo FDM.

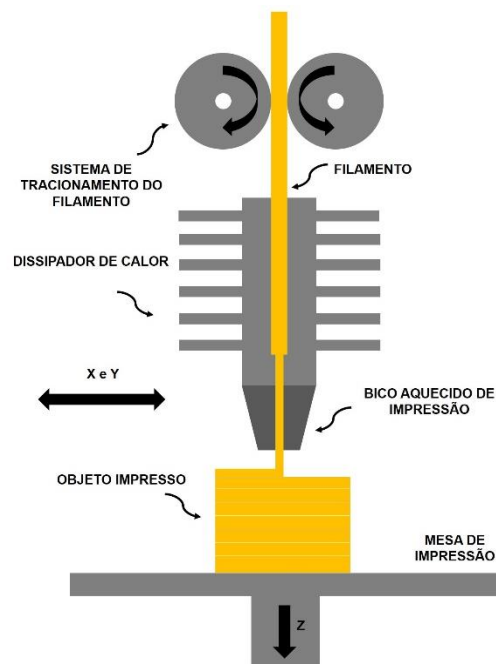


Figura 7. Impressora 3D de modelagem por fusão e deposição.

Dentre os tipos principais de configuração da cabeça extrusora pode-se citar o direto e o *Bowden*. No extrusor direto, o sistema de tracionamento do filamento encontra-se acoplado à cabeça de impressão, deslocando-se com esta durante o processo. Já no sistema *Bowden*, o sistema de tracionamento do filamento encontra-se distante da cabeça de impressão, sendo que o filamento é conduzido até o bico aquecido pelo interior de um tubo flexível. Neste último sistema, maiores velocidades de impressão podem ser empregadas devido à menor inércia da cabeça de impressão.<sup>96</sup>

Existem diversos polímeros disponíveis comercialmente para impressão por FDM, como o poli(etileno tereftalato de etileno glicol), poli(acrinonitrila butadieno estireno, ABS), poli(ácido láctico, PLA), poli(dodecano-12-lactama), poli(óxido de metileno), polietileno, polipropileno, poli(álcool vinílico), poli(éter éter cetona), poliéterimida, poli(fenil sulfona), poli(tereftalado de etileno co-trimetileno, PETT), poli(fluoreto de vinilideno) e poliuretano termoplástico. Adicionalmente, diversas cargas podem ser adicionadas a estes materiais para modificar as suas propriedades mecânicas, elétricas ou estéticas, como por exemplo, fibra de carbono, fibra de vidro, partículas metálicas, pigmentos, etc.<sup>94</sup> Para as técnicas de impressão, como a SLS e SLA, materiais como sílica fundida,<sup>99,100</sup> cerâmicas e polímeros fluorados<sup>101</sup> já foram empregados.

A compatibilidade química dos filamentos utilizados na impressão 3D por FDM, com diversas bases, ácidos e solventes, foi estudada por Heikkinen *et al.*<sup>102</sup> A resistência química do filamento polimérico ao ataque químico, antes e após o processo de impressão, foi avaliada com base na variação de massa e dimensões do material. Os resultados obtidos de resistência química foram semelhantes aos existentes na literatura e a presença de antioxidantes e plastificantes, adicionados aos filamentos comerciais, não afetou a resistência química dos filamentos. O ABS apresentou resistência na faixa de boa a moderada com etanol, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%, HCl 37%, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85%, e baixa resistência em relação a acetona, ácido acético, HNO<sub>3</sub> 69%, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98%. O material que apresentou o melhor desempenho foi o polipropileno, apresentando baixa resistência química somente com água régia. Desta forma, os autores concluíram que os materiais disponíveis para impressão 3D possibilitam a confecção de equipamentos laboratoriais.

Existem diversos parâmetros operacionais que devem ser considerados no processo de impressão 3D por FDM. Dentre eles, pode-se citar as temperaturas do bico e da mesa de impressão, velocidade, altura de camada, porcentagem de preenchimento, multiplicador de extrusão e as características dos suportes.

As temperaturas do bico e da mesa de impressão são determinadas pelo polímero empregado. Geralmente, a temperatura utilizada no bico é na faixa de 200 e 275 °C e na mesa entre 50 e 110 °C.<sup>103</sup> A velocidade de impressão é determinada pelas características do material de composição do filamento. Se o material apresenta uma viscosidade elevada quando amolecido, uma velocidade de impressão baixa é utilizada para evitar problemas de sub-extrusão. Já para materiais que apresentam baixa viscosidade quando amolecidos, uma alta velocidade de impressão pode ser aplicada.<sup>104</sup> A altura da camada de impressão está relacionada com a resolução desejada para o objeto final. Quanto menor for a altura de camada de impressão, maior será a resolução e o nível de detalhamento do objeto, porém, maior será o tempo total de impressão visto que mais camadas serão impressas.<sup>95</sup>

A porcentagem de preenchimento define a quantidade de material que será depositado no interior do objeto. Se a porcentagem for zero, o objeto será composto somente por uma casca, com o interior oco. Já se a porcentagem de preenchimento for máxima (100%), o objeto será maciço.

O multiplicador de extrusão é um parâmetro que determina o volume de polímero extrudado através do bico de impressão por unidade de tempo. O aumento

deste parâmetro faz com que a velocidade do sistema de alimentação do filamento seja aumentada. Gordeev *et al.* observaram que quando o multiplicador de extrusão foi superior a 0,98, peças com menor porosidade e completamente estanques foram obtidas.<sup>105</sup>

Com relação aos suportes de impressão, estes consistem em estruturas, impressas com o objeto, que tem por finalidade suportar o material de impressão quando este é depositado em um ângulo, geralmente, superior a 45° com a normal. Após o término da impressão, os suportes são removidos do objeto final e uma etapa de acabamento é realizada.

O processo de fabricação de um objeto por impressão 3D se inicia com a modelagem digital em um software de desenho assistido por computador. Alternativamente, existem comunidades de compartilhamento de modelos digitais, como o website *Thingsiverse* (<http://thingsiverse.com/>), em que é possível encontrar diversos objetos e dispositivos apresentados em artigos científicos. Após esta etapa, o modelo digital é transferido para um software de configuração da impressão, também conhecido como fatiador. O software tem a função de dividir, ou fatiar a peça, em inúmeras camadas e estabelecer as coordenadas de movimentação da extrusora e da mesa ao longo do processo de impressão.<sup>96</sup> Adicionalmente, o software é responsável pela configuração dos parâmetros da impressão citados anteriormente, como temperatura do bico e da mesa, configuração dos suportes, etc.

### **2.2.2 Aplicações da impressão 3D**

Devido as características apresentadas da impressão 3D, o seu uso tem demonstrado grande relevância para o desenvolvimento de trabalhos em diversas áreas da ciência, como bioquímica e medicina,<sup>106-110</sup> biotecnologia,<sup>111,112</sup> síntese orgânica,<sup>14,113-117</sup> eletrônica e energia<sup>118-120</sup> e equipamentos analíticos<sup>121-126</sup>. Adicionalmente, diversos equipamentos de operações unitárias já foram desenvolvidos, como reatores,<sup>127</sup> trocadores de calor,<sup>12</sup> agitadores,<sup>128</sup> hidrociclones,<sup>15</sup> evaporadores<sup>17</sup> e cristalizadores.<sup>16</sup>

O uso da impressão 3D para a confecção de reatores químicos tem sido bastante explorado, visto que o design do reator começou a fazer parte do planejamento experimental, sendo um dos parâmetros avaliados durante o desenvolvimento dos trabalhos. Kitson *et al.* imprimiram reatores fechados, em

polipropileno, para reações de sínteses hidrotérmicas, em temperatura (150 °C) e pressão relativamente altas, através da impressão 3D.<sup>116</sup> Maier *et al.* desenvolveram reatores em aço inoxidável, com sensores óticos de oxigênio em linha, para a reação de oxidação dos reagentes Grignard em fluxo contínuo.<sup>129</sup> Gutmann *et al.* desenvolveram um reator, por SLM, em aço inoxidável 316 L para a reação de difluorometilação usando trifluorometano.<sup>130</sup> Santana *et al.* apresentaram um estudo do uso da impressão 3D, do tipo FDM utilizando filamentos de PLA, para a produção de reatores com micro-canais para a síntese contínua de biodiesel.<sup>131</sup> Bettermann *et al.* desenvolveram um reator tubular, refrigerado a ar, impresso em PLA por FDM, para reações de copolimerização, o qual continha um volume interno de 330 mL e suportava até 8 bar de pressão.<sup>132</sup>

As principais limitações das aplicações com uso da técnica de impressão 3D referem-se às características mecânicas e químicas dos materiais utilizados para a impressão. Grande parte dos polímeros empregados para a impressão 3D perdem a estabilidade mecânica em temperaturas superiores a 150 °C. Ademais, visto que a construção do objeto é baseada na aderência entre as camadas depositadas do material, a resistência mecânica possui diferentes valores de acordo com a direção de aplicação de uma tensão mecânica.<sup>14</sup> As dimensões físicas obtidas na peça construída geralmente apresentam alguma divergência com relação ao modelo digital, impossibilitando o uso em aplicações em que a precisão dimensional mecânica, ou tolerância, é necessária. No entanto, etapas posteriores de usinagem podem ser realizadas para ajustar as dimensões do objeto. Os polímeros PLA e ABS, por exemplo, apresentam baixa resistência a solventes orgânicos e meios extremos de pH.<sup>102</sup> No entanto, polímeros de elevada resistência química, como PEEK, já foram empregados para a construção de equipamentos por impressão 3D.<sup>13,133</sup>

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 INSTRUMENTAÇÃO

Uma impressora 3D do tipo FDM (Core A3 V2, GTMaX 3D, Brasil), composta por uma câmara fechada de impressão com volume de 300 x 300 x 300 mm, foi utilizada para a confecção de diversas partes do sistema de extração. A mesa de impressão, em alumínio com tampo de vidro, opera até 115 °C e contém um sistema de nivelamento automático. A velocidade máxima de deslocamento dos eixos x é de 400 mm s<sup>-1</sup> e de impressão de 180 mm s<sup>-1</sup>. A impressora utiliza um sistema de extrusão tipo *Bowden* com bico de 0,5 mm de diâmetro, construído inteiramente em metal, o qual permite uma temperatura máxima de operação de 295 °C, com altura de camada variando entre 0,05 e 0,4 mm. A impressora utilizada por ser observada na Figura 8.



Figura 8. Impressora 3D utilizada para a confecção dos componentes do sistema de extração em fluxo contínuo.

O desenvolvimento dos projetos das peças confeccionadas por impressão 3D, foi feito através do software de desenho auxiliado por computador AutoCAD® 2014 (AutoDesk Inc., EUA). Para o processo de preparação da peça para impressão, ou fatiamento, foi utilizado o software Simplify 3D® (Simplify 3D Inc., EUA). Neste software, é possível configurar diversos parâmetros operacionais da impressão, como velocidade, altura de camada, características do enchimento, suporte, entre outros parâmetros.

Um pHmetro (781 pH/Ion Meter, Metrohm, Suíça), equipado com um eletrodo combinado de vidro (6.0262.100, Metrohm), foi empregado para a determinação do

pH na solução extratora. Um alicate wattímetro (ET-4095, Minipa, Brasil) foi empregado para a medição da potência consumida pelo sistema de extração. Um hidrofone (HCT-0310, Onda Corp, EUA), conectado a um medidor de pressão (MCT-1010, Onda Corp), foi utilizado para a determinação da pressão acústica. O perfil de temperatura no interior do sistema foi medido com um termopar tipo K (3 mm de diâmetro, 750 mm de comprimento, Tecnopar, Brasil), conectado a um indicador de temperatura (N1040, Novus, Brasil). Uma estufa com circulação de ar (400/2ND, Nova Ética, Brasil) foi utilizada para a secagem das amostras. Para a pesagem das amostras e reagentes, foi utilizada uma balança analítica (AY220, Shimadzu, Japão) com carga máxima de 220 g e resolução de 0,0001 g, bem como uma balança de maior capacidade (10 kg), para maiores quantidades de amostra (LC10, Marte, Brasil). Um conjunto de peneiras (4, 12, 14, 20, 30, 35, 50, 70, 100, 140, 200 mesh, TPL, Brasil), com malha em aço inoxidável, foi utilizado para a obtenção da distribuição de tamanho de partícula da amostra.

Para a digestão das amostras de couro, foi utilizado um forno de micro-ondas com cavidade única de reação (Ultrawave<sup>®</sup>, Milestone, Itália) com potência máxima de 1500 W e capacidade de operar até 300 °C e 160 bar de pressão. Um rotor contendo 15 frascos de 15 mL, confeccionados em quartzo, foi utilizado para a digestão das amostras. A determinação de Cr nos digeridos foi feita através de um espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (4210 MP-AES, Agilent Technologies, EUA), equipado com nebulizador concêntrico e câmara de spray ciclônica. Este sistema emprega nitrogênio atmosférico, fornecido por um gerador de nitrogênio (4107, Agilent Technologies), para sustentar o plasma e para a nebulização da amostra. A potência de micro-ondas aplicada é fixa em 1 kW a 2,45 GHz de frequência. Um espectrofotômetro (USB2000+, Ocean Optics, EUA), equipado com uma cubeta de vidro com 2 mm de caminho óptico, foi utilizado para a determinação da concentração de Cr na solução extratora durante os experimentos de extração.

Um microscópio eletrônico de varredura (300VP, Zeiss, Alemanha), operando no modo de pressão variável, foi usado para a obtenção das imagens antes e após o processo de extração, através de um detector de elétrons secundário com pressão variável. Um detector de energia dispersiva para espectrometria de raios X (Quantax EDS, Bruker, Germany), acoplado ao sistema MEV, foi utilizado para a quantificação elementar durante o escaneamento das amostras.



### 3.1.1 Sistema de extração em batelada

Para os experimentos de extração em batelada, foi utilizado um tanque de vidro borossilicato, com 500 mL de capacidade útil (Figura 9D), equipado com sistemas de controle de nível e temperatura. Uma bomba peristáltica (IPC-N, Ismatec, Alemanha, Figura 9G) foi utilizada para a introdução de água no controlador de nível por transbordamento (Figura 9F), o qual foi acoplado à lateral do tanque, para manter o nível constante ao longo da extração (linha pontilhada apresentada na Figura 9). A medição e o controle da temperatura foram feitos através do uso de um sensor tipo Pt100 (6 mm de diâmetro, Lohm, Brasil, Figura 9B), conectado a um controlador de processos (N1200, Novus). Este controlador possibilita o ajuste da potência fornecida a uma chapa de aquecimento (F205301262, Velp Scientifica, Itália), através do chaveamento de um relé de estado sólido (SSR 4860, Novus), utilizado para o aquecimento do tanque. Um registrador de dados (FieldLogger 512k, Novus), conectado ao controlador através da interface RS-485, fez o registro da temperatura ao longo da extração. A agitação mecânica do sistema durante a extração foi feita através do uso de uma hélice naval, (30 mm de diâmetro e 10 mm de altura, Figura 9C) conectada a um sistema de acionamento com velocidade de rotação variável (RZR-1, Heidolf, Alemanha). A velocidade de rotação do agitador mecânico foi monitorada com o auxílio de um tacômetro ótico (DT-2234C+).

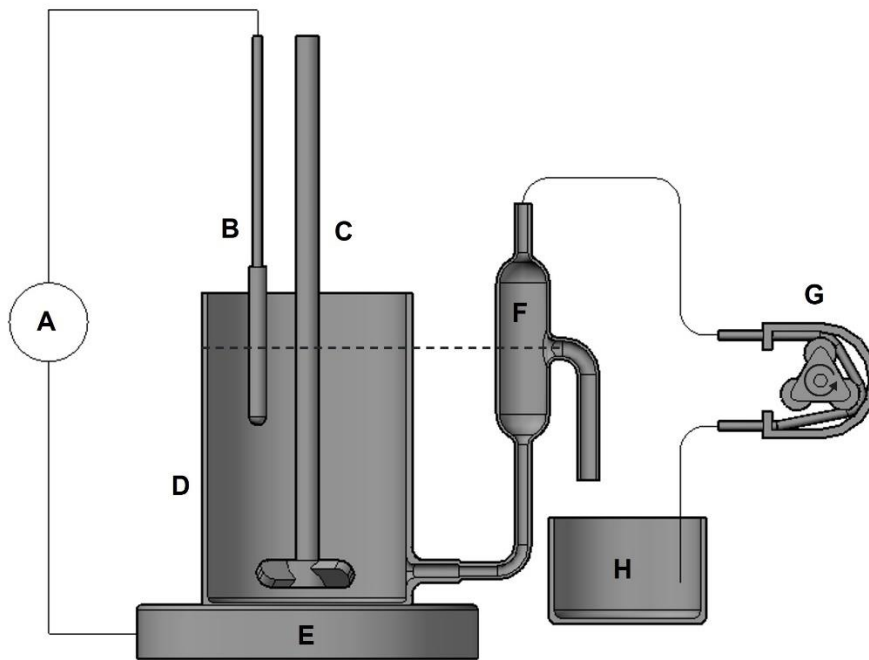


Figura 9. Sistema utilizado para os experimentos de extração de cromo em batelada, composto por A) controlador e indicador de temperatura, B) sensor de temperatura, C) agitador mecânico, D) tanque de vidro com entrada lateral de água, E) chapa de aquecimento, F) controlador de nível, G) bomba peristáltica e H) reservatório de água. A linha pontilhada corresponde ao nível do líquido durante a operação do sistema.

### 3.1.2 Sistema de extração em fluxo contínuo

O sistema de extração em fluxo contínuo foi inteiramente desenvolvido ao longo do trabalho, sendo que grande parte deste foi confeccionado por impressão 3D. O sistema foi projetado baseado em segmentos com 51 mm de diâmetro (2") e conexões *tri-clamp* para a união das partes.

Os sólidos foram introduzidos no sistema de extração através de uma unidade dosadora de sólidos, composta por um reservatório com paredes laterais inclinadas (Figura 10A-2), conectado a uma cruzeta onde o suporte do motor de passo de acionamento encontra-se acoplado. Uma rosca transportadora com passo e diâmetro de 44 mm, 4 mm de espessura e com um eixo central de 3/8" em aço inoxidável (Figura 10B-13), foi utilizada para movimentar o material em direção à porta de saída da cruzeta. A unidade foi fixada em uma célula de carga (Figura 10A-1), a qual permitiu a medição e controle da massa de sólidos inserida no sistema. Uma válvula gaveta (Figura 10A-4), acionada por um pistão pneumático de 1/2" (12,7 mm), impediu a

passagem do vapor em direção ao reservatório de sólidos durante os momentos em que a unidade não estava operando.

Os sólidos descarregados pela unidade dosadora foram introduzidos no sistema através de uma seção composta por dois segmentos tipo “T” (Figura 10A-5). A porta superior do primeiro segmento recebeu o sólido descarregado pela unidade dosadora, ao passo que a fase líquida foi introduzida através da porta central, com um tampão com dois espigões de 10 mm de diâmetro, para a conexão da tubulação, além de uma janela de inspeção (Figura 10A-6). O segundo segmento, cuja porta central foi conectada à porta inferior do primeiro segmento, foi acoplada ao suporte do motor (Figura 10A-7) de acionamento da rosca transportadora principal, e a porta oposta, ao tubo de vidro ou aplicador de US (Figura 10A-8 e Figura 10B-21).

A seção de transporte do sistema foi composta por uma seção reta, com comprimento total de 450 mm, contendo um tubo de vidro transparente de 280 mm de comprimento (51 mm diâmetro externo, 2 mm de espessura de parede), permitindo a visualização do comportamento do sistema durante a operação. Dois adaptadores, confeccionados por impressão 3D (em ABS), foram utilizados para conectar o tubo de vidro ao restante do sistema. A vedação entre o tubo de vidro e as conexões impressas foi feita com anéis de vedação elastoméricos. Três barras roscadas de aço inoxidável de ¼” foram utilizadas para fixar as peças impressas e o tubo de vidro. Nos experimentos de extração em fluxo contínuo assistido por US, a seção contendo o tubo de vidro foi substituída por um aplicador tubular de US (Figura 10B-21, AMMM-1000W, MPI Ultrasonics, Suíça), com comprimento total de 45 cm. O aplicador de US é composto por um transdutor de 20 kHz, com potência máxima de 1000 W, fixado externamente à parte central do tubo metálico.

A movimentação da fase sólida ao longo da unidade de extração foi feita através de uma rosca transportadora com 650 mm de comprimento total, 44 mm de passo e 4 mm de espessura, totalizando 14,2 fios de rosca ao longo do seu comprimento (Figura 10B-17). Esta rosca contém pás agitadoras de 7 x 7 mm para promover a mistura da fase sólida durante a movimentação. Devido às limitações dimensionais da impressora 3D, esta rosca foi impressa (em ABS) em dois segmentos de 325 mm de comprimento cada, unidos com o auxílio de fitas tipo Hellerman. A rosca transportadora foi acionada por um motor de passo padrão NEMA 23 (15 Nm de torque máximo), fixado em um suporte impresso em ABS (Figura 10A-7). A conexão entre a rosca transportadora e o motor de acionamento foi feita através de um eixo de aço

inoxidável de ½" de diâmetro, preso ao motor por um acoplamento, também confeccionado por impressão 3D. Uma bucha de poli(tetrafluoretileno, PTFE) foi utilizada para suportar o eixo da rosca (Figura 10B-16) e impedir o vazamento da fase líquida.

A descarga dos sólidos na saída do sistema foi feita através de um conjunto de três cruzetas conectadas em série, a 45° com relação à seção reta do sistema, contendo uma rosca transportadora na parte interna (Figura 10B-18). A primeira cruzeta foi conectada ao tubo de vidro ou ao aplicador de US. Na segunda cruzeta foi adicionado um tampão com um filtro metálico (0,2 mm de abertura, Figura 10B-19), que permite a saída da fase líquida do sistema (Figura 10A-11). A descarga da fase sólida ocorreu através de uma porta na terceira cruzeta (Figura 10A-10). Um segundo filtro, posicionado na primeira cruzeta (Figura 10B-20), permitiu o bombeamento da fase líquida através da unidade de controle de temperatura (Figura 10D). O acionamento da rosca transportadora foi feito através de um motor de passo, acoplado a uma polia de redução (proporção de redução = 4, Figura 10A-9).

A unidade de controle de temperatura foi composta por um tubo de aço inoxidável 304, com comprimento de 150 mm, diâmetro externo de 51 mm e conexões *tri-clamp* de 2" nas extremidades (Figura 10D-26). O aquecimento foi realizado por meio de duas resistências elétricas do tipo coleira (50 x 50 mm, 600 W de potência total), acopladas à superfície externa do tubo (Figura 10D-24). Um tubo de aço inoxidável de 3/8" de diâmetro externo (Figura 10D-26), contendo chicanas para o aumento da turbulência do escoamento, foi posicionado no interior do tubo maior (Figura 10D-23) e fixado através de dois tampões, impressos em 3D, contendo portas para a entrada e saída de líquido da unidade (Figura 10D-22).

As conexões entre os componentes do sistema foram feitas através abraçadeiras do tipo *tri-clamp* de 2", confeccionadas em aço inoxidável 304. A vedação entre as partes do sistema foi feita com anéis de vedação de silicone também de 2" de diâmetro (Figura 10B-15). A solução extratora foi introduzida no sistema através de uma bomba peristáltica multicanal (IPC, Ismatec), equipada com tubulação de Tygon® (4,89 mm de diâmetro externo, 3,17 mm de espessura), e a recirculação da solução extratora através da unidade de controle de temperatura (Figura 10A-13), com uso de uma bomba peristáltica de maior capacidade (GD150, TMA, Alemanha). Mangueiras de silicone (10 mm de diâmetro externo e 6 mm de diâmetro interno)

também foram utilizadas para conduzir a solução extratora entre as partes do sistema.

Os componentes da unidade dosadora de sólidos, a rosca transportadora principal e as cruzetas da seção de descarga foram impressos em ABS. Os conectores tipo T foram impressos em PETT translúcido.

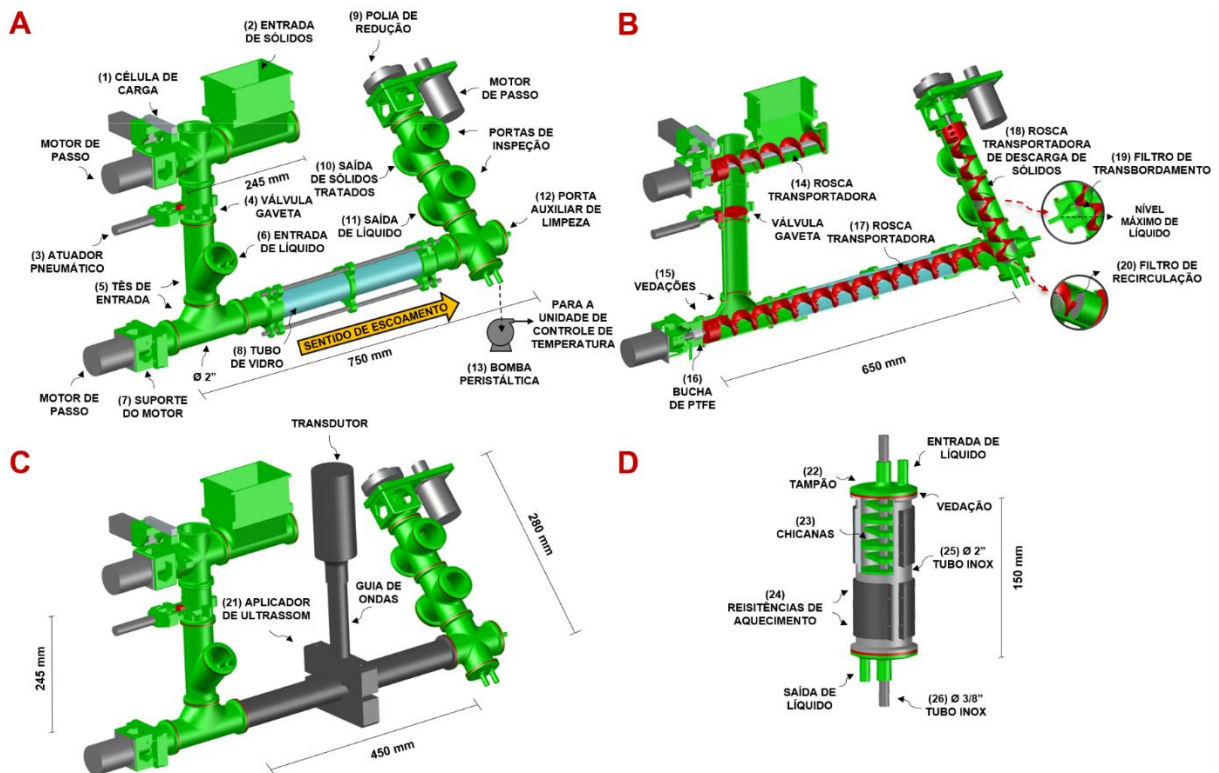


Figura 10. A) Sistema de extração em fluxo contínuo utilizando o tubo de vidro e B) vista em corte com detalhes. C) Sistema de extração assistido por ultrassom. D) Unidade de controle de temperatura. Todos os componentes que estão representados nas cores verde e vermelho, com exceção dos anéis de vedação, foram confeccionados por impressão 3D

O sistema eletrônico de controle e operação utilizado é composto por duas placas Arduino Nano (Arduino, Itália). Uma das placas realiza o controle da unidade dosadora de sólidos e outra a movimentação das roscas transportadoras. Três controladores (Tb6600) foram utilizados no acionamento dos motores de passo. Um módulo conversor (Hx711) foi utilizado para amplificar e realizar a conversão digital do sinal analógico gerado pela célula de carga (resolução de 24 bits), comunicando com o microcontrolador através do protocolo I<sup>2</sup>C. Dois displays de cristal líquido (16x2 caracteres) permitiram a visualização e seleção dos parâmetros operacionais do

sistema. O tempo de residência, o *setpoint* (valor alvo) de massa e a velocidade da rosca transportadora de descarga de sólidos foram selecionados através de três potenciômetros de precisão de 10 k $\Omega$ , conectados às portas analógicas do microcontrolador. Dois módulos de relés acionaram as cargas ligadas ao sistema de controle, como a válvula pneumática de duplo solenoide (5/2 vias), utilizada para o acionamento do pistão pneumático (Clippard, EUA) da unidade dosadora de sólidos. O sistema foi alimentado por uma fonte chaveada de 12 V, com capacidade máxima de 30 A. Todos os componentes eletrônicos foram acondicionados em um gabinete metálico (30 x 30 x 20 cm), fixado uma estrutura metálica. Na Figura 11 pode ser observado o sistema de controle eletrônico desenvolvido e utilizado neste trabalho.

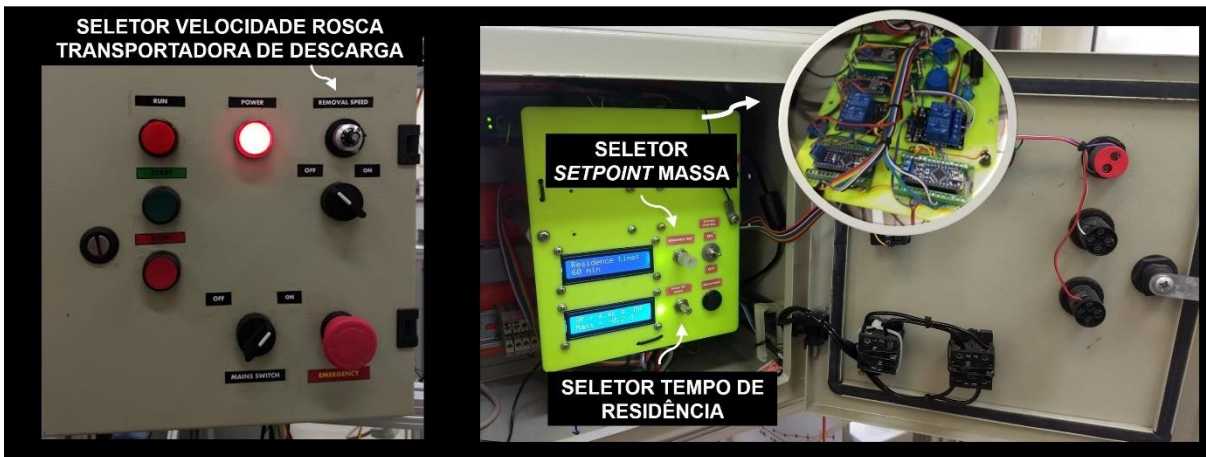


Figura 11. Sistema de controle eletrônico após montagem no gabinete metálico.

O sistema de controle foi programado para realizar o processo de dosagem a cada volta completa da rosca transportadora. Este processo inicia pela abertura da válvula gaveta, seguido pela movimentação da rosca transportadora para o direcionamento dos sólidos para a saída da unidade. Quando *setpoint* de massa de sólidos é detectado pela célula de carga, a movimentação da rosca é interrompida, provocando o fechamento da válvula gaveta, fazendo com que os sólidos sejam introduzidos no sistema intermitentemente.

Para a medição da temperatura de entrada e de saída da fase líquida do sistema foram utilizados sensores de temperatura tipo Pt100 ( $\varnothing$  6 mm, Liohm). O primeiro sensor foi conectado a um controlador de temperatura (N1200, Novus), empregado para regular a potência fornecida às resistências elétricas de aquecimento da unidade de controle de temperatura, acionadas por um relé de estado sólido (SSR

4860, Novus). Foi empregada a estratégia de controle proporcional integral derivativo (PID), sendo que os parâmetros de controle foram obtidos através da função de auto sintonia do controlador. O sensor posicionado na saída de líquido foi conectado a um indicador de temperatura (N1040, Novus). O controlador e o indicador de temperatura foram conectados, através da interface RS-485, a um registrador de dados (FieldLogger 512k, Novus) para o armazenamento da temperatura e potência aplicada às resistências ao longo processo de extração em fluxo contínuo. Na Figura 12 pode ser observado o diagrama da instrumentação do sistema de extração.

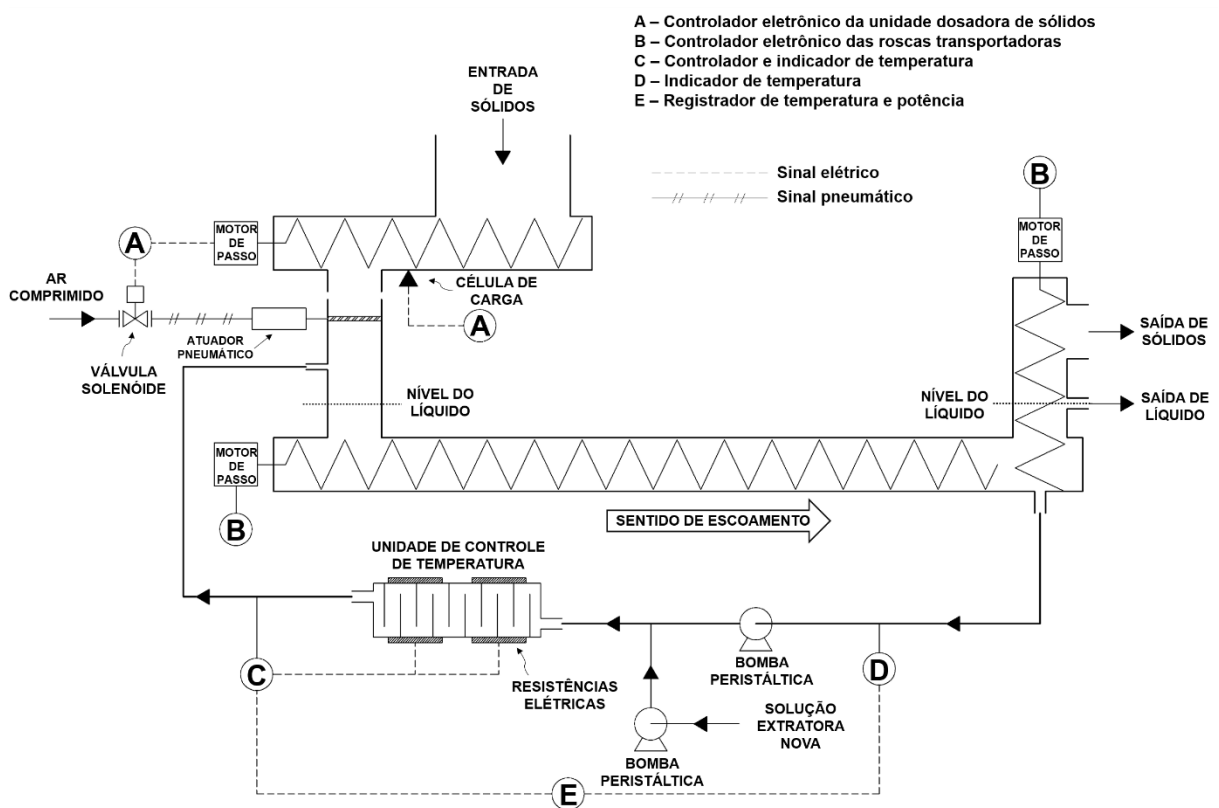


Figura 12. Diagrama de instrumentação utilizado no sistema de extração em fluxo contínuo.

### 3.2 AMOSTRAS

Os resíduos de couro curtido, do tipo *wet-blue*, foram obtidos de um curtume localizado na cidade de Estância Velha/RS. Nenhum processamento foi realizado na amostra, com exceção da retirada de partículas grosserias que estavam presentes para evitar risco de entupimento do sistema. A amostra foi caracterizada pela sua umidade, teor de Cr e tamanho de partícula.

### 3.3 MATERIAIS E REAGENTES

Foram utilizados filamentos de ABS e PETT (GTMax, Brasil) para a impressão das partes do sistema, ambos com diâmetro nominal de 1,75 mm. Os filamentos foram armazenados em recipiente fechado a fim de minimizar a absorção de umidade, que prejudicaria o processo de impressão.

A água utilizada nos procedimentos analíticos foi destilada, deionizada e posteriormente purificada em um sistema Milli-Q<sup>®</sup> (Millipore, EUA) com resistividade final de 18,2 M $\Omega$ ·cm. Para o preparo da solução extratora, foi utilizada água destilada. Ácido nítrico (14,4 mol L<sup>-1</sup>, Merck, Alemanha) foi utilizado para a decomposição das amostras por digestão assistida por micro-ondas (MAD) e para a preparação das soluções de referência. Ácido nítrico também foi utilizado para a descontaminação de vidrarias e materiais utilizados no trabalho. Ácido clorídrico (12,2 mol L<sup>-1</sup>, Vetec, Brasil) foi utilizado para o ajuste do pH da solução extratora. Um padrão monoelementar de Cr (1000 mg L<sup>-1</sup>, Merck) foi utilizado para preparar as soluções de referência através de diluição sequencial em HNO<sub>3</sub> 0,72 mol L<sup>-1</sup> na faixa de 1 a 100  $\mu$ g L<sup>-1</sup>. Cloreto de cromo (III) hexa-hidratado (Dinâmica, Brasil) foi utilizado para a preparação das soluções de referência utilizadas para a quantificação espectrofotométrica de Cr. Para o preparo da solução extratora, foi utilizado EDTA tetrassódico (Na<sub>4</sub>-EDTA, Trilon<sup>®</sup> B Powder, D-Basf, Alemanha).

### 3.4 MÉTODOS

#### 3.4.1 Impressão tridimensional

A impressão dos componentes do sistema, em ABS, foi feita com 0,2 mm de altura de camada e 90 mm s<sup>-1</sup> de velocidade de impressão, de acordo com as recomendações do fabricante. A temperatura do bico extrusor foi de 240 °C e da mesa de impressão 110 °C. Suportes de impressão foram utilizados quando o ângulo formado entre uma face da peça e a mesa de impressão foi menor que 30°. O preenchimento das peças foi definido em 100%, visando a obtenção de peças estanques e com maior resistência mecânica.<sup>134</sup> Para a impressão de peças de grandes dimensões como, por exemplo, a rosca transportadora, foi utilizada a função *ooze shield*, em que uma camada de material foi impressa em torno da peça para reduzir o risco de empenamento. A impressão das peças, em PETT, foi feita com 0,1 mm de altura de camada e 60 mm s<sup>-1</sup> de velocidade de impressão. A temperatura do



bico de extrusão foi de 270 °C e da mesa de impressão 115 °C. O preenchimento das peças também foi de 100%, porém, não foi habilitada a função *ooze shield*.

A fixação das peças na mesa, durante o processo de impressão, foi feita com o auxílio de um adesivo à base de polivinilpirrolidona, através da aplicação de uma fina camada sobre a mesa de impressão, à temperatura ambiente, antes do início do processo. Após o término da impressão, as peças foram descoladas da mesa e as rebarbas e imperfeições, oriundas do processo de impressão, foram removidas com o auxílio de um estilete e lixas.

#### **3.4.2 Determinação do teor de umidade**

O teor de umidade das amostras de couro curtido foi determinado através da secagem em estufa, com circulação de ar forçada, por 24 h a 105 °C. Para tanto, cerca de 20 g de amostra foram posicionados sobre um vidro de relógio e este, por sua vez, foi posicionado no interior da estufa. Após o término do tempo de secagem, a amostra foi armazenada em um dessecador até o completo resfriamento, seguido pela determinação da massa resultante com o auxílio de uma balança analítica.

#### **3.4.3 Determinação da distribuição de tamanho de partícula**

A distribuição do tamanho de partícula da amostra original de couro curtido foi determinada por peneiramento em um conjunto de 11 peneiras de 8 polegadas, seguindo as aberturas mesh 4, 12, 14, 20, 30, 35, 50, 70, 100, 140, 200. Para tanto, 100 g de amostra foram transferidos para a primeira peneira (4 mesh) e o conjunto foi posicionado sobre uma mesa vibratória por 10 min. Após isso, a massa de amostra retida em cada peneira foi determinada com o auxílio de uma balança analítica.

#### **3.4.4 Preparo da solução extratora**

A solução extratora foi preparada através da dissolução de EDTA tetrassódico em água destilada. Para tanto, uma massa correspondente à concentração desejada foi pesada em uma balança analítica e transferida para um recipiente graduado. Após isso, foi feita a adição de água até cerca de 2/3 do volume do recipiente, para a dissolução do sal. O pH da solução foi ajustado a 5,0 através da adição de HCl ou NaOH, sendo este monitorado com o auxílio de um pHmetro. Após o pH atingir o valor desejado, foi feita a adição de água destilada até que o volume do frasco fosse

completado. A solução de EDTA foi armazenada em um tanque fechado de 50 L para a utilização durante os experimentos de extração em fluxo contínuo

### **3.4.5 Digestão assistida por micro-ondas das amostras de couro**

Para a decomposição das amostras de couro curtido, antes e após o processo de extração, cerca de 150 mg de amostra foram transferidos para o interior dos frascos de digestão, seguido pela adição de 6 mL de  $\text{HNO}_3$  14,4 mol  $\text{L}^{-1}$ . Os frascos foram posicionados no rotor e transferidos para a câmara de digestão, previamente preenchida com 130 mL de água deionizada e 5 mL de  $\text{HNO}_3$  14,4 mol  $\text{L}^{-1}$ , seguido pela pressurização da câmara com 40 bar de Ar. O programa de aquecimento utilizado foi 15 min de rampa até 250 °C, seguido por 15 min de aquecimento a 250 °C. Após o término da etapa de aquecimento, o sistema foi resfriado até a temperatura de 50 °C, seguido pela despressurização da câmara de digestão. Os digeridos obtidos foram transferidos para frascos graduados de polipropileno e aferidos a 50 mL, com água deionizada, para posterior etapa de determinação de Cr por espectrometria de emissão ótica com plasma induzido por micro-ondas (MIP-OES).

### **3.4.6 Determinação de cromo nos digeridos**

A quantificação de Cr, por MIP-OES, foi realizada nos comprimentos de onda de 357,868 e 425,433 nm. A vazão de nebulização foi de 0,95  $\text{L min}^{-1}$  e a integração do sinal foi feita durante 3 s (em triplicata), com correção de fundo automática. Os demais parâmetros operacionais foram otimizados automaticamente pelo software do equipamento.

### **3.4.7 Experimentos de extração em batelada**

Para a extração em batelada, 15,0 g de couro curtido seco (equivalentes a 36,1 g de couro úmido) foram adicionados à solução extratora, previamente estabilizada na temperatura de operação, o que correspondeu a uma razão sólido/líquido de 3% (massa:volume), considerando um volume total de 500 mL. Foram avaliadas proporções molares entre EDTA e Cr de 1, 2, 3 e 6, correspondente às concentrações de  $\text{Na}_4\text{-EDTA}$  de 5,7, 11,4, 17,0 e 22,8  $\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. O pH da solução extratora foi fixado em 5,0 e a temperatura de operação foi avaliada em 70, 75 e 80

°C. A agitação mecânica foi mantida em 400 rpm em todas as condições experimentais avaliadas.

O acompanhamento do progresso da extração foi realizado a partir da medida da concentração de Cr(III) na fase líquida. Para tanto, a cada 5 min, uma alíquota da solução extratora foi coletada, com o auxílio de uma pipeta, e transferida para a uma cubeta de vidro para determinação da concentração de Cr por espectrofotometria. Para tanto, foi utilizado o comprimento de onda de 545 nm, o qual corresponde ao pico de absorção do complexo formado.<sup>87,135</sup>

### **3.4.8 Experimentos de extração em fluxo contínuo**

#### *3.4.8.1 Calibração da bomba peristáltica*

Para a calibração da bomba de recirculação da solução extratora, foram avaliados cinco níveis de vazão, correspondendo às posições 10 a 50% do seletor de velocidade do equipamento. Para tanto, a bomba foi conectada ao sistema e mantida ligada durante 1 min, na velocidade avaliada, seguido pela medição da massa de água deslocada com o auxílio de um béquer de 1000 mL e uma balança (LC10, Marte, Brasil). Os experimentos foram realizados em triplicata.

#### *3.4.8.2 Verificação do desempenho da unidade dosadora de sólidos*

A verificação do desempenho da unidade dosadora de sólidos, para os *setpoints* de 5,0 e 10,0 g, foi feita através da medição da massa de sólidos descarregada ao longo de 20 dosagens. Os sólidos descarregados pela unidade foram coletados em um béquer de 250 mL e a massa correspondente foi medida com o auxílio de uma balança analítica.

#### *3.4.8.3 Medição dos perfis de temperatura*

Para os experimentos de caracterização térmica, o sistema foi preenchido com água e a vazão de recirculação da fase líquida foi avaliada em 250, 350, 500, 725 e 1000 mL min<sup>-1</sup>. As temperaturas na entrada e saída da fase líquida foram registradas ao longo do tempo, até a obtenção do estado estacionário, para as temperaturas médias de 70, 75 e 80 °C. O sensor de temperatura foi posicionado em um adaptador, confeccionado por impressão 3D (Figura 13), e introduzido no interior do sistema através da porta auxiliar de limpeza (Figura 10A-12). Para a obtenção do perfil

espacial de temperatura, após a estabilização das temperaturas de entrada e de saída da fase líquida, o sensor de temperatura foi movido em direção à entrada do sistema e a temperatura foi registrada em intervalos de 2,5 cm. Estes experimentos também foram realizados para as condições empregando US nas potências de 75, 150, 300 e 600 W, bem como na condição de potência simulada de 75, 150 e 300 W, mas somente para a temperatura média de 70 °C e 350 mL min<sup>-1</sup> de vazão de recirculação da fase líquida.

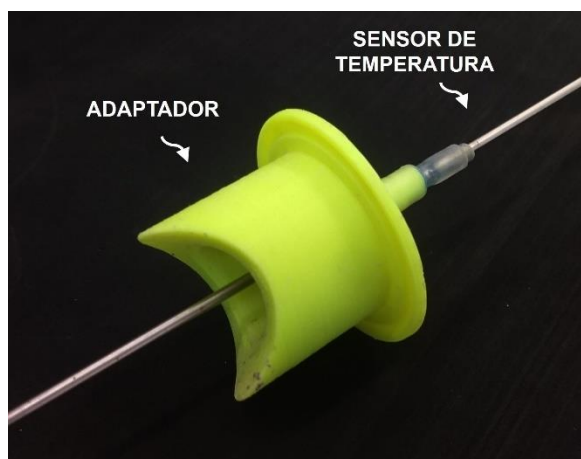


Figura 13. Adaptador utilizado para a introdução do sensor de temperatura no interior do sistema.

#### 3.4.8.4 Distribuição de tempos de residência

A determinação da DTR da fase sólida foi feita através da injeção de um pulso de uma porção de couro curtido tingido de vermelho (obtido através da mistura de 100 g do couro com 10 mL de solução do corante INS 129), seguida pela medição da dispersão deste no final do sistema. Para tanto, após a estabilização do sistema por um período equivalente a dois tempos de residência de operação, o sólido presente na unidade dosadora foi substituído pelo tingido de vermelho, o qual foi injetado apenas uma vez. Após isso, o sólido com coloração normal foi posicionado novamente na unidade dosadora de sólidos. Um adaptador, contendo uma seção de vidro transparente de 65 mm de comprimento, foi inserido no local do sistema onde o sólido provavelmente estaria posicionado após o tempo de residência teórico ter transcorrido, conforme pode ser observado na Figura 14. A movimentação do sólido tingido através do adaptador foi registrada a cada 5 s, por meio da captura de fotografias em alta resolução, para a quantificação da intensidade do pulso e

elaboração das curvas de DTR. Para estes experimentos, a fase líquida foi composta por água pura, a temperatura empregada foi de 25 °C, a razão sólido/líquido utilizada foi de 3% e a vazão de recirculação da fase líquida foi de 350 mL min<sup>-1</sup>. Os experimentos foram realizados para os tempos de residência de 30, 60, 90 e 120 min.

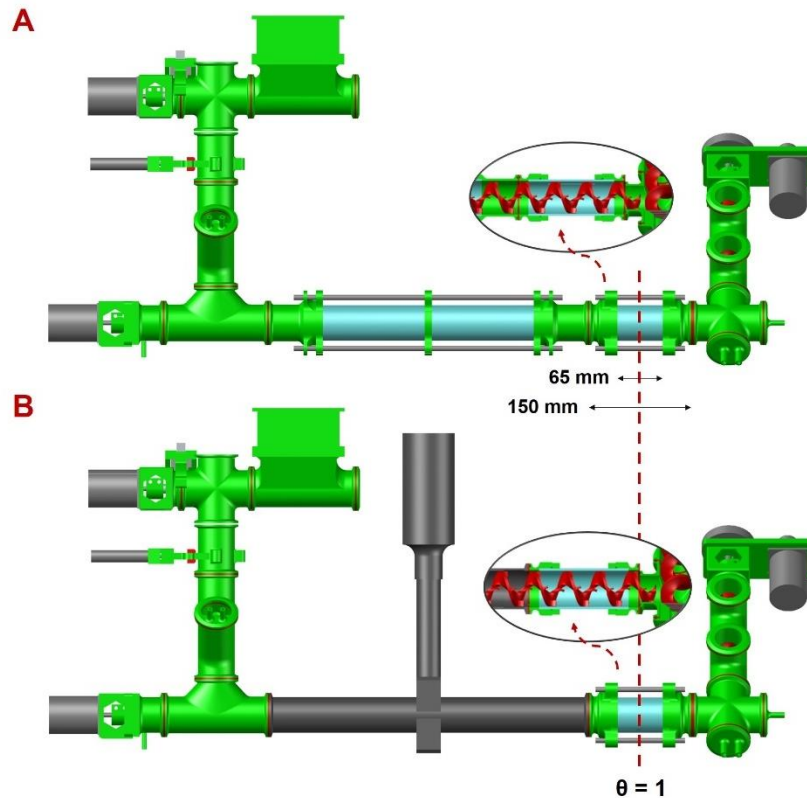


Figura 14. Adaptação realizada para a determinação da distribuição de tempos de residência utilizando o A) tubo de vidro e B) aplicador de ultrassom. A linha tracejada corresponde à posição provável do sólido após o tempo de residência teórico ter transcorrido ( $\theta = 1$ ).

As imagens capturadas após a injeção do pulso, correspondentes aos momentos em que a rosca transportadora completou uma volta, foram utilizadas a fim de compor uma imagem única para o posterior processamento através do software ImageJ (U. S. National Institutes of Health, Maryland, USA). A imagem composta foi convertida para o sistema de cores de matiz, saturação e brilho (HSB) e uma região de interesse (ROI) foi marcada manualmente, no canal de saturação, envolvendo a região contida no interior de um passo da rosca transportadora. O valor de densidade integrada do ROI foi medido para a elaboração das curvas de DTR.<sup>136</sup> Adicionalmente, os valores medidos foram subtraídos daquele medido no início da operação, quando

nenhuma partícula vermelha estava presente, servindo como um valor de referência para a concentração de partículas.

Para a determinação da DTR da fase líquida, cerca de 5 mL de um corante vermelho foram injetados no sistema, através da janela de inspeção (Figura 10A-6), e a dispersão do pulso, após a passagem pelo sistema, foi registrada através do adaptador acoplado ao sistema. O intervalo de captura das fotografias foi reduzido para 1 s, e todas as imagens capturadas foram utilizadas no processamento para a quantificação. É importante ressaltar que este experimento foi realizado na ausência da fase sólida, visto que esta adsorveria o corante utilizado.<sup>137,138</sup> Além disso, a fase líquida foi descarregada inteiramente através da saída de líquido da segunda cruzeta da seção de descarga de sólidos (Figura 10A-11), para não misturar a fase líquida durante a operação, que levaria a distorção do pulso de corante injetado no sistema. Portanto, a recirculação contínua da fase líquida não estava presente neste experimento.

As curvas de distribuição de tempos de residência ( $E(t)$ ) e a função de distribuição cumulativa ( $F(t)$ ) foram elaboradas através as Equações 4 e 5, respectivamente. O tempo médio de residência ( $\tau_m$ ) e a variância ( $\sigma^2$ ), foram calculados com as Equações 6 e 7.<sup>62</sup>

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t)dt} \quad (4)$$

$$F(t) = \int_0^t E(t)dt \quad (5)$$

$$\tau_m = \int_0^{\infty} tE(t)dt \quad (6)$$

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - \tau_m)^2 E(t)dt \quad (7)$$

Em que “ $C(t)$ ” é a concentração ou intensidade do traçador no tempo “ $t$ ”. Para facilitar a comparação entre condições que utilizavam tempos de residência distintos, foi mais conveniente utilizar o tempo adimensional, ou normalizado. Assim, o tempo “ $t$ ” foi alterado pelo tempo adimensional “ $\theta$ ”, apresentado na Equação 8.

$$\theta = \frac{t}{\tau} \quad (8)$$

O número de Bodenstein foi estimado através da correlação apresentada na Equação 9.<sup>58</sup>

$$Bo = \frac{8}{\sqrt{8\sigma_{\theta}^2 + 1} - 1} \quad (9)$$

Em que " $\sigma_{\theta}^2$ " é a variância adimensional. O número equivalente de tanques em série "N" foi calculado através da Equação 10.<sup>62</sup>

$$N = \frac{1}{\sigma_{\theta}^2} \quad (10)$$

#### 3.4.8.5 Comportamento dinâmico do sistema

Os experimentos para a avaliação do comportamento dinâmico do sistema foram feitos com o sistema preenchido somente com a fase líquida (solução extratora). A introdução dos sólidos no sistema foi iniciada somente após a estabilização das temperaturas de entrada e saída da fase líquida. O acompanhamento do progresso da extração foi realizado pela medição da concentração de Cr na solução extratora. Para tanto, alíquotas da fase líquida foram coletadas na saída de líquido do sistema (Figura 10A-10) e transferidas para uma cubeta de vidro para quantificação de Cr por espectrofotometria em 545 nm.<sup>135</sup> Após o sistema ter atingido o estado estacionário, identificado através da estabilização da concentração de Cr na solução extratora, uma amostra de cerca de 20 g do sólido descarregado do sistema foi coletada e submetida ao processo de lavagem com 200 mL de água destilada a 70 °C, durante 5 min por 5 ciclos, sob agitação mecânica a 400 rpm. Ao final do processo, a amostra foi submetida à secagem para posterior determinação de Cr residual. Quando a energia do US foi avaliada, o gerador foi acionado durante a estabilização da temperatura do sistema. A frequência inicial foi definida em 20,9 kHz e a faixa de varredura de frequências foi de 1 kHz. A amplitude do US, bem como a frequência foi automaticamente ajustada pelo software do gerador para manter constante a potência dissipada. As condições operacionais utilizadas para os experimentos realizados em fluxo contínuo estão apresentadas na Tabela 2, ao passo que as temperaturas de entrada do líquido no sistema estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 2. Condições operacionais utilizadas para os tempos de residência do sólido no interior do sistema. A vazão da bomba de recirculação foi fixada em 350 mL min<sup>-1</sup>. A concentração EDTA na solução extratora, para todas as condições avaliadas, foi de 14,3 g L<sup>-1</sup>.

Tempo de residência, min	Velocidade da rosca transportadora, rpm	Intervalo entre dosagens, min	Vazão de sólidos secos, g min <sup>-1</sup>	Vazão de sólidos úmidos, g min <sup>-1</sup>	Vazão da solução extratora, mL min <sup>-1</sup>
30	0,473	2,11	1,05	2,52	41,7
60	0,237	4,22	0,525	1,26	20,8
90	0,158	6,34	0,350	0,841	13,9
120	0,118	8,45	0,263	0,632	10,4

Tabela 3. Temperaturas de entrada do líquido no sistema empregadas nas diferentes condições experimentais empregadas. A condição “sem US” se refere àquela não foi utilizado US nem aquecimento simulado. Já as condições 75, 150 e 300 W, se referem às potências de US ou aquecimento simulado.

Temperatura média de operação, °C	Temperatura de entrada do líquido, °C			
	Sem US	75 W	150 W	300 W
70	73,0	72,5		69,0
75	78,5	-	-	-
80	83,0	-	-	-

#### 3.4.8.6 Avaliação da razão sólido/líquido

A razão sólido/líquido foi avaliada em 3, 4, 5 e 6% (massa:volume), considerando apenas o volume de líquido contido na unidade de extração (1.050 mL). O tempo de residência do sólido foi fixado em 60 min, a vazão da bomba de recirculação foi de 350 mL min<sup>-1</sup> e a temperatura de 70 °C. A concentração de EDTA na solução extratora foi ajustada para que a razão molar, entre EDTA e Cr, fosse igual a três em todas as condições avaliadas. As condições operacionais utilizadas para a avaliação do efeito da razão sólido/líquido no processo de extração estão mostradas na Tabela 4.



Tabela 4. Condições experimentais utilizadas durante a avaliação do efeito da razão sólido/líquido.

Razão sólido/líquido, %	Setpoint unidade dosadora de sólidos, g	Vazão de sólidos úmidos, g min <sup>-1</sup>	Vazão de sólidos secos, g min <sup>-1</sup>	Concentração de sólidos secos, g L <sup>-1</sup>	Concentração de Na <sub>4</sub> -EDTA, g L <sup>-1</sup>
3	5,3	1,26	0,525	27,3	14,3
4	7,1	1,66	0,693	36,8	19,1
5	8,9	2,10	0,875	46,4	23,9
6	10,6	2,52	1,05	56,2	28,6

#### 3.4.8.7 Determinação do perfil de Cr na fase sólida

Após a obtenção do estado estacionário, o sistema de controle eletrônico de movimentação do sistema foi desativado, as bombas foram desligadas e a solução extratora foi completamente drenada do sistema. Após esta etapa, a rosca transportadora foi cuidadosamente removida e o sólido, contido em cada seção desta, foi coletado e seco a 105 °C por 24 h (sem a etapa de lavagem). Posteriormente, foi feita a decomposição deste sólido por digestão por MAD para a subsequente quantificação de Cr por MIP-OES. Este experimento foi realizado nas condições de 150 W de US, 150 W de potência simulada e para a condição sem US, na temperatura de 70 °C e 60 min de tempo de residência.

#### 3.4.8.8 Caracterização do sólido por microscopia eletrônica de varredura

As amostras de couro antes do processamento e a obtida na condição otimizada de extração ( $\tau = 60$  min, 70 °C, 150 W US), foram secas por 2 h a 60 °C em estufa (400/2ND, Nova Ética, Brasil) para retirada de água antes da análise por MEV. Para a imagem da amostra, uma fenda de 30  $\mu$ m foi usada e a tensão de operação foi ajustada em 1 kV. Para a aquisição dos dados por espectroscopia por energia dispersiva (EDS), a tensão operacional foi alterada para 20 kV.

#### 3.4.8.9 Medição da pressão acústica

As medidas de pressão acústica, ao longo do sistema, foram feitas para as potências de 75, 150 e 300 W de US. Para tanto, o aplicador de US foi desacoplado do sistema, visto que não seria possível alcançar todas as regiões internas devido ao comprimento limitado do hidrofone (27 cm). As medidas de pressão acústica foram realizadas com o sistema preenchido com solução de Na<sub>4</sub>-EDTA 14,3 g L<sup>-1</sup>, à

temperatura ambiente. Para tanto, o hidrofone foi posicionado no interior do tubo do aplicador, o gerador foi acionado e o valor da pressão acústica, no centro do tubo, foi registrado para cada posição avaliada.

#### 3.4.8.10 Medição de potência elétrica

A potência elétrica consumida pelo sistema, nas diversas condições experimentais avaliadas, foi medida com o auxílio de um alicate wattímetro, o qual fornecia os valores de potência ativa e fator de potência. A potência aparente foi calculada a partir da Equação (11) e a potência reativa da Equação (12).

$$P_{\text{Aparente}} = \frac{P_{\text{Ativa}}}{FP} \quad (11)$$

$$P_{\text{Reativa}} = \sqrt{P_{\text{Aparente}}^2 - P_{\text{Ativa}}^2} \quad (12)$$

Em que, “FP” é o fator de potência e “ $P_{\text{Aparente}}$ ”, “ $P_{\text{Ativa}}$ ” e “ $P_{\text{Reativa}}$ ” correspondem às potências aparente [VA], ativa [W] e reativa [VAr], respectivamente.

#### 3.4.8.11 Balanço de massa

O balanço de massa experimental foi realizado para a condição de 60 min de tempo de residência, 70 °C e 3% de razão sólido/líquido, na ausência de US. Para tanto, após o sistema ter atingido o estado estacionário, o sólido descarregado do sistema, durante um período de 127 min, foi coletado, homogeneizado e seco em estufa (105 °C por 24 h, sem a etapa de lavagem) para a determinação da umidade e posterior determinação do teor de Cr presente. O volume total de solução extratora coletado neste período, foi medido com o auxílio de uma proveta graduada de 2 L e a concentração de Cr presente foi determinada por espectrofotometria. A massa de sólidos injetada no sistema foi obtida através do sistema de controle da unidade dosadora de sólidos e o volume de solução extratora a partir da vazão utilizada na bomba peristáltica de alimentação.

Um fluxograma contendo as etapas experimentais realizadas durante o desenvolvimento do trabalho pode ser visto na Figura 15.

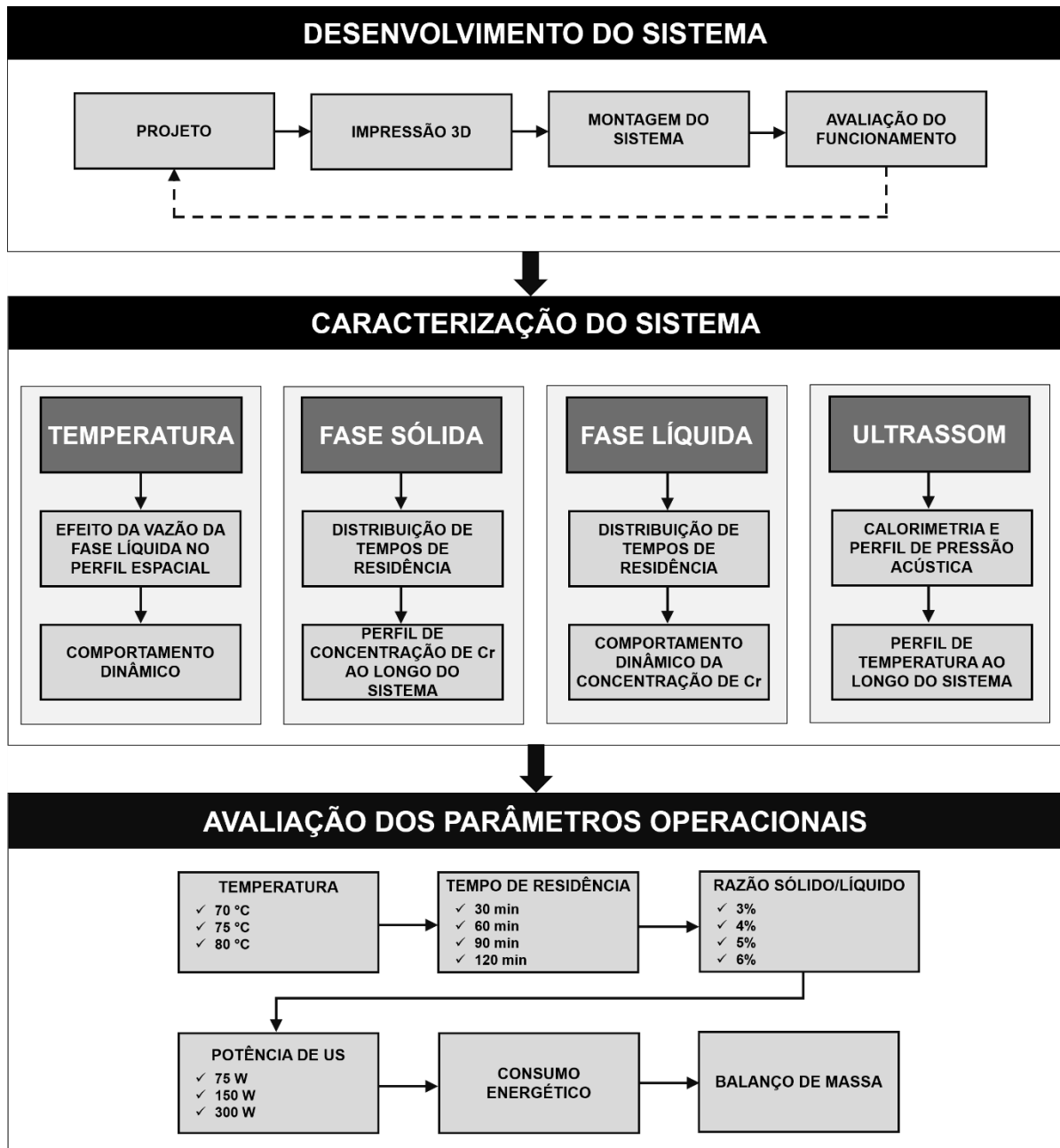


Figura 15. Fluxograma das etapas experimentais realizadas neste trabalho.



## 4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA

Inicialmente, a amostra de resíduos de couro curtido foi caracterizada com relação ao teor de Cr, teor de umidade e tamanho de partícula. O teor de Cr obtido foi de  $2,58 \pm 0,05\%$ , em base seca. O teor de umidade presente na amostra foi 58,4%, oriunda da água adicionada ao couro durante o processo de rebaixamento. O diâmetro médio mássico das partículas foi de 1,16 mm, ao passo que o diâmetro de Sauter, 0,862 mm. O aspecto visual da amostra e a distribuição de tamanho de partículas obtidos estão apresentados na Figura 16.

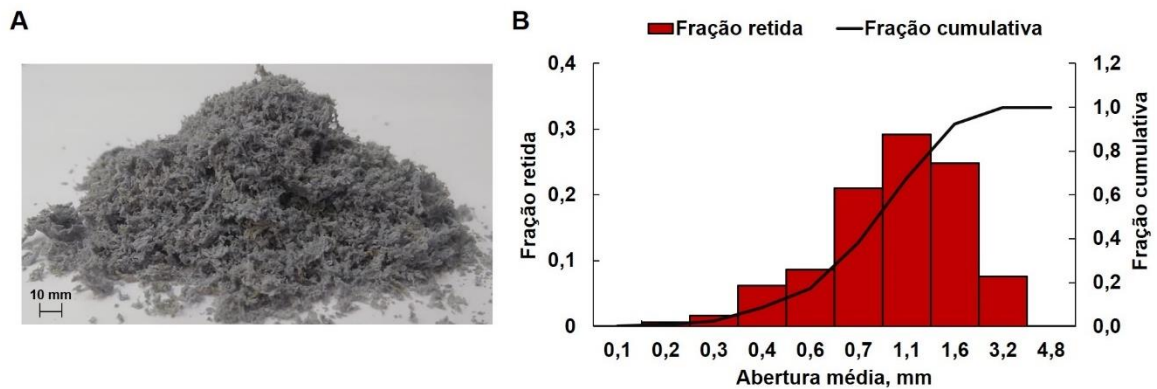


Figura 16. A) Aspecto visual da amostra de resíduo de couro curtido e B) distribuição de tamanho de partículas obtido por peneiramento.

É importante destacar que todos os experimentos realizados no trabalho empregaram a mesma amostra de resíduo de couro curtido. Neste sentido, a aplicabilidade do método proposto limita-se a este resíduo considerando a sua distribuição de tamanho de partícula, teor de Cr e umidade. Não é possível inferir se resultados semelhantes seriam obtidos se outros tipos de amostra fossem processados, principalmente se possuírem diferentes tamanhos de partículas ou outros contaminantes, como tintas, óleos, graxas e corantes que são usualmente empregados durante o processamento do couro. Portanto, é essencial que antes do processamento do material, sejam realizados experimentos de caracterização da amostra para a determinação do teor de Cr e umidade, visando o ajuste da concentração da solução extratora e quantidade de sólido introduzida no sistema.

## 4.2 EXTRAÇÃO EM BATELADA

Os experimentos de extração em batelada foram realizados para a identificação do comportamento cinético do processo, auxiliando na seleção das condições experimentais para posterior operação em fluxo contínuo. Para tanto, foi desenvolvido um sistema de extração em batelada que mantém o nível da fase líquida constante ao longo da extração (Figura 9), mesmo frente às taxas de evaporação relativamente elevadas da fase líquida (cerca de  $1 \text{ mL min}^{-1}$ , a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Assim, foi possível realizar uma comparação direta entre as condições experimentais através da concentração de Cr na solução extratora, mesmo quando temperaturas distintas foram empregadas. Além disso, as eficiências de extração, obtidas em batelada, indicaram os valores limites que poderiam ser atingidos no sistema em fluxo contínuo, devido a ocorrência do mesmo mecanismo de extração. Os resultados obtidos para o comportamento cinético da extração estão apresentados na Figura 17.

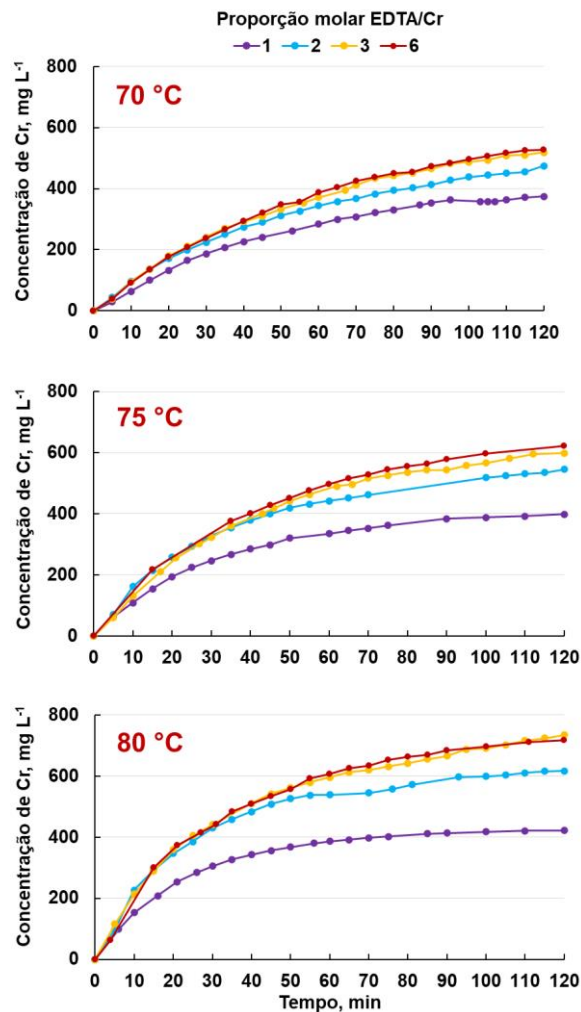


Figura 17. Resultados obtidos para a extração de Cr em batelada nas temperaturas de 70, 75 e 80 °C, empregando as proporções molares entre EDTA e Cr de 1, 2, 3 e 6.

É possível observar que, no início da extração, a taxa de aumento da concentração de Cr em solução foi elevada. Porém, à medida que a extração progrediu e concentração de Cr na fração sólida foi reduzida, a taxa de aumento de concentração tornou-se menos intensa e se aproximou da estabilidade. O aumento da temperatura gerou maiores concentrações de Cr em solução e, portanto, maiores eficiências de extração. Por exemplo, quando a temperatura aumentou de 70 para 75 °C, para a proporção molar entre EDTA e Cr de três, a concentração de Cr na solução extratora aumentou de  $518 \pm 10 \text{ mg L}^{-1}$  para  $600 \pm 9 \text{ mg L}^{-1}$ , após 120 min de extração (cabe destacar que se a eficiência fosse 100%, a concentração de Cr na solução extratora seria de  $777 \text{ mg L}^{-1}$ ). Já para a temperatura de 80 °C, a concentração de Cr obtida foi de  $735 \pm 11 \text{ mg L}^{-1}$ , correspondendo a uma eficiência de extração de  $94,5 \pm 1,5\%$ . É possível observar que um aumento de 10 °C na temperatura de operação fez

com que a concentração de Cr em solução aumentasse 41,8%. Estes resultados demonstram uma significativa influência da temperatura sobre a eficiência do processo de extração, possivelmente pelo fato do mecanismo da extração ser baseado na reação de complexação entre EDTA e Cr(III), cuja velocidade é dependente da temperatura.

Para a proporção molar entre EDTA e Cr superior a três, não foi observado um aumento significativo na concentração de Cr para as três temperaturas avaliadas (teste *t-student*, nível de confiança de 95%). Este resultado está de acordo com os resultados encontrados por Popiolski *et al.*<sup>10</sup> O uso do EDTA em excesso pode ter auxiliado a manter o pH do meio mais elevado e próximo ao valor inicial, visto que este composto pode ter atuado como um tamponante, e, portanto, mantendo a velocidade da reação de complexação mais elevada.<sup>139,140</sup> Desta forma, a proporção molar de três foi selecionada para os experimentos posteriores de extração em fluxo contínuo.

## 4.3 EXTRAÇÃO EM FLUXO CONTÍNUO

### 4.3.1 Desenvolvimento e construção do sistema

Após os experimentos de extração em batelada, foi iniciado o desenvolvimento do sistema de extração em fluxo contínuo, a fim de aumentar a escala do processo. Conforme mencionado anteriormente, os processos em fluxo contínuo são mais adequados para aplicação industrial pela maior produtividade em comparação processos descontínuos em batelada.<sup>11</sup>

Para a confecção das principais partes do sistema de extração, a técnica de impressão 3D foi utilizada. Esta técnica permitiu a confecção de forma conveniente, rápida e fácil dos diversos protótipos avaliados ao longo do desenvolvimento do trabalho. Cabe destacar que a confecção de algumas partes do sistema, como as roscas transportadoras, por técnicas convencionais de manufatura, seria bastante morosa e apresentaria maiores custos operacionais devido à complexidade da geometria.

Todos os componentes do sistema foram projetados com base em uma seção circular de 53 mm de diâmetro externo, contendo conexões do tipo *tri-clamp* nas suas extremidades. Este tipo de conexão é um dos tipos mais comuns utilizados industrialmente, pois é fácil de desmontar (dispensa ferramentas), limpar, além de



permitir uma rápida reconfiguração do sistema.<sup>141</sup> Esta conexão é composta por uma junta de vedação, geralmente composta por um elastômero ou silicone, comprimida entre duas flanges com o auxílio de uma braçadeira, como pode ser visto na Figura 18. Deste modo, a conexão entre dois tubos, por exemplo, é feita sem alterar o diâmetro interno da seção, sem roscas ou cavidades que possam aprisionar resíduos.<sup>141</sup> Além do mais, a natureza desta conexão permite o giro de 360° em torno da conexão, adicionando versatilidade ao sistema.

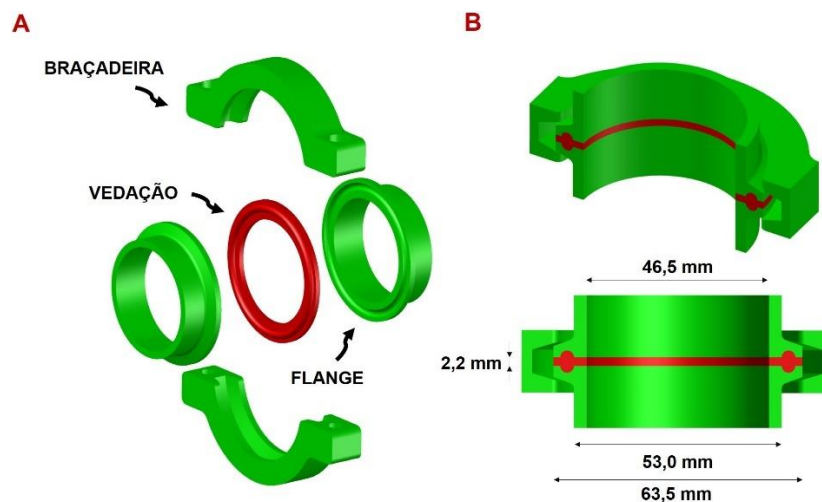


Figura 18. Vista A) explodida e B) frontal da conexão do tipo *tri-clamp* utilizada no sistema de extração em fluxo contínuo.

Desta forma, o sistema foi projetado a partir da sua divisão em vários segmentos intercambiáveis, conectados com conexões *tri-clamp*. Assim, durante a avaliação e desenvolvimento do sistema, foi possível avaliar diversas configurações de montagem sem a necessidade de imprimir novas peças. Se um segmento eventualmente apresentasse falha, necessitasse de limpeza ou manutenção, poderia ser facilmente desmontado e substituído, visto que todas as conexões são padronizadas.

Para o melhor entendimento do sistema proposto, este será dividido em três unidades: unidade dosadora de sólidos, unidade de extração e unidade de controle de temperatura. Adicionalmente, para simplificar a explicação, as partículas sólidas, compostas pelo resíduo de couro curtido, serão denominadas de “sólidos” ou “fase sólida”, enquanto a solução extratora de “líquido” ou “fase líquida”.

#### 4.3.1.1 Seleção dos materiais de impressão

Após o término do projeto inicial do sistema, foram realizados experimentos para selecionar o melhor material para a impressão das peças com a técnica 3D (ABS, PLA ou PETT). A fim de verificar a resistência química dos materiais empregados para a impressão, cubos de 20 x 20 mm foram impressos e expostos à solução de extratora, otimizada nos experimentos de extração em batelada ( $\text{Na}_4\text{-EDTA}$  17,0 g L<sup>-1</sup>, pH = 5,0), por 24 h a 80 °C. Após a exposição das peças, foram observadas deformações mecânicas e alterações nas dimensões físicas da peça impressa em PLA, mostrando que este material não era adequado para a confecção do sistema. Por outro lado, não foram observados danos nos cubos impressos em ABS e PETT, indicando que esses materiais suportariam as condições operacionais a que seriam submetidos durante o processo de extração. Além de apresentarem uma elevada resistência química e mecânica, as peças impressas em PETT são translúcidas, o que possibilita a visualização do nível do líquido e da movimentação do sólido através das paredes do sistema. Entretanto, o processo de impressão das peças em PETT, principalmente as de geometria complexa, foi mais susceptível a erros de impressão, além de apresentar um custo significativamente superior ao ABS. Nesse sentido, o ABS foi utilizado para imprimir as peças com geometrias mais complexas, como a rosca transportadora, os componentes que não trariam vantagens em serem translúcidos e para a impressão dos protótipos desenvolvidos durante o trabalho. Na Figura 19, pode ser observado o processo de impressão 3D de alguns componentes do sistema.

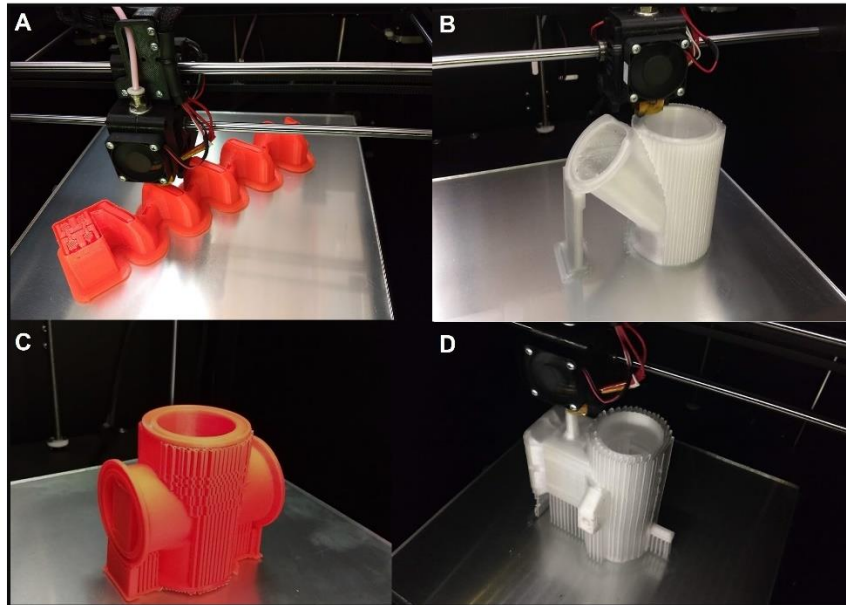


Figura 19. Processo de impressão 3D da A) rosca transportadora da unidade dosadora de sólidos (ABS), B) segmento tipo “T” com porta central a 45° (PETT), C) cruzeta (ABS) e D) segmento tipo “T” com portal central retangular (PETT).

#### 4.3.1.2 Unidade dosadora de sólidos

Para realizar o processo de extração sólido-líquido em fluxo contínuo, foi necessário introduzir e remover os sólidos e líquidos do sistema com vazão equivalente e constante ao longo do tempo. Para a fase líquida, uma bomba peristáltica foi utilizada, sendo que esta foi capaz de manter a vazão do líquido constante por um longo período. Para inserir os sólidos no sistema a uma vazão constante, foi inicialmente desenvolvida uma válvula rotativa de 50 mm de diâmetro, confeccionada por impressão 3D (Figura 20).

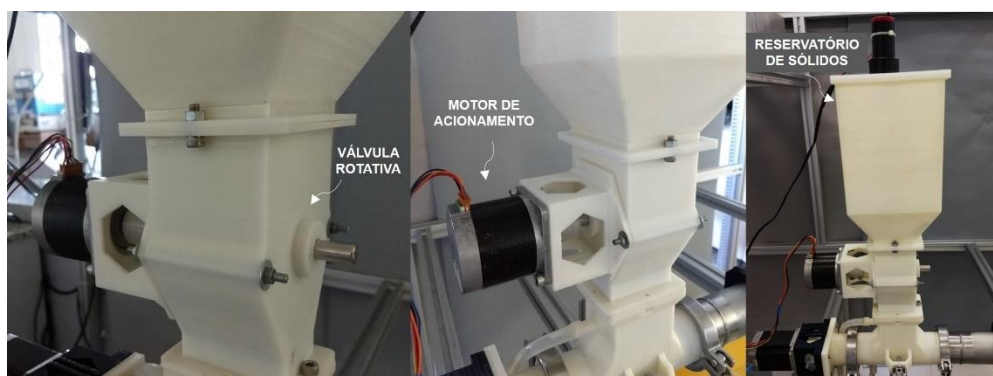


Figura 20. Válvula rotativa avaliada para a introdução de sólidos no sistema.

Esta válvula proporcionou a introdução dos sólidos para o interior do sistema através da movimentação de um rotor interno. Neste sentido, as seis câmaras do rotor foram preenchidas com as partículas sólidas e, após a rotação de 180°, as partículas foram descarregadas para o interior do sistema de extração. Com este sistema, a vazão dos sólidos foi definida em base volumétrica, sendo esta dependente da densidade aparente e compactação do material.

Após alguns experimentos realizados com este protótipo, foi possível observar uma dosagem irregular das partículas sólidas, o que comprometeu a estabilidade da operação do sistema. Além disso, foi observado que as partículas de menor diâmetro, devido à vibração do sistema durante a sua movimentação, foram direcionadas para o fundo do reservatório de sólidos, ao passo que as partículas de maior diâmetro ficavam presentes na parte superior, ocorrendo uma segregação das partículas em função do diâmetro destas. Com base nisso, este protótipo foi considerado inadequado para a operação contínua do sistema.

Como uma segunda estratégia de manter a vazão do sólido constante, foi avaliado o uso de um sistema de alimentação capaz de estabelecer uma vazão mássica de sólidos constante, e não volumétrica como a obtida com a válvula rotativa. Esta avaliação se justifica, pois, a vazão da solução extratora e os demais parâmetros operacionais foram baseados na massa de couro (ou de Cr) introduzida no sistema. Desta forma, o segundo protótipo desenvolvido foi uma unidade dosadora de sólidos contendo um sensor de massa integrado, possibilitando assim a medida e o controle da massa de sólidos introduzidas no sistema ao longo do tempo.

Para tanto, a rosca transportadora foi posicionada no interior do reservatório de sólidos e o seu movimento descarregou os sólidos, de forma controlada, para o interior do sistema de extração. Uma das braçadeiras da conexão *tri-clamp* desta unidade foi projetada para ser parafusada em uma célula de carga (sensor de massa), dispositivo que converte as variações de força aplicada (correspondente às variações de massa do objeto) em um sinal elétrico mensurável.<sup>142</sup> Desse modo, as variações na massa total da unidade, causadas pela partículas sólidas descarregadas, foram medidas e utilizadas para regular a velocidade de rotação da rosca transportadora. Os detalhes da unidade dosadora de sólidos podem ser observados na Figura 21A.

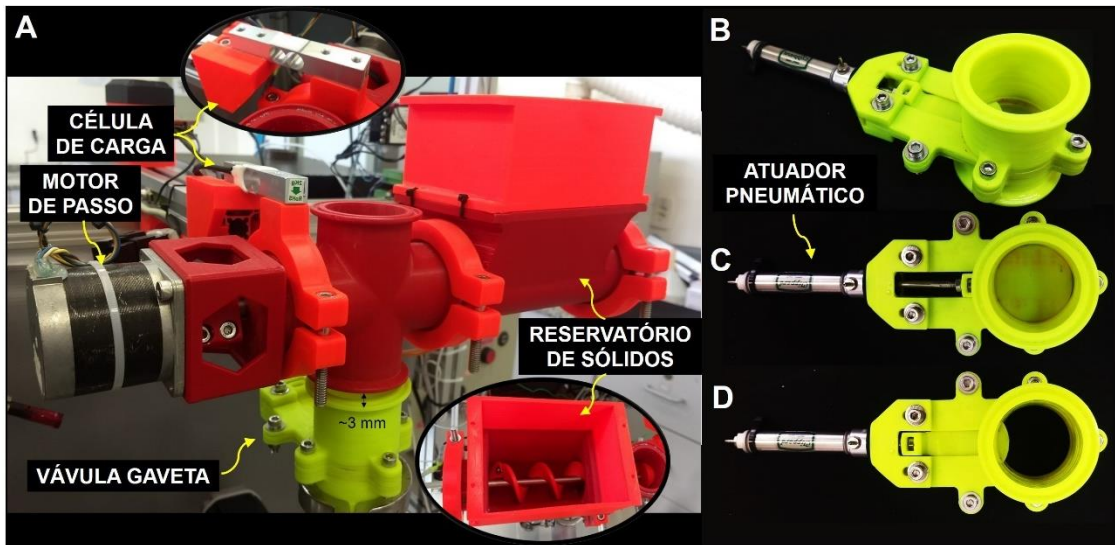


Figura 21. A) Dosador mássico de sólidos, B) válvula gaveta utilizada para bloquear a passagem de vapor para a unidade dosadora de sólidos, C) vista da válvula fechada e D) aberta.

Durante a operação do protótipo desenvolvido, foi observada a condensação de vapor d'água sobre a superfície da unidade, oriunda da evaporação da solução extratora, que acabava por introduzir erros no processo de dosagem. Nesse sentido, uma válvula gaveta foi desenvolvida e acoplada ao sistema para bloquear a passagem de vapor durante os momentos em que a unidade não estava operando (Figura 21B). Um atuador pneumático de  $\frac{1}{2}$ " foi utilizado para a movimentação da válvula. A válvula gaveta foi fixada na parte inferior do sistema e um pequeno espaço livre foi deixado entre a unidade dosadora e a válvula, a fim de evitar o contato entre estas, eliminando erros de medida. Cabe destacar que, tanto a unidade dosadora de sólidos, quanto a válvula gaveta, foram impressas em ABS.

#### 4.3.1.2.1 Verificação do desempenho da unidade dosadora de sólidos

A fim de verificar a precisão e a exatidão da unidade de dosadora de sólidos desenvolvida neste trabalho, foi feita a medida da massa dosada em 20 replicatas para os *setpoints* de 5,0 e 10,0 g de sólido. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 22.

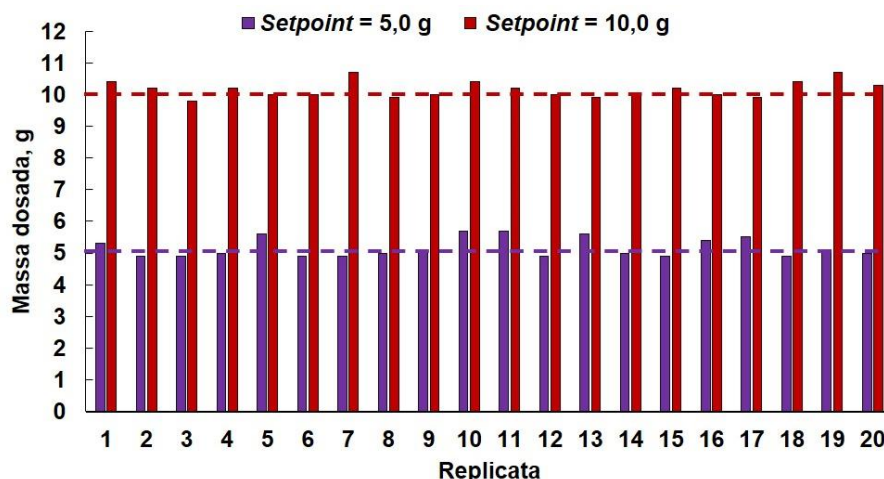


Figura 22. Resultados obtidos para a verificação precisão e exatidão da unidade dosadora de sólidos ( $n = 20$ ). As linhas tracejadas correspondem aos *setpoints* empregados em cada condição.

Os resultados obtidos mostram que para o *setpoint* de 5,0 g, a média obtida para a massa de sólido foi de  $5,16 \pm 0,30$  g, enquanto para o uso do *setpoint* de 10,0 g, o valor obtido para a média foi de  $10,2 \pm 0,2$  g. Deste modo, é possível observar que a unidade dosadora, construída com peças impressas em 3D, sensores e controlados eletrônicos de baixo custo, apresentou precisão e exatidão adequadas para a sua aplicação, garantindo a operação estável do sistema durante o processo de extração.

#### 4.3.1.3 Unidade de extração

De acordo com o protótipo do sistema, é na unidade de extração que ocorre o contato das partículas sólidas com a solução extratora, transporte destas ao longo do sistema, e a separação/descarga das partículas após o tempo de residência destas no interior do sistema. Visando o melhor entendimento da unidade de extração, esta será dividida em três seções: entrada, transporte e descarga, as quais serão detalhadas a seguir.

##### 4.3.1.3.1 Seção de entrada

Esta seção foi desenvolvida para permitir a introdução das fases líquida e sólida para o interior do sistema. Para tanto, foi utilizada uma combinação de dois segmentos tipo “T”. A fase sólida, proveniente da unidade dosadora de sólidos, foi introduzida



através da porta superior do primeiro segmento, enquanto a fase líquida, oriunda da unidade de controle de temperatura, foi introduzida através da porta presente na derivação lateral deste segmento, auxiliando na introdução dos sólidos para o interior do sistema. Em uma das portas do segundo segmento “T”, posicionado horizontalmente, foi conectado o suporte do motor de acionamento da rosca transportadora e na porta oposta, a seção reta contendo o tubo de vidro ou o aplicador de ultrassom. Ambos os conectores tipo “T” foram impressos em PETT translúcido de forma a permitir a visualização no nível do líquido durante a operação. Os detalhes dessa seção podem ser vistos na Figura 23.

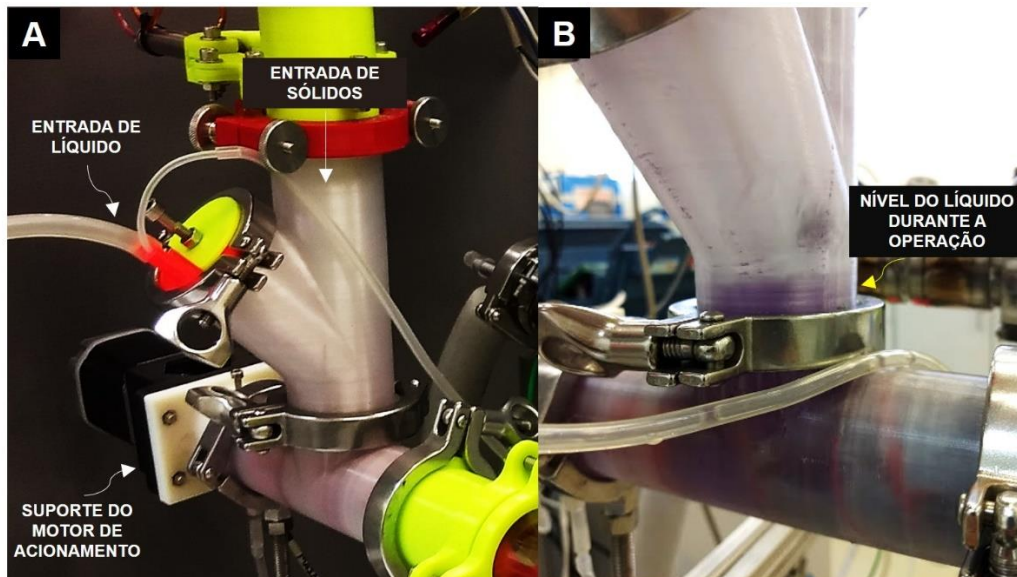


Figura 23. A) Detalhes da seção de entrada e B) aspecto visual durante a operação do sistema.

#### 4.3.1.3.2 Seção de transporte

Esta seção foi desenvolvida a fim de transportar os sólidos em direção à seção de descarga do sistema à medida que a extração ocorre. Para tanto, uma seção reta, contendo um tubo de vidro transparente com adaptadores com conexões *tri-clamp* nas extremidades (impressos em 3D), foi utilizada para permitir a visualização do comportamento e movimentação das fases durante os experimentos de otimização e caracterização do sistema. Nos experimentos em que a energia do US foi empregada, esta seção foi substituída pelo aplicador de US, cujas dimensões físicas são equivalentes, permitindo a comparação dos dados obtidos em ambos os sistemas. Na

Figura 24, pode ser visto o aspecto visual da seção contendo o tubo de vidro durante a operação.

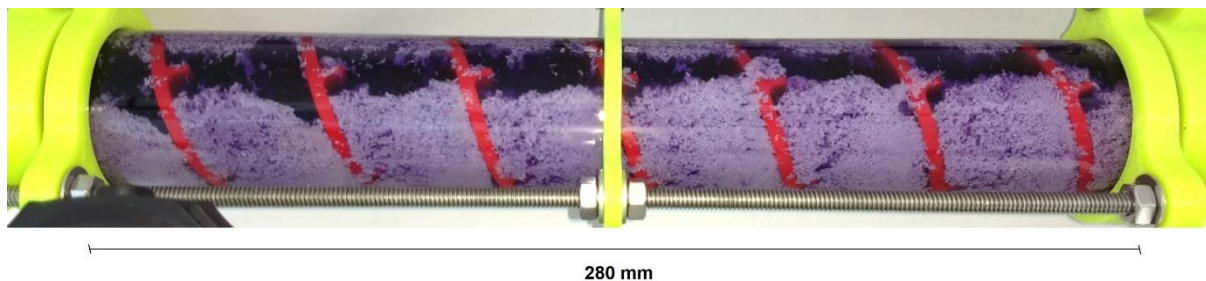


Figura 24. Aspecto visual durante o processo de extração observado através da seção do tubo de vidro. Condições operacionais: 70 °C e 60 min de tempo de residência do sólido. A coloração roxa da fase líquida deve-se ao complexo formado pela reação do Cr(III) com EDTA.

Para realizar o transporte da fase sólida ao longo do sistema, uma rosca transportadora helicoidal sem eixo foi desenvolvida e confeccionada por impressão 3D. Este tipo de rosca transportadora mostrou-se adequado à aplicação, pois foi capaz de flexionar e torcer durante a movimentação, minimizando o risco de travamentos causados pela deposição das partículas sólidas na região contida entre a rosca e as paredes do sistema. As dimensões selecionadas para o projeto fizeram com que a cada rotação completa da rosca transportadora, as partículas sólidas fossem movidas para frente por uma distância equivalente ao passo da rosca (44 mm). Deste modo, o tempo de residência do sólido no interior do sistema foi definido pela velocidade de rotação da rosca transportadora, conforme apresentado anteriormente na Equação 3.

A primeira rosca confeccionada foi uma rosca transportadora lisa, que pode ser vista na Figura 25A. Após a realização dos primeiros experimentos com este protótipo de rosca, foi observado um baixo nível de mistura das partículas sólidas durante o transporte pelo sistema, o que possivelmente levaria a redução da eficiência do processo de extração. A fim de promover um maior contato das partículas depositadas junto às paredes do sistema com a solução extratora, pás misturadoras foram adicionadas à rosca transportadora, como é possível observar na Figura 25B.



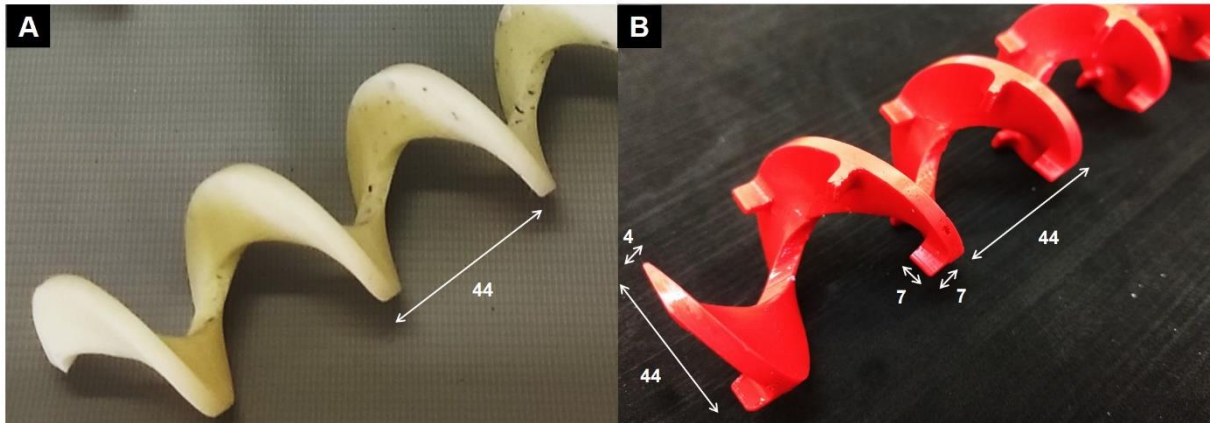


Figura 25. A) Rosca transportadora lisa e B) rosca transportadora com pás misturadoras desenvolvidas para a movimentação da fase sólida ao longo do sistema. As dimensões estão apresentadas em milímetros.

O acionamento da rosca transportadora foi feito através de um motor de passo, que possibilitou o controle preciso da movimentação desta. O motor foi conectado à rosca transportadora através de um eixo metálico de  $\frac{1}{2}$ " de diâmetro. Como o eixo atravessava as paredes do sistema, foi necessário desenvolver um sistema que permitisse a movimentação deste, mas impedisse o vazamento da fase líquida. Para tanto, uma bucha de PTFE foi utilizada. Este material foi selecionado pois apresenta um baixo coeficiente de atrito e uma resistência mecânica apropriada para esta aplicação.<sup>143</sup> Apesar do diâmetro do furo da bucha ser equivalente ao do eixo transpassante, foi observado o vazamento de uma pequena quantidade de líquido através da folga existente entre o eixo e a bucha. É importante destacar que não foi possível reduzir o diâmetro da furação da bucha e assim, restringir o vazamento da fase líquida, pois o atrito com o eixo seria excessivo e seria necessário um torque maior do que o motor é capaz de fornecer, impedindo o correto funcionamento do sistema. Desta forma, uma canaleta foi projetada e posicionada em uma região próxima à bucha (Figura 26) para conter e direcionar o líquido, que eventualmente vazasse através da bucha, de volta para o sistema através do uso da bomba peristáltica, impedindo a variação de nível da fase líquida.

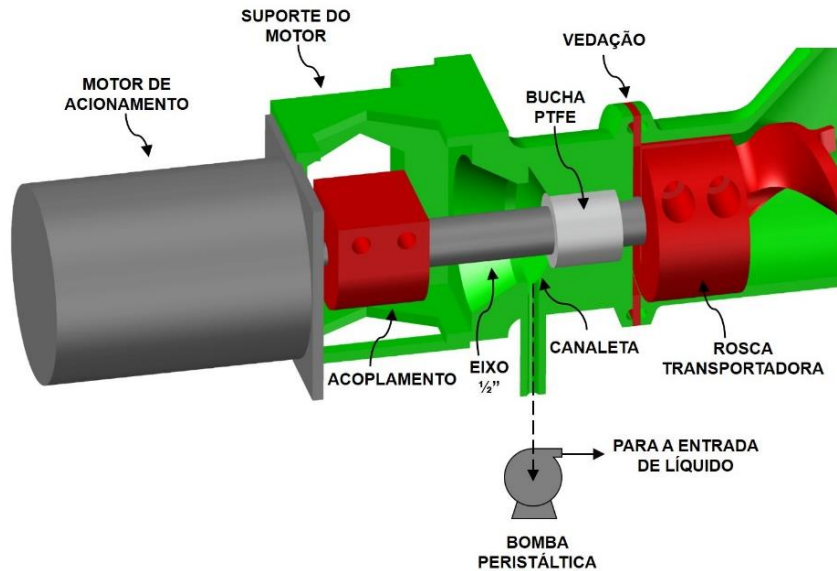


Figura 26. Sistema utilizado para a vedação do eixo de acionamento da rosca transportadora.

#### 4.3.1.3.3 Seção de descarga

Após os sólidos chegarem ao final da seção de transporte, foi necessário realizar a separação contínua das fases líquida e sólida. O primeiro protótipo avaliado foi um separador sólido-líquido por decantação, que pode ser visto na Figura 27.

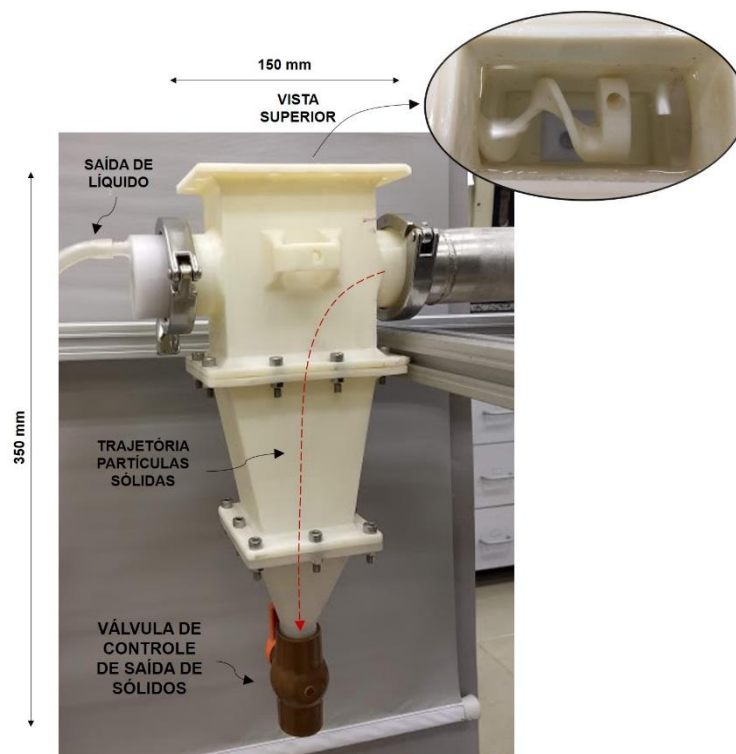


Figura 27. Primeiro protótipo desenvolvido para a separação sólido-líquido.

Este protótipo era composto por três seções, impressas em 3D (ABS), que continham flanges, as quais eram unidas por meio de parafusos e vedações elastoméricas. Apesar da separação das fases ter sido efetiva neste protótipo, pois as partículas sólidas possuíam maior densidade que a fase líquida, a descarga da fase sólida ocorria de forma intermitente, através da abertura manual da válvula localizada no fundo do sistema. Deste modo, o nível da fase líquida era perturbado no momento da descarga dos sólidos. Adicionalmente, a fase sólida permanecia em contato com a solução extratora por um tempo distinto do selecionado pela velocidade de rotação da rosca transportadora, fato que dificultava o controle e a previsibilidade do processo. Desta forma, esta estratégia foi considerada inadequada para o sistema.

A fim de realizar a separação contínua das fases, evitando os problemas apontados anteriormente, foi desenvolvido um segundo protótipo que consistia na combinação de uma rosca transportadora, inclinada a 45°, com uma peneira estática inclinada, conforme apresentado na Figura 28A.

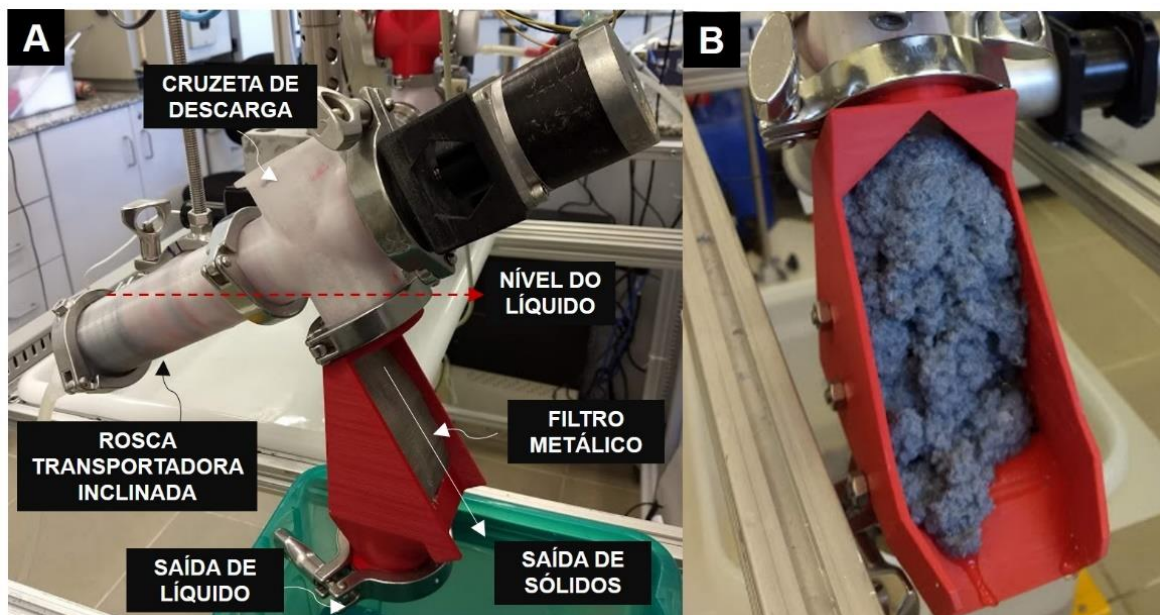
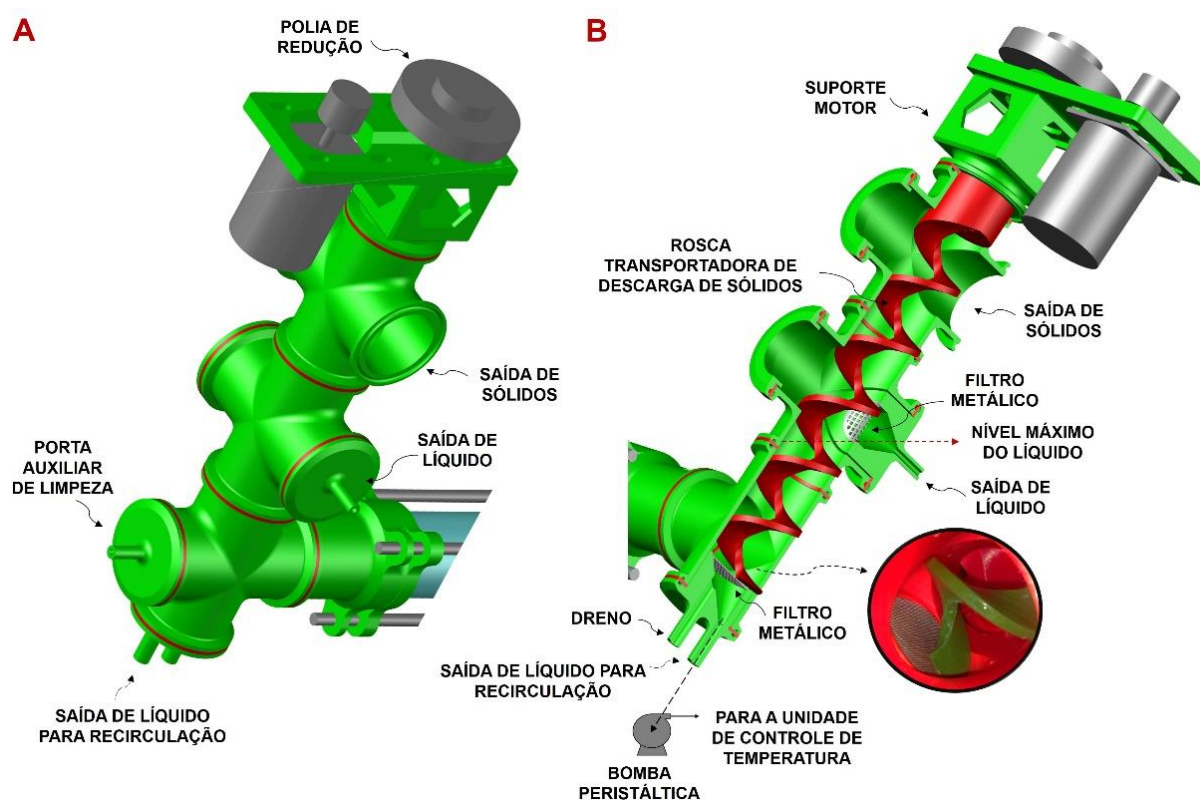


Figura 28. A) segundo protótipo desenvolvido para a separação sólido-líquido baseado na combinação de uma rosca transportadora inclinada a 45° com um filtro estático. B) sólidos aderidos ao filtro que impossibilitaram o correto funcionamento do sistema.

Neste sistema, o sólido foi transportado em direção à porta inferior da cruzeta de descarga, até uma peneira inclinada para permitir a passagem da fase líquida e direcionar a fase sólida para um coletor específico. Com este sistema, o nível máximo

da fase líquida foi estabelecido pela altura relativa da seção de descarga dos sólidos (linha tracejada da Figura 28), mantendo-o constante frente à introdução contínua de sólidos e solução extratora no sistema. Assim, as flutuações na razão sólido/líquido e na proporção molar entre EDTA e Cr, que são dependentes da proporção entre as fases, foram minimizadas, propiciando estabilidade e previsibilidade ao sistema. Apesar das vantagens citadas acima, durante a operação deste sistema foi observado que os sólidos descarregados ficavam aderidos ao filtro metálico da peneira estática (Figura 28B), impedindo a passagem do líquido através deste e, portanto, o correto funcionamento do sistema. O protótipo final foi desenvolvido através da adição de mais uma cruzeta à seção de descarga, como pode ser visto na Figura 29.



Na porta inferior da segunda cruzeta, foi acoplado um adaptador contendo um filtro metálico que restringiu a passagem dos sólidos, mas permitiu a saída da fase líquida para manter o nível constante através do transbordamento do líquido excedente. Os sólidos depositados sobre a superfície deste filtro foram removidos pela ação da rosca transportadora durante seu movimento contínuo de transporte dos sólidos para a porta de saída, localizada na terceira cruzeta. Uma segunda saída da

fase líquida foi adicionada a esta seção para permitir a recirculação contínua desta através da unidade de controle de temperatura. Para tanto, um adaptador contendo um filtro metálico, utilizado para restringir a passagem dos sólidos para o sistema de recirculação, foi adicionado na primeira cruzeta do sistema (conectada à seção contendo o tubo de vidro ou aplicador de US). Assim, o líquido que atravessava o filtro foi direcionado para a unidade de controle de temperatura e, posteriormente, introduzido de volta ao sistema através seção de entrada.

A remoção dos sólidos depositados sobre o filtro de recirculação da fase líquida, foi feita pela ação da ponta da rosca transportadora de descarga de sólidos, a qual foi projetada para raspar continuamente a superfície deste filtro (Figura 29B), evitando a obstrução durante a operação. Devido ao fato do atrito entre a ponta da rosca transportadora e a superfície do filtro ser relativamente elevado, um torque maior do que o motor de passo de acionamento poderia produzir foi requerido, que resultava no eventual travamento do motor. Desta forma, uma polia redutora de velocidade (redução de velocidade 1:4) foi adaptada para aumentar o torque fornecido ao eixo da rosca. Por fim, este último protótipo desenvolvido mostrou-se eficaz durante os experimentos realizados, visto que a separação das fases ocorreu de forma contínua e o nível da fase líquida permaneceu constante durante um longo período de operação. O protótipo do sistema de extração em fluxo, empregando os protótipos finais de cada parte descrita acima, bem com o uso do aplicador de US, podem ser vistos na Figura 30.



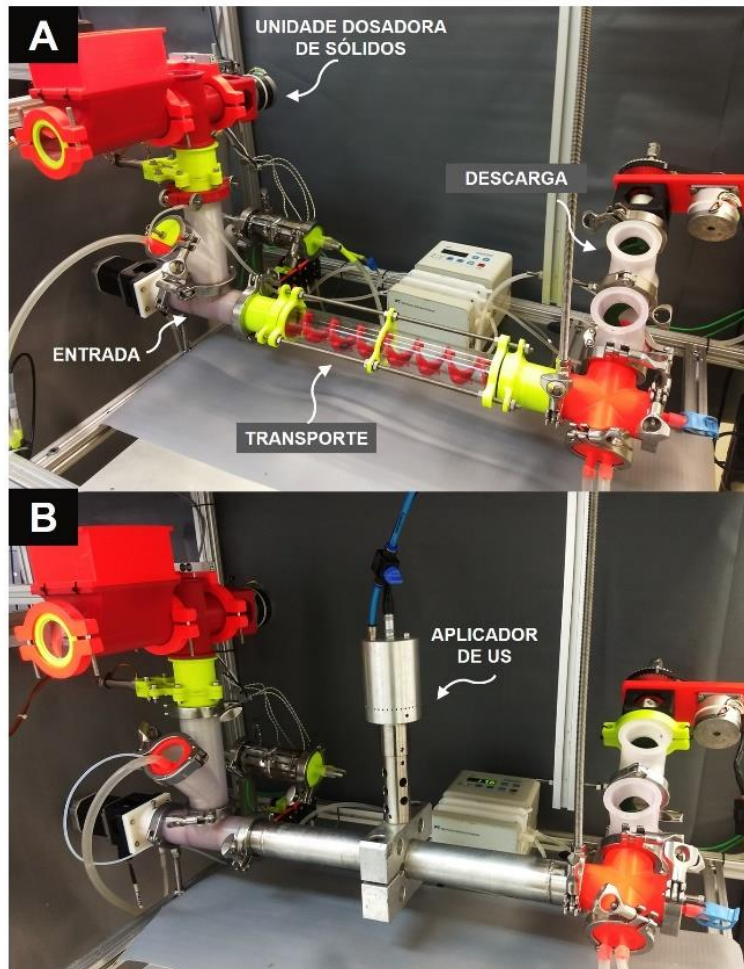


Figura 30. Configurações do sistema de extração em fluxo contínuo utilizando A) o tubo de vidro transparente e B) o aplicador de US.

#### 4.3.1.4 Unidade de controle de temperatura

Os experimentos de extração em batelada realizados neste trabalho, bem como os realizados na literatura,<sup>10</sup> demonstraram que a temperatura apresentou uma grande influência no processo de extração, sendo que uma variação relativamente pequena de temperatura, levou a uma alteração significativa na eficiência de extração do processo. Portanto, um controle de temperatura adequado, associado à caracterização térmica do sistema, foi necessário para se obter um processo de extração estável e previsível. Neste sentido, optou-se por controlar diretamente a temperatura da fase líquida por meio do bombeamento contínuo desta através de um sistema de aquecimento. Para tanto, a fase líquida foi retirada do sistema, na seção de descarga, direcionada para a unidade de aquecimento e introduzida novamente através da seção de entrada, escoando paralelamente ao movimento dos sólidos.

O primeiro sistema de aquecimento avaliado foi uma serpentina metálica submersa em um banho termostático, o qual foi mantido na temperatura desejada de operação. Como a serpentina possuía um comprimento relativamente longo, a temperatura de saída do líquido foi próxima a do banho. Apesar da temperatura da fase líquida ter atingido os valores desejados de operação, o tempo de equilíbrio térmico foi relativamente elevado devido à grande inércia térmica do banho. Devido a isso, foi desenvolvido um segundo sistema, composto por um tubo metálico aquecido por resistências elétricas tipo coleira, contendo uma série de chicanas internas (impressas em 3D) que aumentavam a eficiência de troca térmica. Deste modo, a temperatura do líquido que deixava a unidade pôde ser controlada através do ajuste da potência fornecida às resistências de aquecimento. Com isso, a temperatura de operação tornou-se estável e o tempo de equilíbrio térmico, frente a perturbações ou alterações de *setpoint*, foi significativamente menor quando comparado com o primeiro sistema avaliado. A unidade de controle de temperatura e o adaptador utilizado para a medição da temperatura da fase líquida podem ser vistos na Figura 31.

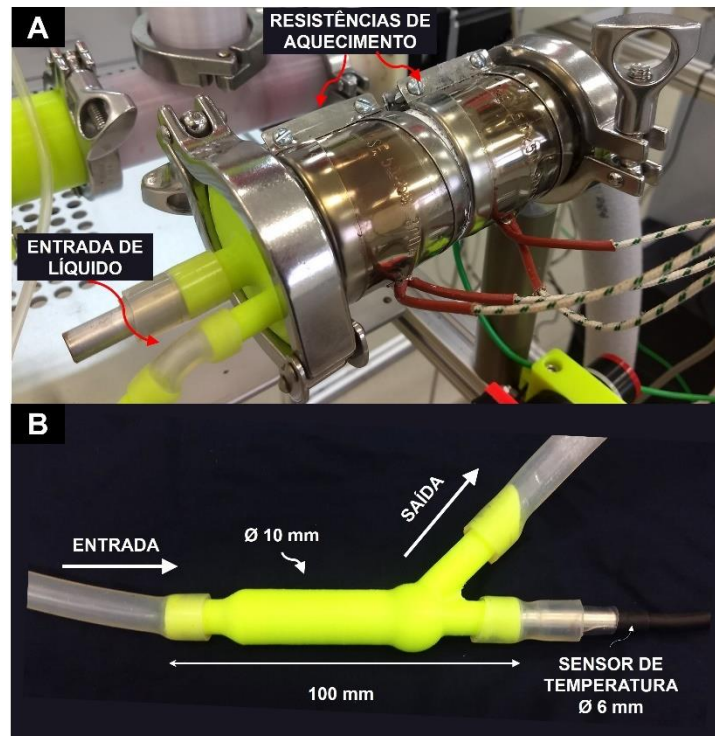


Figura 31. A) unidade de controle de temperatura e B) adaptador utilizado para a medição da temperatura da fase líquida.

Cabe destacar que, devido à baixa condutividade térmica dos polímeros empregados para a construção dos componentes, não foi possível realizar o controle de temperatura através do aquecimento das paredes do sistema por meio de resistências elétricas ou jaquetas de aquecimento, como é geralmente empregado em sistemas contínuos. Além disso, não foi possível acoplar resistências de aquecimento nas paredes do aplicador de US, pois, de acordo com as recomendações do fabricante do equipamento,<sup>144</sup> comprometeria o seu correto funcionamento.

#### *4.3.1.5 Sistema de controle eletrônico*

Um sistema eletrônico foi desenvolvido para o controle automático de operação do sistema de extração. Dentre as alternativas existentes, foi utilizada a plataforma eletrônica Arduino<sup>®</sup>, a qual tem sido empregada para o desenvolvimento de diversos equipamentos laboratoriais de pesquisa,<sup>79,145</sup> pois apresenta custo relativamente baixo, ampla disponibilidade de bibliotecas e sensores compatíveis, além da facilidade de programação.<sup>146,147</sup> Este sistema foi utilizado para o controle de rotação das roscas transportadoras e da unidade dosadora de sólidos, de acordo com parâmetros operacionais selecionados através dos potenciômetros adicionados ao sistema. Semelhantemente às outras partes do sistema desenvolvidas, o sistema de controle baseado na plataforma eletrônica Arduino<sup>®</sup> foi bastante estável mesmo após diversas horas de operação. Não foram observados erros de dosagem de sólidos ou dessincronização da movimentação das roscas transportadora, mostrando que a plataforma Arduino<sup>®</sup> foi adequada para esta aplicação. Na Figura 32, pode ser visto a montagem final do sistema de extração na estrutura metálica.



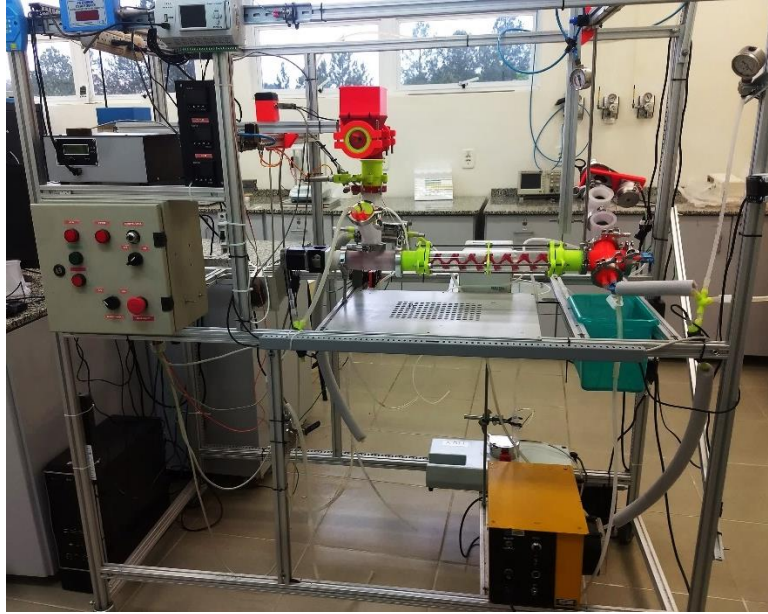


Figura 32. Montagem final do sistema de extração na estrutura metálica.

#### 4.3.1.6 Calibração da bomba peristáltica

A recirculação da fase líquida, para o controle de temperatura, foi feita através de uma bomba peristáltica de grande capacidade. Visto que a vazão fornecida pela bomba é dependente do diâmetro da tubulação empregada, foi necessário realizar a calibração da bomba peristáltica previamente a realização dos experimentos. Além disso, também foi realizada a medição do volume útil do sistema de extração (na ausência da fase sólida), a fim de possibilitar definir os parâmetros operacionais do sistema, como por exemplo, a razão sólido/líquido. O volume total do sistema foi de 1.250 mL, ao passo que o volume somente da unidade de extração, descontados os volumes das tubulações e da unidade de controle de temperatura, foi de 1.050 mL. Os resultados obtidos para a calibração da bomba peristáltica estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados obtidos para a calibração da bomba peristáltica de recirculação. Os valores de vazão apresentados correspondem à média  $\pm$  desvio-padrão ( $n = 3$ ).

Posição do seletor, %	Vazão média, mL min <sup>-1</sup>
10	169 $\pm$ 1
20	354 $\pm$ 1
30	555 $\pm$ 1
40	751 $\pm$ 1
50	969 $\pm$ 3

De acordo com os resultados obtidos, foi possível observar uma relação linear entre a posição do seletor da bomba e a vazão obtida ( $y = 199,7x - 39,6$ ,  $r^2 = 0,9992$ ). Além disso, um baixo desvio-padrão foi observado para todos os pontos operacionais, mostrando que a bomba apresentava boa estabilidade e reprodutibilidade durante a operação, fundamentais para o correto funcionamento do sistema.

#### 4.3.2 Efeito da vazão da fase líquida

Após o desenvolvimento e a construção do sistema de extração em fluxo contínuo, foram realizados experimentos para avaliar e otimizar a vazão de recirculação da fase líquida, bem como identificar o efeito desta no perfil interno de temperatura. Para isso, após a estabilização das temperaturas de entrada e saída da fase líquida, um termopar foi inserido e a temperatura ao longo do sistema foi registrada. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 33.

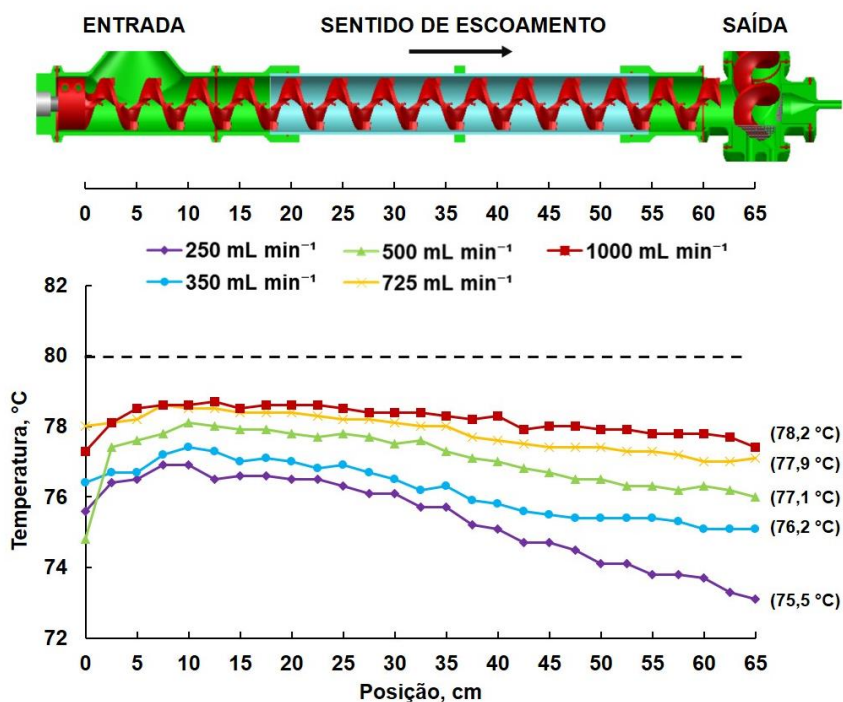


Figura 33. Avaliação do perfil de temperatura da fase líquida em função da vazão de recirculação para o *setpoint* de 80 °C. As temperaturas apresentadas entre parênteses correspondem à média aritmética dos pontos medidos ao longo do perfil. A linha tracejada corresponde à temperatura média desejada.

É possível observar que as temperaturas internas obtidas decresceram em direção à saída do sistema, possivelmente devido à perda de calor para o ambiente.

Para a menor vazão avaliada ( $250 \text{ mL min}^{-1}$ ), a temperatura interna variou entre  $73,1$  e  $76,9 \text{ }^\circ\text{C}$ . Por outro lado, para a maior vazão ( $1000 \text{ mL min}^{-1}$ ), essa variação foi de apenas  $1,4 \text{ }^\circ\text{C}$  (de  $77,3$  a  $78,7 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Logo, o aumento da vazão tornou o perfil de temperatura mais homogêneo e aproximou a temperatura média (média aritmética dos pontos medidos) da temperatura desejada (linha tracejada). Além disso, com as vazões mais altas, o líquido permaneceu por menor tempo em contato com as paredes relativamente frias do sistema, minimizando a perda de calor e, conseqüentemente, resultando em uma temperatura de saída mais elevada. É importante mencionar que para todas as vazões avaliadas, a temperatura do líquido que entrava no sistema foi a mesma. Portanto, os efeitos observados originaram-se, exclusivamente, das variações da vazão do líquido. Este experimento também foi realizado para as outras temperaturas avaliadas ( $70$  e  $75 \text{ }^\circ\text{C}$ , resultados não apresentados), sendo que comportamentos semelhantes foram observados.

De acordo com os resultados, a vazão possível (de  $1000 \text{ mL min}^{-1}$ ) da fase líquida deveria ser utilizada, pois um perfil de temperatura mais homogêneo e mais próximo ao desejado foi obtido, em adição as maiores taxas de transferência de calor e massa. No entanto, quando a vazão da fase líquida de  $1000 \text{ mL min}^{-1}$  foi utilizada esta passou a transportar e dispersar as partículas sólidas em direção à saída do sistema. Desta forma, a vazão máxima que poderia ser usada foi baseada em uma condição de compromisso entre o perfil de temperatura ideal e o arraste de sólidos pelo fluxo de líquido. Através da seção do tubo de vidro, observou-se que o arraste de partículas sólidas em direção à saída do sistema foi significativa quando a vazão de recirculação foi superior a  $350 \text{ mL min}^{-1}$ . Desta forma, a vazão de  $350 \text{ mL min}^{-1}$  foi escolhida e utilizada para os experimentos posteriores. Cabe destacar que a variação de temperatura no interior do sistema nesta condição foi de  $2,3 \text{ }^\circ\text{C}$ , a qual foi considerada relativamente baixa. É importante destacar também que a temperatura média obtida na condição otimizada de vazão foi inferior à temperatura desejada. Desta forma, foi necessário corrigir o valor do *setpoint* da unidade de controle de temperatura, através do aumento gradativo deste, até que a temperatura média fosse equivalente à temperatura desejada. Os *setpoints* de temperatura otimizados e os respectivos perfis de temperatura obtidos, estão apresentados na Figura 34.

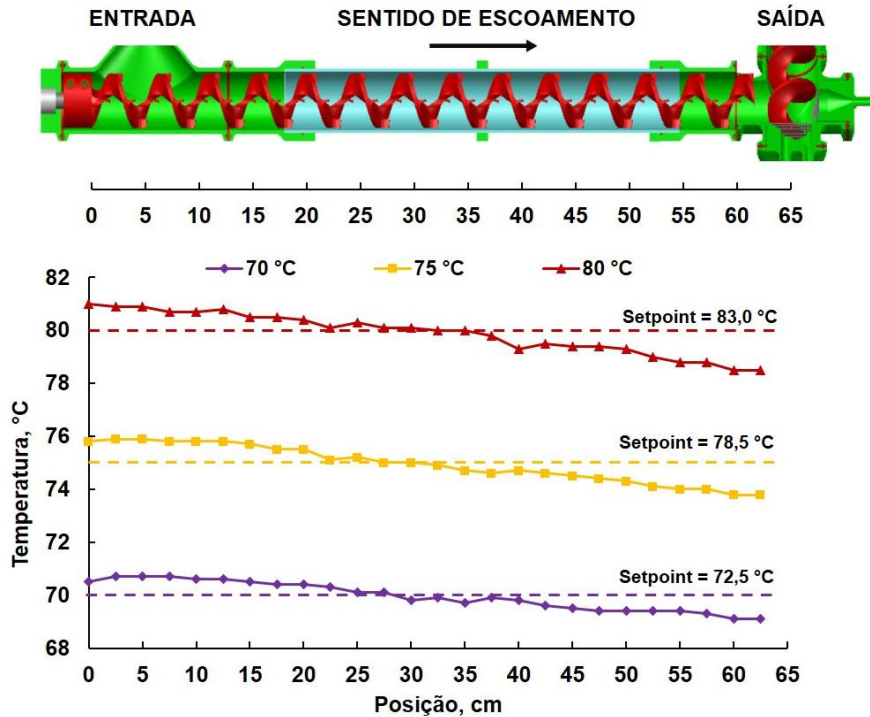


Figura 34. Perfil de temperatura obtido para as temperaturas avaliadas no trabalho após otimização do *setpoint* do controlador para a vazão de 350 mL min<sup>-1</sup>.

Com relação a energia consumida pelas resistências elétricas da unidade de controle de temperatura, foi observado um aumento do consumo energético com o aumento da temperatura de operação ( $383 \pm 9$ ,  $436 \pm 10$  e  $476 \pm 10$  W para 70, 75 e 80 °C, respectivamente). Isso pode ser explicado pela maior perda de calor para o ambiente quando temperaturas mais altas foram utilizadas.

Além dos perfis espaciais de temperatura, o comportamento dinâmico das temperaturas de entrada e saída de líquido foi registrado durante a estabilização do sistema, como pode ser visto na Figura 35.

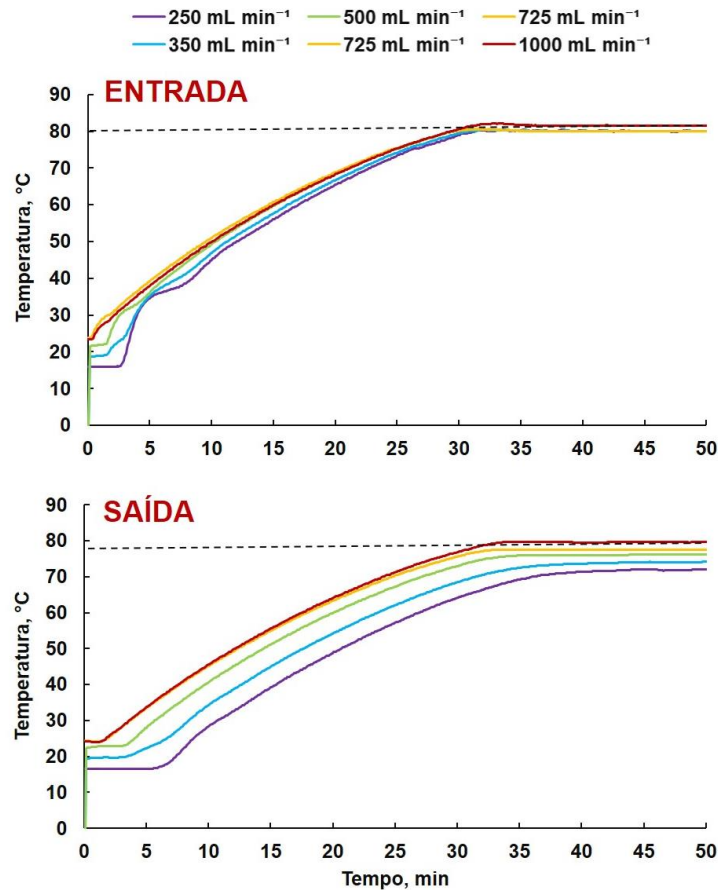


Figura 35. Perfis dinâmicos de temperatura obtidos para a entrada e saída de líquido do sistema, durante o período de estabilização térmica do sistema, em função da vazão de recirculação de líquido.

Os perfis dinâmicos de temperatura não apresentaram sobressinais ou instabilidades durante a operação, mostrando que a sintonia dos parâmetros do controlador de temperatura foi realizada corretamente. O tempo decorrido até a estabilização da temperatura de entrada não foi afetado pela vazão, em que cerca de 35 min foram necessários para que a temperatura de 80 °C fosse atingida. No entanto, um tempo menor foi necessário para a estabilização da temperatura de saída do líquido quando vazões mais elevadas foram empregadas. A temperatura de saída do líquido, após a estabilização, foi dependente da vazão empregada, sendo que quanto maior foi a vazão, mais alta foi a temperatura de saída, estando de acordo com os resultados apresentados anteriormente para o perfil espacial de temperatura. É possível observar a presença de um tempo morto durante a inicialização do sistema, principalmente para as condições de menor vazão. Com relação a temperatura de entrada, isto provavelmente ocorreu devido ao tempo necessário para o aquecimento



da unidade de controle de temperatura, somado ao tempo necessário para o líquido aquecido atingir o sensor de temperatura. Já para a temperatura de saída, o tempo morto possivelmente se deve ao tempo necessário para o líquido aquecido atingir a saída do sistema.

### 4.3.3 Distribuição de tempos de residência

#### 4.3.3.1 Fase sólida

A fim de caracterizar e quantificar a dispersão da fase sólida, alguns experimentos foram realizados durante a sua movimentação através do sistema. O primeiro experimento realizado foi utilizando a seção de transporte do sistema com o tubo de vidro transparente. Para tanto, uma porção de sólido foi tingida de vermelho, introduzida no sistema e a dispersão resultante foi registrada ao longo do tempo, conforme pode ser observado na Figura 36.

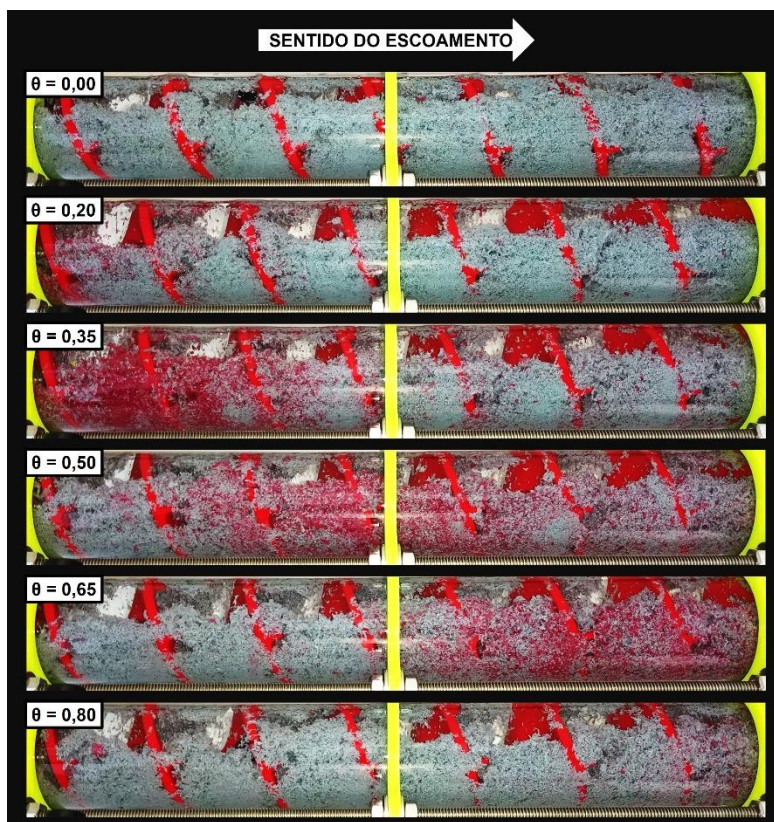


Figura 36. Movimentação da fase sólida tingida de vermelho. O tempo adimensional foi calculado com base no tempo de residência de 60 min.

Os resultados obtidos mostram que em  $\theta = 0,0$ , quando a porção de sólido foi injetada, o sistema apresentou uma distribuição homogênea de sólidos ao longo da

rosca transportadora. Em  $\theta = 0,20$ , as partículas vermelhas atingiram a parte inicial do tubo de vidro, e em  $\theta = 0,35$ , uma região com alta concentração de partículas vermelhas foi visualizada nos primeiros segmentos da rosca transportadora. Após algumas voltas da rosca (em  $\theta = 0,50$ ), as partículas foram significativamente dispersas, sendo visualizadas em todos os segmentos visíveis, mas uma região mais intensa foi observada no centro do tubo. Após  $\theta = 0,80$ , as partículas vermelhas foram observadas apenas no último segmento, indicando que grande parte destas partículas percorreram o sistema ao longo deste período. É importante salientar que, se o transporte das partículas fosse ideal, todas as partículas vermelhas injetadas no sistema estariam presentes no espaço contido dentro de um passo de rosca. Adicionalmente, a cada rotação completa da rosca transportadora, os sólidos seriam movidos para frente a uma distância igual ao passo da rosca, neste caso, 44 mm.

A fim de melhor entender o fenômeno de dispersão, foram realizados experimentos para a determinação da distribuição de tempos de residência das partículas no interior do sistema. Para tanto, foi necessário confeccionar um adaptador, contendo uma seção adicional transparente de vidro, para acoplar à saída do tubo primeiro tubo (Figura 14) e assim possibilitar a visualização da dispersão das partículas na posição em que estas estariam após ter decorrido o tempo de residência teórico. Através da quantificação da intensidade da dispersão ao longo do tempo, foi possível elaborar curvas de DTR para diagnosticar o grau de não-idealidade do sistema, indicando a extensão da mistura e dispersão que está ocorrendo.<sup>148</sup> A determinação da DTR consiste em uma das caracterizações mais importantes realizadas para sistemas contínuos, pois permite prever o grau de transformação física e química do material submetido ao processo, visto que tanto o tempo médio de residência quanto a DTR influenciam a extensão e a uniformidade da transformação.<sup>57</sup> As curvas obtidas estão apresentadas na Figura 37.

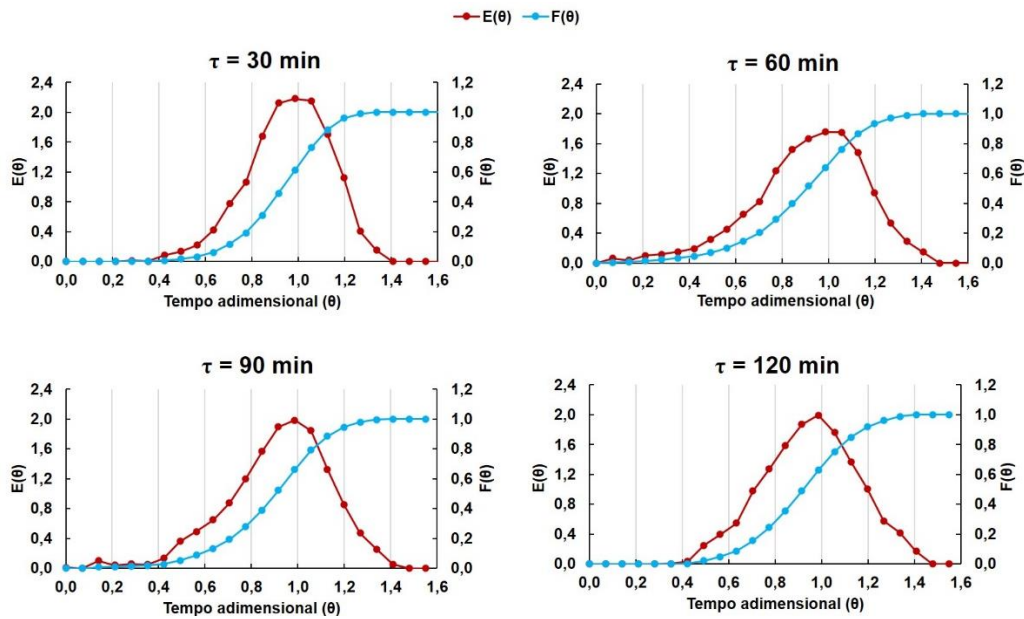


Figura 37. Curvas de distribuição de tempo de residência ( $E(\theta)$ ) e função de distribuição cumulativa ( $F(\theta)$ ) para as condições experimentais de 30, 60, 90 e 120 min de tempo de residência teórico ( $\tau$ ).

É possível observar que os perfis de DTR foram bastante semelhantes em todas as condições avaliadas, visto que os picos das curvas ocorreram em regiões próximas ao tempo de residência teórico ( $\theta = 1$ ), apresentando um formato relativamente simétrico em torno do valor máximo. Para todas as condições avaliadas, partículas foram detectadas na saída do sistema mesmo quando apenas 40% do tempo de residência teórico havia transcorrido. Além disso, a função cumulativa mostra que 75% das partículas haviam atingido a região de saída do sistema quando  $\theta = 1$ . Considerando a largura relativamente elevada dos picos, é possível concluir que ocorreu uma dispersão significativa das partículas no sentido longitudinal. Este resultado indica que, durante a operação do sistema, algumas partículas foram capazes de se mover para regiões anteriores ou posteriores da rosca transportadora, possivelmente pela mistura causada pelas pás, pela migração através da folga existente entre a rosca e as paredes do sistema e pelo carreamento das partículas pela fase líquida, mesmo na condição otimizada de vazão. Esta dispersão axial, ou mistura longitudinal dos sólidos, fez com que o tempo médio de residência das partículas fosse distinto do teórico,<sup>60</sup> calculado com base nas dimensões e na velocidade de rotação da rosca transportadora, conforme apresentado na Equação (3).<sup>57</sup> Cabe destacar que, se o sistema apresentasse um comportamento ideal, a curva  $E(\theta)$  apresentaria um pico estreito e alto na posição  $\theta = 1$ . O tempo médio, variância,



número de Bodenstein (também conhecido como o coeficiente adimensional de dispersão axial) e o número de tanques equivalentes obtidos para as condições avaliadas estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Resultados obtidos para os experimentos de distribuição de tempos de residência.

Tempo de residência teórico, min	Tempo de residência médio, min	Concordância, %	Variância, min <sup>2</sup>	Variância adimensional	Número de Bodenstein	Número de tanques equivalentes (N)
30	28,7	95,6	5,3	0,031	68	32
60	54,8	91,3	14,5	0,058	38	17
90	82,5	91,7	19,9	0,049	45	21
120	114	95,0	24	0,040	53	25

A concordância observada entre o tempo de residência médio (obtido experimentalmente) com o teórico, variou entre 91,3 e 95,6%. Logo, é possível concluir que a dispersão das partículas ao longo do sistema fez com que o tempo de residência médio fosse ligeiramente inferior ao teórico, devido aos motivos discutidos anteriormente. A variância adimensional apresentou a mesma ordem de grandeza para todas as condições, sugerindo que a mudança na velocidade de rotação da rosca transportadora não causou alterações significativas na dispersão da fase sólida. O número de Bodenstein variou entre 38 e 68 dentre as condições avaliadas, indicando que um nível relativamente elevado de dispersão axial ocorreu.<sup>149</sup> Cabe destacar que o número de Bodenstein tende ao infinito quando o movimento do material de aproxima de um fluxo pistonado ideal, no qual a dispersão axial do material é nula.<sup>62</sup> Os resultados mostraram que seriam necessários entre 17 e 32 tanques em série para replicar o comportamento do sistema desenvolvido, indicando que este se aproximava a um sistema com fluxo pistonado.

É importante ressaltar que, para este experimento, a porção de sólido tingido foi injetada em menos de 20 s, consistindo em um tempo consideravelmente menor quando comparado ao tempo de residência das partículas sólidas. Além disso, o experimento foi realizado com as mesmas partículas sólidas utilizadas no próprio processo de extração, apenas com coloração distinta. Nesse sentido, pode-se esperar um comportamento de distribuição de sólidos semelhante para o processo de extração real. É importante mencionar que quando o fluxo da solução extratora em contracorrente foi avaliado, o transporte da fase sólida foi bastante dificultado,

sugerindo que, de fato, o escoamento da fase líquida contribuiu para a dispersão das partículas.

Outro ponto importante a ser destacado é que quando as partículas sólidas atingiram o final do tubo, estas foram rapidamente removidas do sistema pela ação da rosca transportadora de descarga de sólidos, cuja velocidade de rotação foi significativamente superior à da rosca transportadora principal (cerca de 25 vezes maior). Nesse sentido, os sólidos permaneceram nesta região por apenas uma pequena fração de tempo, sendo que a eventual mistura e dispersão causadas nessa região puderam ser desprezadas.

Por fim, os resultados obtidos através das curvas de DTR foram utilizados para auxiliar no entendimento e caracterização do sistema, não sendo empregados para corrigir o tempo de residência do sólido no sistema. Nesse sentido, nos experimentos apresentados a seguir, os tempos de residência referem-se ao tempo de residência teórico e não ao tempo médio de residência determinado experimentalmente.

#### 4.3.3.2 Fase líquida

A DTR da fase líquida foi realizada através da injeção de um pulso de um corante no sistema, o qual estava preenchido com água e sem a fase sólida. Para tanto, a mesma configuração do sistema utilizada para a caracterização da fase sólida foi empregada. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 38.

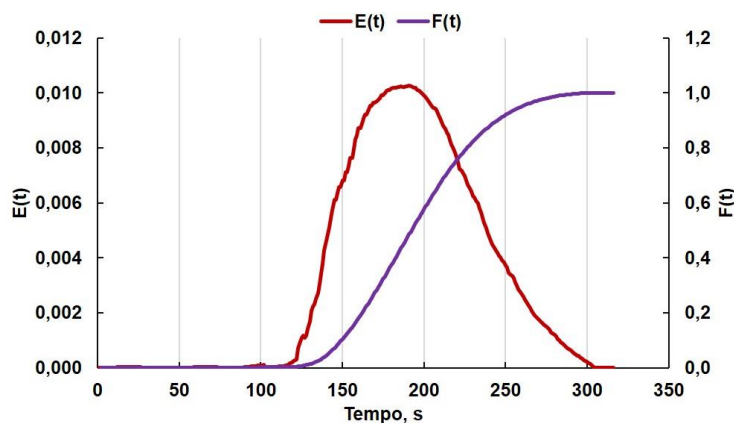


Figura 38. Distribuição de tempos de residência para a fase líquida, na ausência de sólidos, operando na condição otimizada de vazão ( $350 \text{ mL min}^{-1}$ ).

O tempo de residência médio encontrado para a fase líquida foi de 189 s (3,15 min), com variância de  $7 \text{ min}^2$ . O tempo de residência teórico, definido pela vazão da

bomba de recirculação, foi de 187 s (considerando como volume útil 1090 mL, empregado neste experimento). Desta forma, o valor encontrado experimentalmente foi bastante próximo ao valor teórico (98,9% de concordância). No entanto, é possível observar que, pela largura relativamente elevada do pico, um nível significativo de dispersão ocorreu, possivelmente devido à turbulência gerada durante o escoamento do fluido em torno da rosca transportadora. Diferentemente da fase sólida, o pico apresentou um formato assimétrico em torno do valor máximo, com a cauda extendida em direção aos maiores tempos de residência, indicando que uma dispersão axial significativa ocorreu durante o escoamento da fase líquida através do sistema. O número de Bodenstein encontrado para esta condição foi de 59.

Cabe destacar que durante a operação normal do sistema, o líquido removido na seção de descarga após a passagem pela unidade de controle de temperatura, foi introduzido novamente no sistema na seção de entrada (*i.e.*, recirculação contínua). Logo, a fase líquida foi continuamente misturada, tornando menos significativo o efeito de dispersão observado no experimento de DTR. Para demonstrar tal efeito, o experimento de injeção do pulso foi realizado empregando a recirculação contínua da fase líquida, como pode ser observado na Figura 39.

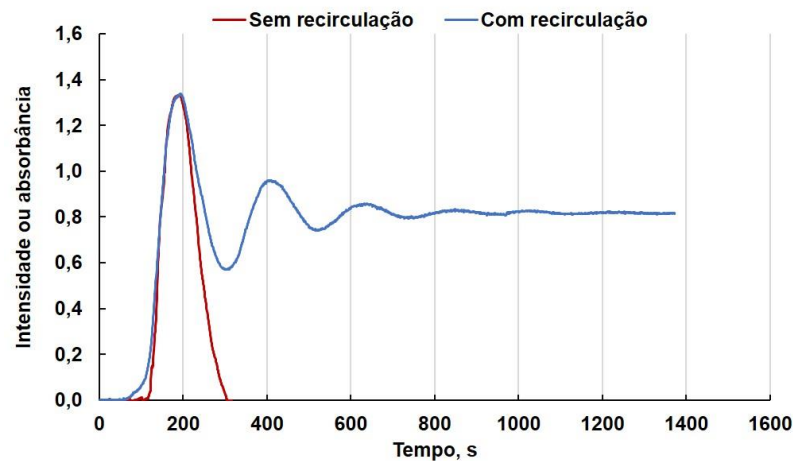


Figura 39. Comparação do sinal obtido para o pulso de corante com e sem a recirculação contínua da fase líquida.

Neste caso, o sistema apresentou um comportamento oscilatório até a estabilização da concentração do corante na fase líquida, após a passagem de quatro tempos de residência da fase líquida no sistema. Nesse sentido, acredita-se que um comportamento semelhante a este tenha ocorrido durante o processo de extração em

fluxo contínuo, indicando que a fase líquida apresentava uma composição relativamente homogênea.

#### 4.3.4 Comportamento dinâmico e eficiência de extração de Cr

A concentração de Cr na solução extratora foi medida ao longo dos experimentos em fluxo contínuo para o acompanhamento do progresso da extração e para a identificação do comportamento dinâmico do sistema. Quando a concentração de Cr na solução extratora se estabilizou, foi possível inferir que sistema atingiu o estado estacionário. Após isso, amostras do couro tratado foram coletadas para a determinação da concentração residual de Cr e a avaliação da eficiência de extração. Os perfis dinâmicos de concentração estão apresentados na Figura 40, ao passo que as concentrações de Cr no sólido tratado e as respectivas eficiências de extração, na Figura 41.

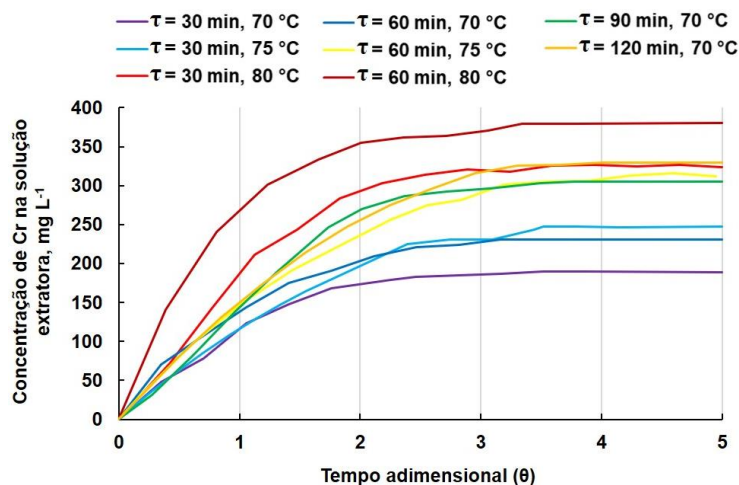


Figura 40. Comportamento dinâmico da concentração de Cr na solução extratora em função dos tempos de residência e temperatura avaliados. O tempo adimensional foi calculado com relação ao tempo de residência de cada condição experimental.

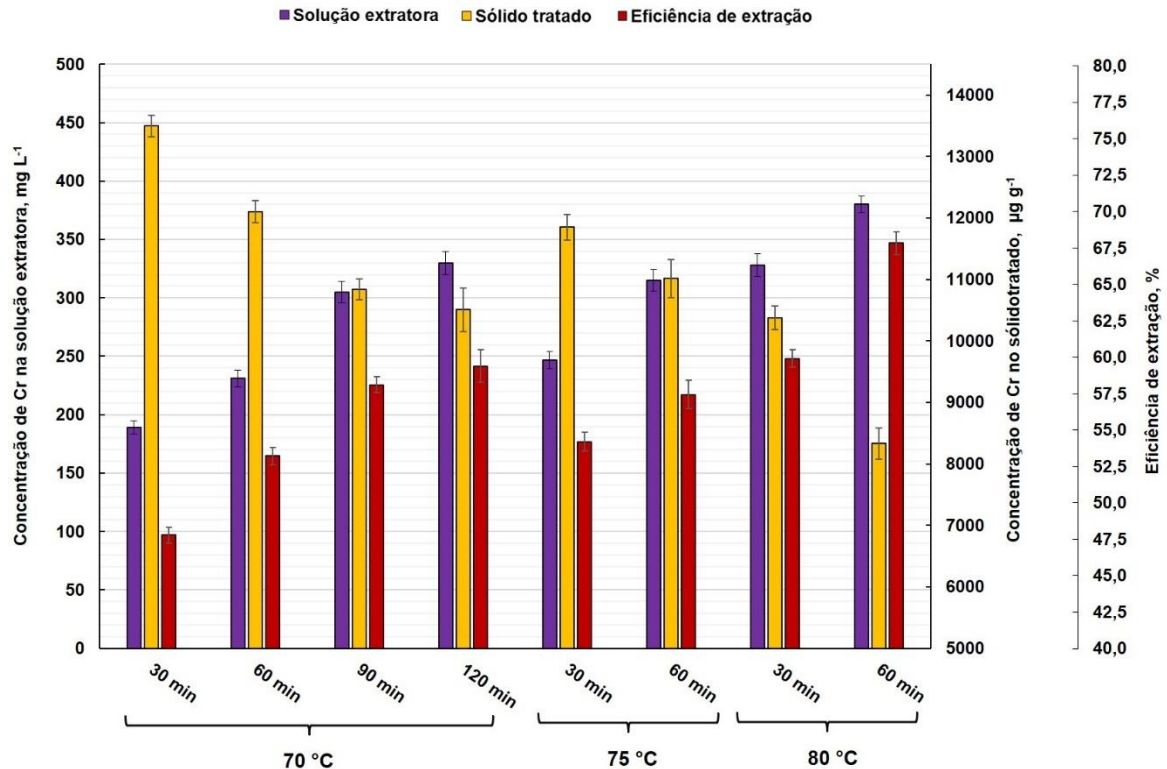


Figura 41. Resultados obtidos para a concentração de Cr na solução extratora, concentração de Cr no sólido tratado e eficiência de extração para os tempos de residência e temperatura avaliados.

O comportamento dinâmico do sistema, com relação à concentração de Cr na solução extratora, foi semelhante para todas as condições avaliadas. Neste sentido, foi observado um aumento rápido da concentração de Cr até  $\theta = 2$  e o estado estacionário foi alcançado após  $\theta \geq 4$ , identificado quando a concentração de Cr atingiu 98% do valor final. Para o tempo de residência de 60 min a 80 °C, por exemplo, a concentração de Cr aumentou rapidamente nos primeiros 120 minutos ( $\theta = 2$ ) de operação. Após isso, aumentou lentamente até atingir o estado estacionário ( $t \geq 240$  min).

É possível observar que o aumento da temperatura de operação não modificou o comportamento dinâmico do sistema, com relação ao tempo necessário para a obtenção do estado estacionário. No entanto, o aumento da temperatura apresentou um impacto significativo na concentração de Cr na solução extratora, e, por consequência, na eficiência de extração. Para o tempo de residência de 60 min, por exemplo, quando a temperatura média aumentou de 70 para 80 °C, um aumento de 27,3% na eficiência de extração ( $53,2 \pm 0,6$  para  $67,7 \pm 0,9\%$ , respectivamente) foi observado. Após 48 min de operação a 80 °C, a concentração de Cr na solução

extratora atingiu, aproximadamente, o mesmo nível da obtida após cerca de 180 min de operação a 70 °C. Deste modo, o tempo de residência necessário para atingir a mesma eficiência de extração foi reduzido em cerca de quatro vezes através do aumento de 10 °C na temperatura de operação. Estes resultados corroboram com os obtidos nos experimentos de extração em batelada, mostrando que o processo de extração é extremamente sensível às variações de temperatura. Possivelmente, este fato ocorreu devido ao mecanismo de extração envolvido ser baseado na reação de complexação entre EDTA e Cr(III), cuja velocidade é dependente da temperatura.<sup>140</sup> Além disso, com o aumento da temperatura ocorreu o aumento dos coeficientes difusivos e convectivos de transferência de massa, que possivelmente favoreceram a transferência do Cr presente na matriz proteica do couro para a solução extratora.

O tempo de residência do sólido no interior do sistema apresentou uma influência menos significativa na extração do que a temperatura. Quando o tempo de residência foi aumentado quatro vezes (30 para 120 min a 70 °C), a concentração de Cr na solução extratora aumentou 1,7 vezes ( $189 \pm 6$  para  $330 \pm 10$  mg L<sup>-1</sup>, respectivamente). O aumento não proporcional entre os dois valores possivelmente ocorreu devido à redução da velocidade de extração à medida que a concentração de Cr no sólido foi reduzida, semelhantemente ao comportamento observado durante os experimentos de extração em batelada. A maior eficiência extração foi obtida quando o tempo de residência de 60 min a 80 °C foi utilizado, resultando em um sólido tratado com concentração residual de Cr de  $8.334 \pm 254$  µg g<sup>-1</sup>, em base seca, correspondendo a uma eficiência de extração de  $67,7 \pm 1,0\%$ . Para os tempos de residência superiores a 60 min, nas temperaturas de 75 e 80 °C, foi observada a obstrução do filtro, que impediu a passagem de partículas sólidas para a unidade de controle de temperatura. Assim, a operação do sistema nestas condições foi impossibilitada e os resultados obtidos para essas condições não foram apresentados.

Na Figura 42, pode ser observada a correlação entre temperatura e tempo de residência com a eficiência de extração.

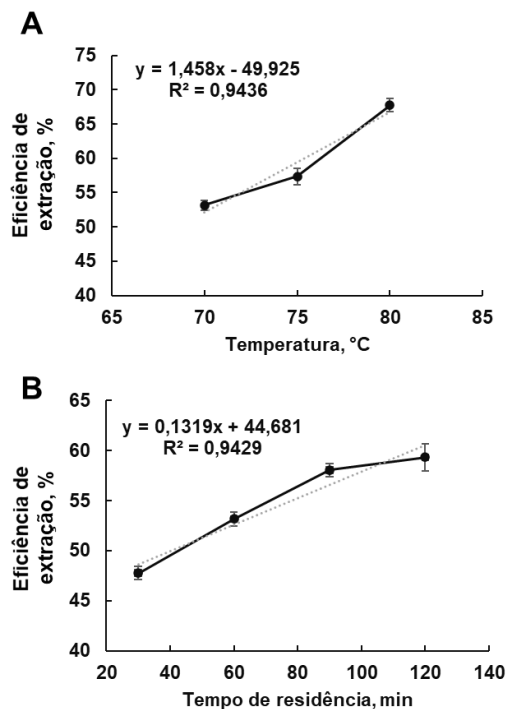


Figura 42. Correlação entre A) temperatura ( $\tau = 60$  min) e B) tempo de residência ( $70$  °C) com a eficiência de extração.

Uma correlação linear entre a eficiência de extração com a temperatura e o tempo de residência foi observada. No entanto, a equação da reta que relaciona o efeito da temperatura na eficiência de extração possui uma inclinação cerca de 11 vezes superior a da equação obtida para o efeito do tempo de residência. Isto indica que, conforme discutido anteriormente, a temperatura possui um efeito mais significativo na eficiência de extração do que o tempo de residência. Logo, de acordo com o que foi exposto anteriormente, o aumento da temperatura leva a eficiências de extração mais elevadas do que o aumento do tempo de residência do material no interior do sistema.

#### 4.3.5 Efeito da razão sólido/líquido

A razão sólido/líquido é um parâmetro geralmente avaliado e otimizado durante o desenvolvimento de um processo de extração.<sup>51</sup> Neste sentido, foram realizados experimentos para a avaliação do efeito deste parâmetro, entre 3 e 6%, no comportamento dinâmico do sistema e na eficiência de extração. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 43.

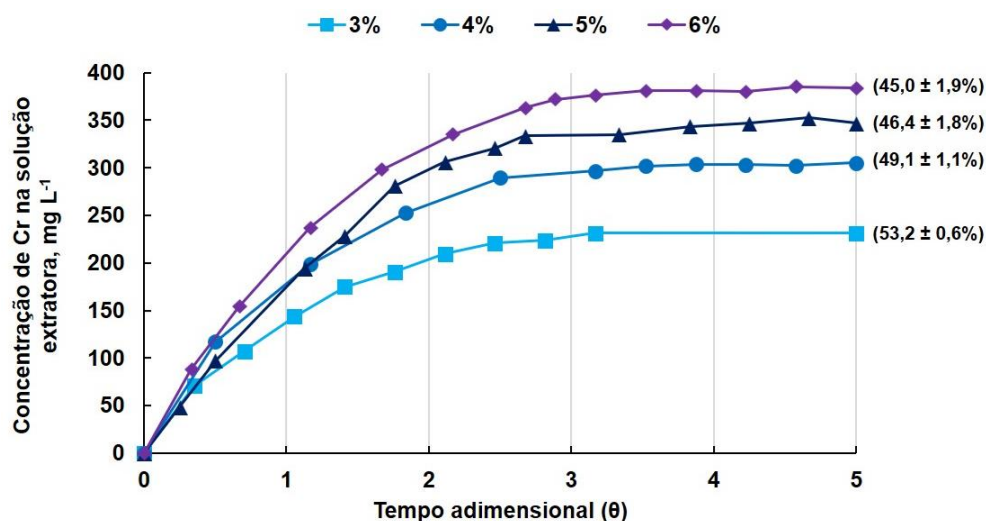


Figura 43. Efeito da razão sólido/líquido no comportamento dinâmico da concentração de Cr na solução extratora. Os valores apresentados entre parênteses correspondem à eficiência de extração. Condições experimentais: 60 min de tempo de residência, 70 °C.

Pode-se observar que o tempo necessário para a obtenção do estado estacionário não foi afetado pela variação da razão sólido/líquido, sendo que, para todas as condições avaliadas, o tempo foi atingido após  $\theta \geq 4$ . À medida que a razão sólido/líquido foi aumentada, a concentração de Cr na solução extratora também aumentou. Por exemplo, para as razões de 3% e 6% as concentrações de Cr obtidas foram de  $275 \pm 7$  e  $384 \pm 8$  mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Embora a concentração de Cr na solução extratora tenha aumentado, a eficiência de extração foi reduzida de  $53,2 \pm 0,6\%$  para  $45,0 \pm 1,9\%$  para as razões de 3 e 6%, respectivamente. Isto possivelmente ocorreu devido à maior dificuldade de escoamento da fase líquida através do sistema quando uma maior razão sólido/líquido foi empregada, visto que este foi induzido pela diferença de nível entre a entrada e saída do sistema. Com isso, as taxas de transferência de massa e calor foram reduzidas e, por consequência, a eficiência do processo de extração. Portanto, a razão sólido/líquido foi limitada a 3% para garantir a maior eficiência de extração. É importante mencionar que o EDTA sempre foi adicionado em quantidade suficiente para manter a razão molar com o Cr em três (conforme apresentado na Tabela 4), confirmando assim que os resultados observados foram provenientes do efeito da relação sólido/líquido, e não da redução de reagente disponível para complexação. Além disso, apesar deste experimento ter



sido realizado a 70 °C, é razoável esperar um comportamento semelhante para temperaturas superiores.

#### 4.3.6 Efeito do ultrassom no processo de extração

A energia do US tem se mostrado promissora em diversas áreas da química e engenharia química, principalmente visando a intensificação de processos químicos.<sup>72</sup> Os trabalhos existentes na literatura demonstram que os efeitos físicos e químicos, causados pela cavitação acústica, aumentam as taxas de transporte de massa.<sup>64</sup> Nesse sentido, foi investigada a influência do US no processo de extração avaliado neste trabalho. Para tanto, a seção do sistema que continha o tubo de vidro foi substituída por um aplicador de US tubular do tipo *clamp-on tube* (Figura 10C). Este aplicador de US apresenta dimensões equivalentes ao tubo de vidro, bem como conexões tipo *tri-clamp* nas suas extremidades, o que facilitou o seu acoplamento no sistema. Ao contrário dos aplicadores de US tipo sonda, toda a superfície do tubo vibra e transmite energia ao meio, distribuindo melhor a energia acústica no sistema (a área interna do aplicador é de 676 cm<sup>2</sup>). Além disso, seu formato físico torna a operação em fluxo relativamente simplificada, conforme explorada em outros trabalhos.<sup>150,151</sup> Outra vantagem do sistema *clamp-on tube* é que pode operar em condições sanitárias para evitar contaminação, já que o meio de processamento fica contido inteiramente dentro do tubo.<sup>152</sup> Se uma potência acústica mais alta for eventualmente necessária, várias transdutores podem ser acoplados ao mesmo tubo.<sup>152</sup>

O gerador do sistema de US utilizado possui um sistema avançado de controle e operação, que monitora a corrente e a tensão elétrica aplicadas ao transdutor, bem como a defasagem temporal entre estas. Através da medição destes parâmetros, o software de controle do sistema calcula a potência elétrica consumida pelo transdutor. Além disso, após a realização de uma varredura de frequências dentro da faixa operacional dos cristais piezoelétricos ( $20 \pm 2$  kHz), o software determina a melhor frequência de operação (frequência de ressonância), identificada quando a defasagem entre a corrente e tensão se aproxima de zero.<sup>144</sup>

A varredura das frequências foi realizada quando alguma condição operacional do sistema foi alterada, como temperatura ou composição do material presente no tubo, a qual modificava a frequência de ressonância do sistema de US. Na Figura 44,

pode ser observado o resultado de uma varredura realizada durante o processo de extração em fluxo contínuo.

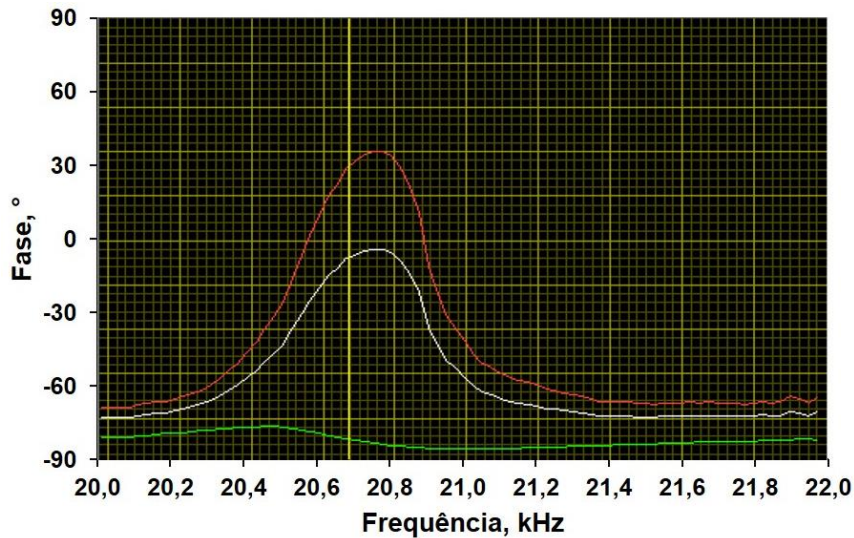


Figura 44. Varredura de frequências realizada durante a operação do sistema. A fase entre a corrente e tensão é representada pela linha branca. Condições operacionais: 60 min tempo de residência, 70 °C e 3% razão sólido/líquido

Nesta varredura, a frequência variou de 20,0 a 22,0 kHz, sendo possível observar uma ressonância em cerca de 20,7 kHz (frequência em que a fase se aproxima de zero, identificada pela linha branca). Segundo o fabricante do equipamento, esta curva também pode ser entendida como uma curva de potência em função da frequência.<sup>144</sup> Logo, a potência transferida foi máxima quando a defasagem se aproximou de zero a frequência foi igual a de ressonância.<sup>153</sup>

Outra funcionalidade disponibilizada pelo gerador de US foi referente à forma de controle de operação, que pode ser feita através amplitude ou potência elétrica dissipada pelo transdutor. O primeiro modo de controle assemelha-se ao encontrado em sistemas convencionais, em que a amplitude da onda é mantida constante ao longo do tempo (isto é, a tensão elétrica aplicada nas faces do cristal piezoelétrico). Logo, a potência dissipada é função da temperatura e das propriedades físicas do meio em que o US é aplicado. No modo de controle de potência, o gerador varia a amplitude e frequência de operação automaticamente, dentro de uma faixa pré-estabelecida, de forma que a potência elétrica consumida pelo transdutor se mantenha constante ao longo do tempo. Quando este modo de operação é utilizado, o algoritmo de controle ajusta automaticamente a frequência (para uma região mais

próxima ou distante da ressonância) e amplitude de operação, de forma que a potência consumida seja igual ao valor desejado. Deste modo, tanto a amplitude quanto a frequência variam ao longo do tempo, obedecendo à estratégia de controle exposta acima.

Visando ao melhor entendimento dos modos de controle do sistema de US, uma modificação foi realizada no software do equipamento para permitir o registro da amplitude, potência e frequência ao longo da operação do sistema. Na Figura 45 estão apresentados os perfis obtidos durante experimentos realizados usando os modos de controle citados acima.

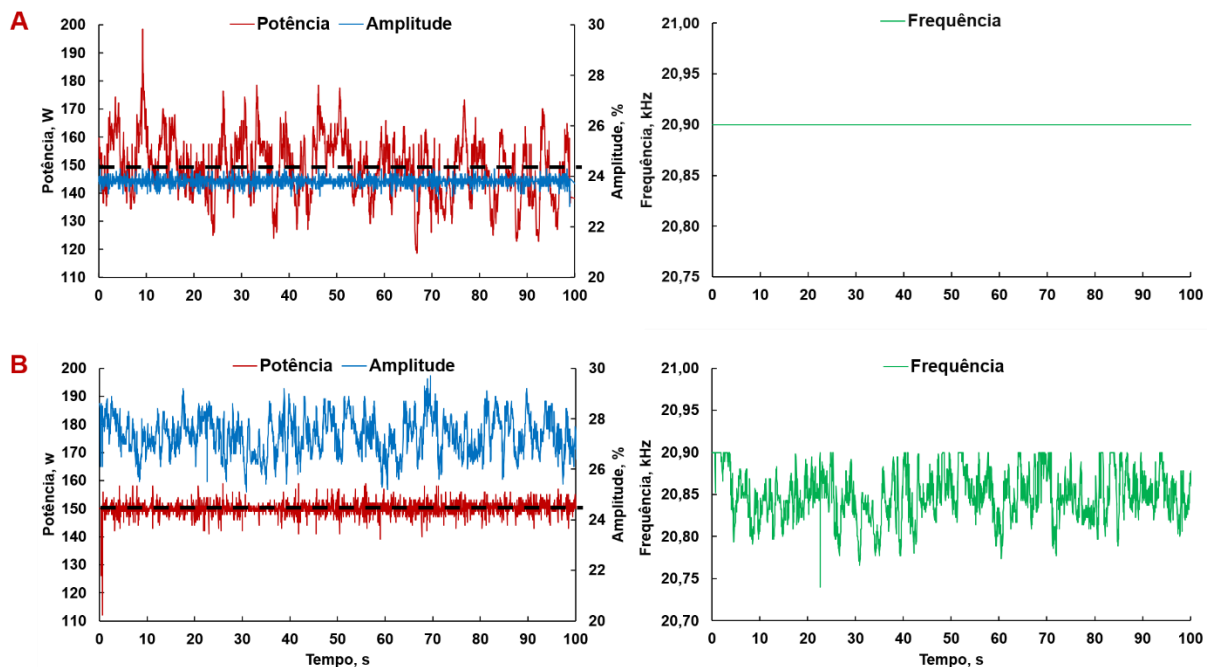


Figura 45. Perfis temporais de potência, amplitude e frequência obtidos através do modo de controle por A) amplitude e B) potência. As linhas tracejadas correspondem aos valores desejados de potência.

Pode ser observado que quando o controle foi realizado por meio da amplitude (Figura 45A), houve uma grande oscilação de potência ao longo do tempo, enquanto a amplitude e frequência permaneceram relativamente constantes. Já no segundo modo de controle (Figura 45B), a potência permaneceu relativamente constante ao longo do tempo, ao passo que a amplitude e a frequência oscilaram constantemente. Como as flutuações na potência dissipada pelo US afetavam diretamente a distribuição e o perfil de temperatura no interior do sistema, foi mais vantajoso operar

com a potência constante ao longo tempo, pois favorecia a estabilidade térmica do sistema. Desta forma, o modo de controle por potência foi utilizado durante todos os experimentos em que o US foi empregado.

É importante salientar que a potência medida e controlada pelo gerador se refere à potência elétrica consumida pelo transdutor de US. Portanto, a potência que foi dissipada na fase líquida, na forma de US, pode ter sido menor que a elétrica, visto que a dissipação de energia pode ocorrer de outras formas, como, por exemplo, pela geração de calor.<sup>144</sup>

Além do sistema de controle exposto acima, o gerador permite realizar modulações na frequência e amplitude, de forma periódica ou aleatória, no sinal elétrico aplicado ao transdutor. Segundo o fabricante, estas modulações melhoram a homogeneidade e distribuição de US no interior do tubo devido a minimização da formação de ondas estacionárias.<sup>144</sup> No entanto, testes iniciais foram realizados utilizando estas modulações complexas e não foram observados efeitos significativos na eficiência do processo. Desta forma, estas modulações não foram utilizadas ao longo deste trabalho.

#### *4.3.6.1 Efeito do ultrassom na temperatura*

Após a montagem do sistema com o aplicador de US e avaliação dos modos de controle, foram realizados experimentos para compreender o comportamento térmico do sistema quando a energia do US foi dissipada no meio. Para tanto, foram realizados experimentos para a determinação do perfil interno da temperatura em função da potência aplicada de US. Os perfis espaciais de temperatura obtidos estão apresentados na Figura 46.

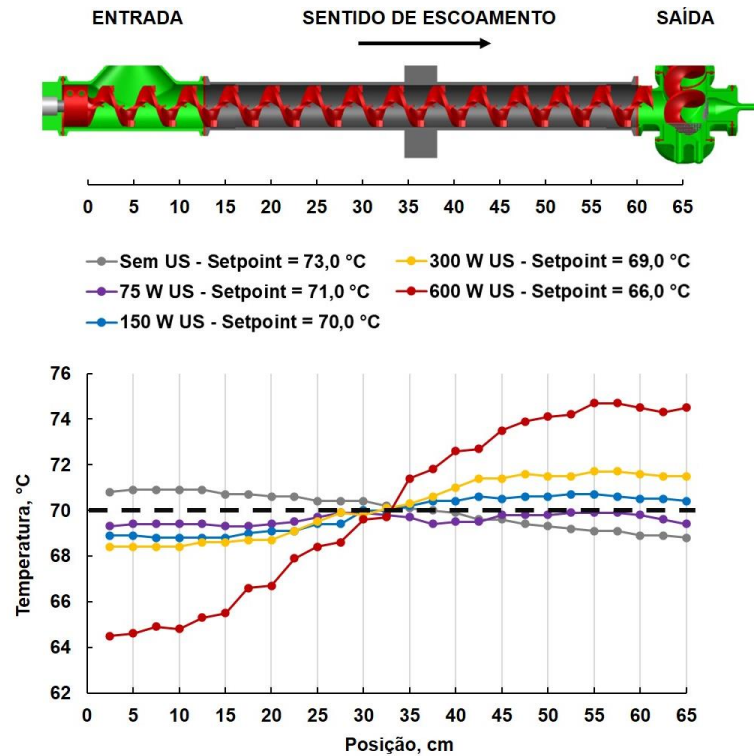


Figura 46. Perfil espacial de temperatura na presença de ultrassom. A linha tracejada corresponde à temperatura média desejada (70 °C). Os *setpoints* foram ajustados para que todas as condições apresentassem a mesma temperatura média de 70 °C. A vazão de recirculação da fase líquida foi de 350 mL min<sup>-1</sup>.

É possível observar um aumento linear da temperatura da fase líquida na região contida entre 15 e 55 cm, correspondente ao interior do aplicador de US, local onde a energia é dissipada mais intensamente. Também é possível observar que, na presença de US, o perfil de temperatura apresentou um comportamento invertido com relação à condição sem US. Isto é, a temperatura de saída da fase líquida do sistema foi superior à temperatura de entrada. Possivelmente, isto ocorreu devido à absorção da energia dissipada pelo US na fase líquida, a qual foi superior à energia perdida através das paredes do sistema, levando ao aumento da temperatura à medida que percorreu o sistema. Na ausência do US, como não havia uma fonte de energia que causasse o aquecimento da fase líquida, ocorreu a perda de calor através das paredes diminuindo a temperatura ao longo do sistema. À medida que a potência de US foi aumentada, maior foi a diferença de temperatura entre a entrada e a saída do sistema. Por exemplo, para 600 W de potência, a variação de temperatura foi de, aproximadamente, 10 °C. Já para 75 W, as temperaturas de entrada e saída da fase líquida foram equivalentes (69,3 e 69,4 °C, respectivamente).

É importante ressaltar que, quanto maior a potência de US aplicada, menor foi a temperatura de entrada da fase líquida no sistema (*setpoint* da unidade de controle de temperatura) para que a temperatura média resultasse em 70°C. No entanto, para a condição de 600 W de US, a dissipação de energia foi bastante intensa e a temperatura desejada de entrada do líquido (66,0 °C) só pode ser obtida através da remoção de calor do sistema. Para isso, foi feita necessária a circulação de água fria pela tubulação central da unidade de controle de temperatura (Figura 10C-26), possibilitando a obtenção da temperatura desejada.

Apesar das temperaturas médias para as condições apresentadas (com e sem US) terem sido iguais, é notável que as distribuições espaciais de temperatura ao longo do sistema foram bastante distintas. Na presença de US, principalmente para as condições de maior potência, a região próxima à saída do sistema apresentou uma temperatura significativamente mais elevada do que a região de entrada. Logo, a comparação dos resultados obtidos com e sem US seria comprometida caso estas diferenças não fossem consideradas, visto que condições distintas de temperatura seriam empregadas em cada situação.

Neste sentido, para assegurar condições equivalentes de comparação na presença ou ausência de US, um conjunto de resistências elétricas, que pode ser visto na Figura 47, foi adaptado ao sistema para simular o aquecimento, e por consequência, o perfil de temperatura existente na presença do US. Desta forma, foi assegurado que o eventual aumento de eficiência de extração na presença de US foi devido aos efeitos específicos desta fonte de energia alternativa, e não das diferenças na distribuição de temperatura ao longo do sistema.

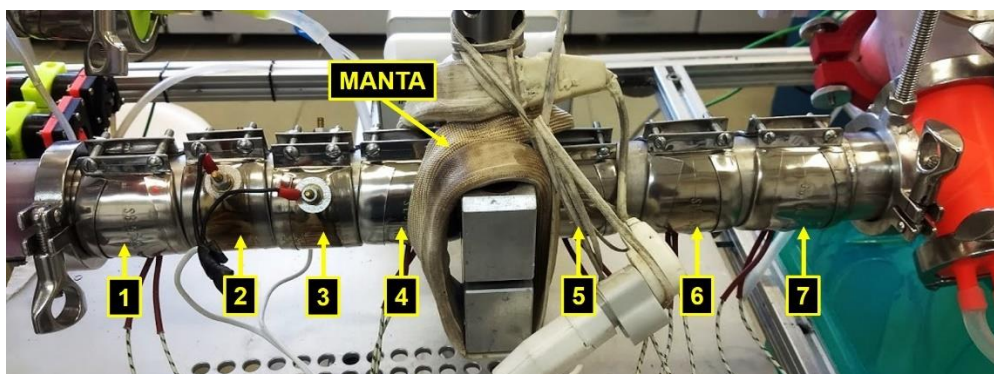


Figura 47. Resistências elétricas utilizadas para a simulação do perfil de temperatura gerado na presença de US.



As potências elétricas dos conjuntos de resistências 1-4, 5-7 e da manta de aquecimento (Figura 47) foram gradativamente ajustadas, através do uso de reguladores de tensão, até que o perfil de temperatura ao longo do sistema, medido com o auxílio de um termopar, se aproximou do obtido quando o US estava presente. As potências elétricas consumidas pelas resistências elétricas, nas condições otimizadas, estão apresentadas na Tabela 7, ao passo que os respectivos perfis espaciais de temperatura obtidos, na Figura 48.

Tabela 7. Potência elétrica consumida pelas resistências elétricas de simulação do perfil de temperatura. A temperatura média simulada foi de 70 °C.

Potência simulada, W	Potência consumida pelas resistências, W								Total
	1	2	3	4	5	6	7	Manta	
75	6	6	6	6	5	5	5	30	69
150	11	11	11	11	10	10	10	50	124
300	29	29	29	29	13	13	13	100	255

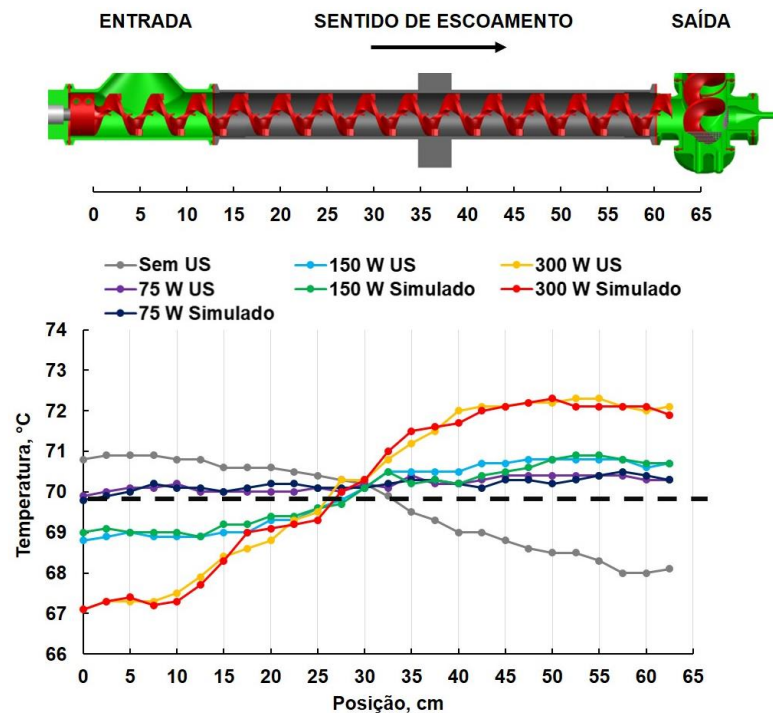


Figura 48. Perfis espaciais de temperatura obtidos com o uso de resistência elétrica de aquecimento. A temperatura média simulada foi de 70 °C, indicada pela linha tracejada. Os *setpoints* para a temperatura de entrada do líquido foram os mesmos utilizados quando a energia de US foi aplicada ao sistema.

Pode-se observar uma grande semelhança entre os perfis simulados e os obtidos na presença de US, indicando que condições equivalentes de distribuição de

temperatura ao longo do sistema. Deste modo, foi possível avaliar os efeitos específicos da energia do US no processo de extração nos experimentos posteriores. A potência elétrica consumida pelas resistências de aquecimento foi inferior à potência de US equivalente. Isto ocorreu pelo fato desta última corresponder à potência elétrica consumida pelos transdutores do sistema, e não, à potência de US de fato dissipada no meio. Logo, parte da potência aplicada foi dissipada em outras formas de energia que não na forma de US, como, por exemplo, pelo aquecimento dos transdutores e outros tipos de oscilações mecânicas das partes do sistema.<sup>144</sup>

É importante salientar que, devido às limitações operacionais, as medidas de temperatura foram realizadas sem a presença dos sólidos no interior do sistema. Além disso, a condição experimental que empregava 600 W de US não foi avaliada nos experimentos, tendo em vista a grande variação no perfil espacial de temperatura, o que comprometeria o controle de temperatura e o correto funcionamento do sistema.

#### 4.3.6.2 Potência absorvida e pressão acústica

Conforme apresentado anteriormente, o gerador do sistema de US controlava potência elétrica fornecida ao transdutor. Como ocorrem perdas no processo de conversão da energia elétrica para oscilações mecânicas, a potência efetivamente absorvida pela fase líquida é menor do que a potência elétrica consumida pelo transdutor.<sup>154</sup> Neste sentido, foi necessário estimar a quantidade de energia efetivamente absorvida pelo sistema, através da calorimetria, a fim de caracterizar o sistema utilizado.<sup>155</sup>

A potência acústica absorvida pela fase líquida foi estimada com base nos perfis de temperatura apresentados na (Figura 46), nos quais foi possível identificar a temperatura que a fase líquida entrou na região contida dentro do aplicador de US (posição 12,5 cm) e aquela que saiu (posição 60 cm). Através da Equação 13, foi calculada a potência perdida/absorvida, na forma de calor, para uma determinada condição.

$$P = Q\rho c(T_{\text{Saída}} - T_{\text{Entrada}}) \quad (13)$$

Em que, “P” é a potência perdida/absorvida [W], “Q” é a vazão da fase líquida [kg s<sup>-1</sup>], “ρ” é a densidade da fase líquida [kg m<sup>-3</sup>], “c” é a capacidade calorífica [J kg<sup>-1</sup>



$^{\circ}\text{C}^{-1}$ ], “ $T_{\text{Saída}}$ ” é a temperatura de saída [ $^{\circ}\text{C}$ ] e “ $T_{\text{Entrada}}$ ” é a temperatura de saída da fase líquida da região avaliada.

Na condição sem US, a única fonte de calor era a unidade de controle de temperatura. Deste modo, a fase líquida perdeu calor através das paredes metálicas do sistema à medida que escoou através do sistema, resultando em uma temperatura de saída menor que a de entrada. Considerando a densidade da fase líquida como  $988 \text{ kg m}^{-3}$  (a  $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ), a vazão como  $0,37 \text{ L min}^{-1}$ , a capacidade térmica como  $4190 \text{ J kg}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  e assumindo que estes parâmetros se mantiveram constantes ao longo do sistema, a perda de calor estimada para esta condição foi de  $71 \text{ W}$ .

Este cálculo também pode ser feito para estimar a potência absorvida quando o US estava presente. Para tanto, foi considerado que a perda de calor foi a mesma calculada anteriormente ( $71 \text{ W}$ ), o que é razoável, uma vez que as temperaturas médias ao longo do comprimento do tubo foram praticamente as mesmas, levando a uma perda de calor por convecção equivalente. A potência absorvida calculada foi de  $74$ ,  $120$  e  $199 \text{ W}$ , para as potências elétricas aplicadas nos transdutores de  $75$ ,  $150$  e  $300 \text{ W}$ , respectivamente. Também é possível calcular a densidade de energia de US, que foi de  $71$ ,  $114$  e  $190 \text{ W L}^{-1}$ , respectivamente (considerando  $1,05 \text{ L}$  como o volume interno do sistema). Considerando a área interna do aplicador de US como  $676 \text{ cm}^2$ , a intensidade acústica resultante para as potências de  $75$ ,  $150$  e  $300 \text{ W}$  foi de  $0,104$ ,  $0,169$  e  $0,281 \text{ W cm}^{-2}$ , respectivamente.

É possível observar que a potência acústica absorvida pela fase líquida foi inferior à potência de elétrica consumida pelo transdutor, provavelmente, devido à baixa eficiência de conversão do mesmo.<sup>151,153</sup> Adicionalmente, foi observada a elevação da temperatura do transdutor durante a operação do sistema, principalmente para as maiores potências empregadas, indicando que parte da energia elétrica consumida foi transformada em calor.<sup>154,156</sup> As maiores perdas observadas para as maiores potências elétricas podem ser explicadas pelo comportamento não linear do transdutor, bem como por eventuais diferenças na perda de calor através das paredes do sistema que não foram consideradas no cálculo.

Um experimento adicional foi feito para identificar a distribuição e homogeneidade do US ao longo do comprimento do sistema, através da medição da pressão acústica com o uso de um hidrofone,<sup>79</sup> que consiste em um dispositivo que converte a pressão acústica, gerada pelo US, em um sinal elétrico mensurável.<sup>63</sup> Os perfis obtidos para as potências de  $75$ ,  $150$  e  $300 \text{ W}$ , podem ser vistos na Figura 49.

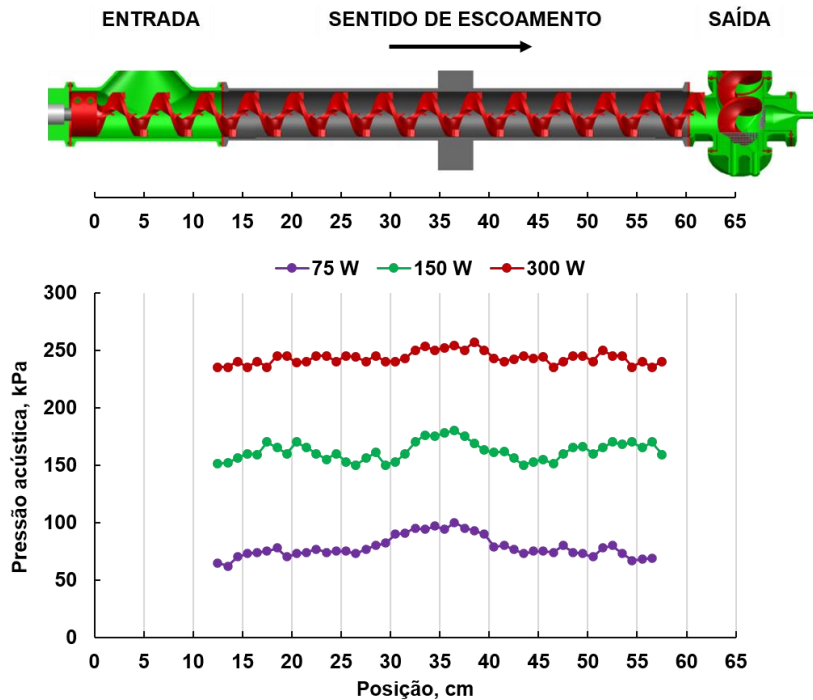


Figura 49. Perfil de pressão acústica ao longo do sistema.

Foi observada uma distribuição relativamente homogênea da pressão acústica ao longo do sistema para todas as condições avaliadas, sendo que valores mais elevados foram observados na região central do aplicador, local onde o transdutor se acopla ao tubo metálico. A homogeneidade da pressão acústica se deve fato de o tubo metálico inteiro vibrar e transferir energia para a fase líquida (a área interna do aplicador é de, aproximadamente,  $676 \text{ cm}^2$ ). Conforme esperado, quanto maior a potência de US aplicada, maior foi a pressão acústica obtida. A pressão acústica média foi de 78,1, 162 e 243 kPa para as potências de 75, 150 e 300 W, respectivamente.

É importante ressaltar que devido ao comprimento hidrofone relativamente curto (cerca de 27 cm), as medições de pressão acústica foram realizadas com o aplicador de US desacoplado do sistema e na ausência da fase sólida. Deste modo, é esperado que a presença das partículas sólidas, durante a operação do sistema, tenha causado a atenuação e dispersão das ondas sonoras, reduzindo os valores de pressão acústica apresentados. No entanto, cabe ressaltar que as partículas sólidas na fase líquida podem atuar como nucleantes para a formação das cavidades, o que favorece o processo de cavitação.<sup>157</sup>

#### 4.3.6.3 Comportamento dinâmico e eficiência de extração na presença de ultrassom

Após a caracterização do sistema de US, foram realizados experimentos de extração em fluxo contínuo. Durante estes experimentos, o comportamento dinâmico do sistema foi monitorado através da concentração de Cr na solução extratora ao longo da operação do sistema. Após a estabilização do sistema, foram coletadas amostras do sólido tratado para a determinação da concentração de Cr residual e avaliação da eficiência de extração. O comportamento dinâmico do sistema na presença de US e com o uso de resistências elétricas de aquecimento para simulação do perfil de temperatura, pode ser visto na Figura 50. As concentrações de Cr no sólido tratado e as respectivas eficiências de extração estão apresentadas na Figura 51.

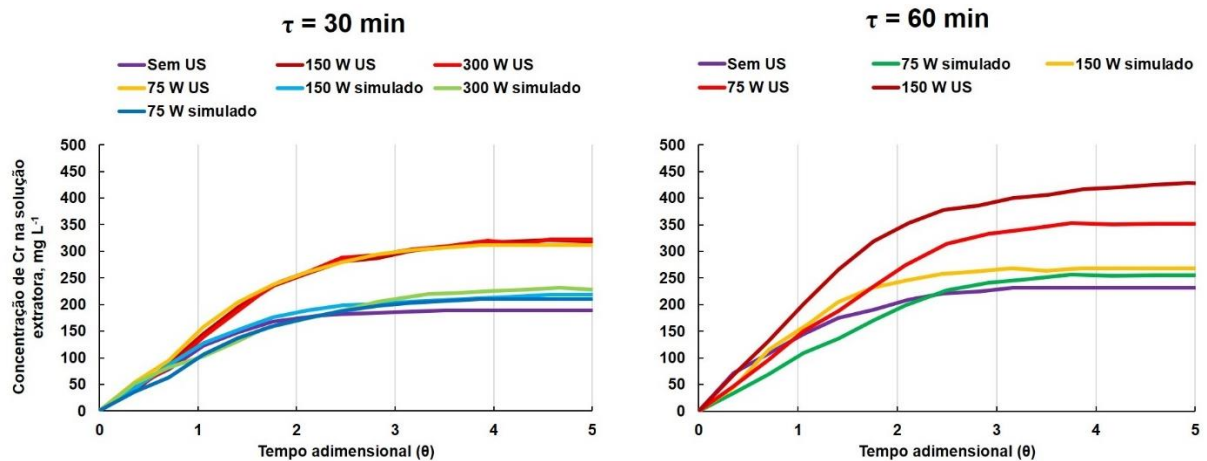


Figura 50. Comportamento dinâmico da concentração de Cr na solução extratora na presença de US e com o uso de resistência para a simulação do perfil de temperatura (simulado). Condições experimentais: 3% razão sólido/líquido, temperatura média de 70 °C.

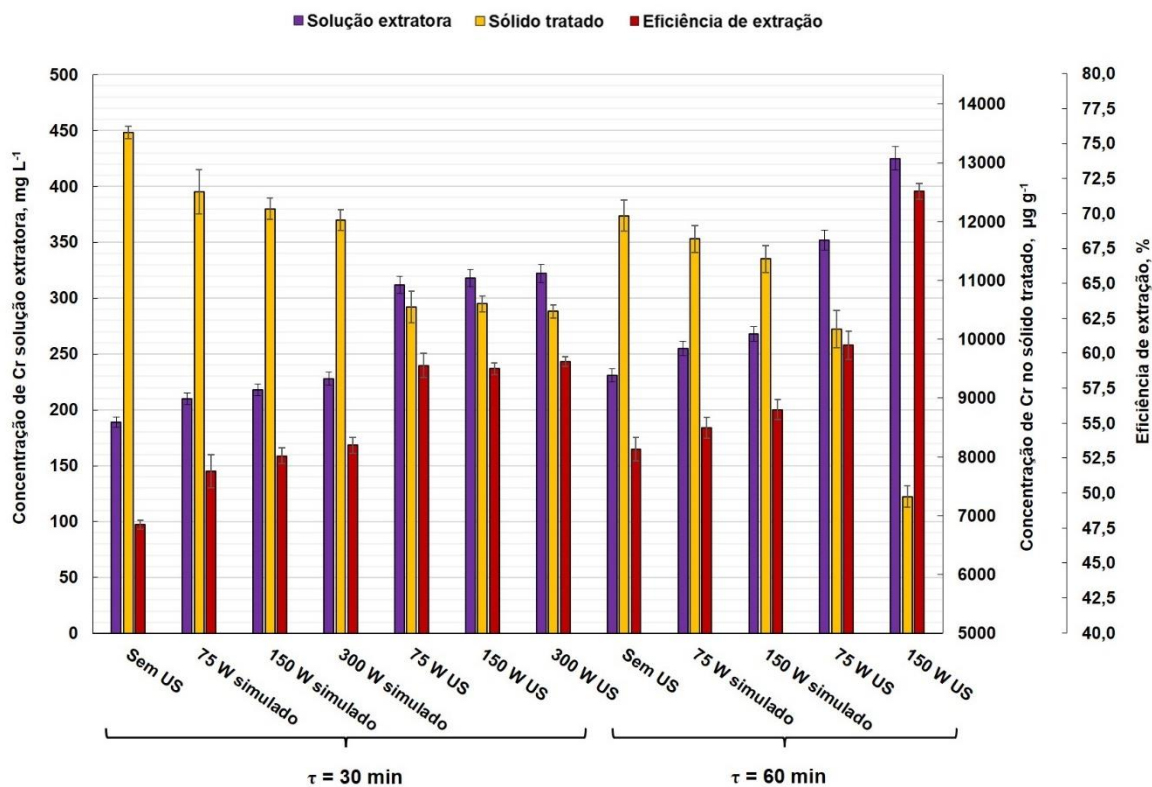


Figura 51. Resultados obtidos para a concentração de Cr na solução extratora (após a estabilização do sistema), concentração de Cr no sólido tratado e eficiência de extração, na presença do US, e com a simulação do perfil de temperatura.

O comportamento dinâmico do sistema, durante a estabilização, foi semelhante ao observado para a operação sem US, apresentado na Figura 40, em que um rápido aumento na concentração de Cr na solução extratora ocorreu até  $\theta = 2$  e o estado estacionário foi atingido quando  $\theta \geq 4$ , para todas as condições avaliadas. Logo, é possível concluir que o US não alterou o comportamento dinâmico do sistema, visto que o tempo necessário para a estabilização não foi afetado.

Para a condição de 30 min de tempo de residência, é possível observar que a presença do US aumentou a concentração de Cr na solução extratora em comparação com as condições com aquecimento simulado. Por exemplo, quando as condições de 75 W simulado com a de 75 W US são comparadas, observa-se um aumento na concentração de Cr de  $210 \pm 5$  para  $312 \pm 8$  mg L<sup>-1</sup>, respectivamente, indicando que o US aumentou a eficiência do processo em cerca de 48,6%. Com relação à avaliação da potência do US aplicada ao meio, não foi observado um aumento significativo na eficiência do processo quando esta foi superior a 75 W (teste *t-student*, nível de confiança de 95%). Logo, 75 W de potência de US foi a condição ótima de operação

para o tempo de residência de 30 min. Nesta condição, foi obtido um sólido tratado com  $10.549 \pm 274 \mu\text{g g}^{-1}$  de Cr residual, correspondendo a uma eficiência de extração de  $59,2 \pm 1,1\%$ .

Para a condição de 60 min de tempo de residência, também foi observado o aumento de desempenho na presença do US. Para a potência de US 150 W, por exemplo, a concentração de Cr em solução aumentou de  $268 \pm 7$  para  $425 \pm 11 \text{ mg L}^{-1}$  (58,6%), quando comparada à condição de 150 W com perfil de temperatura simulado. Diferentemente da condição de 30 min de tempo de residência, em que o aumento da potência de US não levou a um ganho significativo no processo, quando a potência de US foi aumentada de 75 para 150 W, foi observado o aumento de  $352 \pm 9$  para  $425 \pm 11 \text{ mg L}^{-1}$  (20,7%) na concentração de Cr na solução extratora. No entanto, quando a potência de 300 W foi avaliada, foi observada a fragmentação excessiva da fase sólida e o entupimento dos filtros do sistema, impossibilitando o uso desta potência de US. Desta forma, para o tempo de residência de 60 min, a condição de 150 W US foi estabelecida, pois o sistema pôde operar continuamente por mais de 12 h sem ter sido observada a obstrução dos filtros ou outro tipo de problema operacional. Além do mais, nesta condição operacional foi obtida a maior eficiência de extração dentre os experimentos realizados em fluxo contínuo ( $71,7 \pm 0,7\%$ ), gerando um sólido com concentração de Cr residual de  $7.327 \pm 180 \mu\text{g g}^{-1}$ .

A eficiência de extração obtida para a condição de 150 W US, tempo de residência de 60 min e  $70^\circ\text{C}$  ( $71,7 \pm 0,7\%$ ), foi superior a obtida a  $80^\circ\text{C}$  e tempo de residência de 60 min na ausência de US ( $67,7 \pm 1,0\%$ ). Logo, o uso da energia do US permitiu uma redução de  $10^\circ\text{C}$  na temperatura de operação, sem perda de eficiência de extração. A redução da temperatura de operação pode ser considerada como vantajosa, pois minimiza a degradação da fração proteica, aumentando o rendimento do processo.<sup>10</sup> Também é possível observar que a energia do US reduziu o tempo necessário para atingir a mesma eficiência de extração. Por exemplo, a eficiência obtida usando 75 W US e 30 min de tempo de residência ( $59,2 \pm 1,1\%$ ) foi maior do que a obtida com 60 min de tempo de residência, mas sem US ( $54,7 \pm 0,9\%$ , 75 W simulado). Além disso, somente após 120 min de extração sem US (75 W simulado) foi observada uma eficiência de extração equivalente à obtida com 75 W US ( $59,5 \pm 1,1\%$ ). Este resultado mostra que o uso de US pode reduzir pelo menos pela metade o tempo necessário para atingir eficiências de extração semelhantes.

É importante ressaltar que, quando são comparadas as eficiências obtidas para 150 W de aquecimento simulado com 150 W de US, foi observado um aumento de 28,0% na eficiência de extração (de  $56,0 \pm 0,9$  para  $71,7 \pm 0,7\%$ , respectivamente). No entanto, a concentração de Cr no sólido tratado reduziu de  $11.367 \pm 227 \mu\text{g g}^{-1}$  (150 W simulado) para  $7.327 \pm 180 \mu\text{g g}^{-1}$  (150 W US) quando US foi aplicado, o que corresponde a uma redução de 35,5%. Esta diferença de interpretação deve-se ao fato da concentração inicial de Cr no sólido, a qual era relativamente alta ( $25.839 \pm 504 \mu\text{g g}^{-1}$ ), ser utilizada no denominador da equação empregada para o cálculo da eficiência de extração, tornando menos expressiva a diferença entre as eficiências obtidas.

Nas condições operacionais em que temperaturas superiores a 70 °C ou tempos de residência acima de 60 min foram empregados na presença de US, foi observado o entupimento dos filtros do sistema por um material com aspecto gelatinoso, o qual pode ser visto na Figura 52.

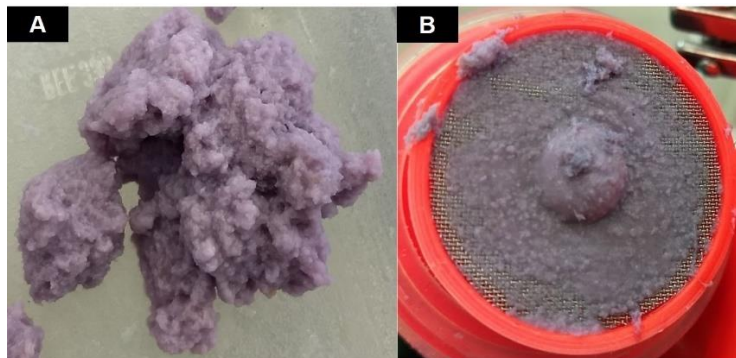


Figura 52. Aspecto A) do sólido obtido e B) da superfície do filtro metálico nas condições operacionais em que foi observado o entupimento do sistema.

Provavelmente, o aspecto do material mostrado na Figura 52 seja resultante da exposição da fração proteica por um longo período a uma temperatura relativamente elevada na presença de US. Desta forma, o efeito do US na extração pôde ser investigado somente para a temperatura de 70 °C e tempo de residência menor ou igual a 60 min. É importante salientar que estas condições operacionais não puderam ser empregadas devido às limitações operacionais e configurações do sistema proposto, e não à impossibilidade técnica de execução do processo de extração. Se, eventualmente, outra estratégia fosse utilizada para a separação sólido-líquido na seção de descarga do sistema ou mesmo implementada outra forma de controle de

temperatura, possivelmente seria possível operar o sistema nas condições operacionais supracitadas, as quais levariam a maiores eficiências de extração.

Após os experimentos feitos com o uso do US, pode-se concluir que as eficiências de extração obtidas na presença de US foram sempre superiores às obtidas com o aquecimento simulado por resistências elétricas. Logo, como as mesmas condições de temperatura estavam presentes nos dois casos, é possível inferir que o aumento na eficiência do processo foi devido aos efeitos gerados pela presença do US no meio, e não como resultado dos perfis de distribuição de temperatura interna distintos destas condições. A propagação do US no líquido e o processo de cavitação possivelmente aumentaram a agitação e turbulência do meio, aumentando as taxas de transferência de massa.<sup>68</sup> A implosão de bolhas de cavitação nas proximidades das partículas sólidas de couro pode ter levado à criação de altas tensões de cisalhamento que promoveram o rompimento de estruturas (como evidenciado pela degradação do material após exposição ao US com elevada potência ou por longo período) e micro-jatos que forçaram a penetração da solução extratora através da superfície das partículas, intensificando a taxa de transferência de massa do soluto e, conseqüentemente, a eficiência de extração.<sup>68,72</sup>

Embora não tenha sido medida, a fragmentação de partículas sólidas também pode ter ocorrido em decorrência das ondas de choque geradas durante o colapso das bolhas de cavitação, reduzindo o tamanho das partículas e aumentando a área superficial, o que aumenta as taxas de extração.<sup>158</sup> Somado aos efeitos mecânicos causados pelo US, a formação de radicais químicos, pela quebra de moléculas de água e outras espécies químicas durante a implosão das bolhas de cavitação, pode ter afetado a estabilidade química de alguns compostos, principalmente os formados entre o colágeno e o Cr, facilitando o processo de extração.<sup>68,69</sup>

Além do mais, ao comparar os resultados obtidos para a condição de potência simulada e a condição sem US, observa-se um pequeno aumento na concentração de Cr na solução extratora à medida que a potência das resistências elétricas foi aumentada. Isto provavelmente ocorreu devido às maiores temperaturas obtidas na seção de saída do sistema à medida que a potência foi aumentada, conforme apresentado na Figura 48. Desta forma, o sólido empobrecido em Cr que se encontrava próximo à seção de saída do sistema, foi submetido a temperaturas mais elevadas do que na condição sem US, resultando em maiores eficiências de extração. Além disso, na condição sem US, o gradiente de temperatura radial era invertido com

relação à condição que utilizava resistências elétricas de aquecimento. Logo, as paredes do sistema encontravam-se mais frias que o líquido, visto que estavam expostas ao ambiente. Por consequência, a região da fase líquida próxima às paredes apresentava uma menor temperatura, fazendo com que a velocidade da extração fosse reduzida neste local, contribuindo para a menor eficiência observada.

Para auxiliar na identificação dos efeitos gerados pela introdução da energia do US no meio, foi realizado um experimento para a obtenção da DTR na presença de 150 W de US. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 53.

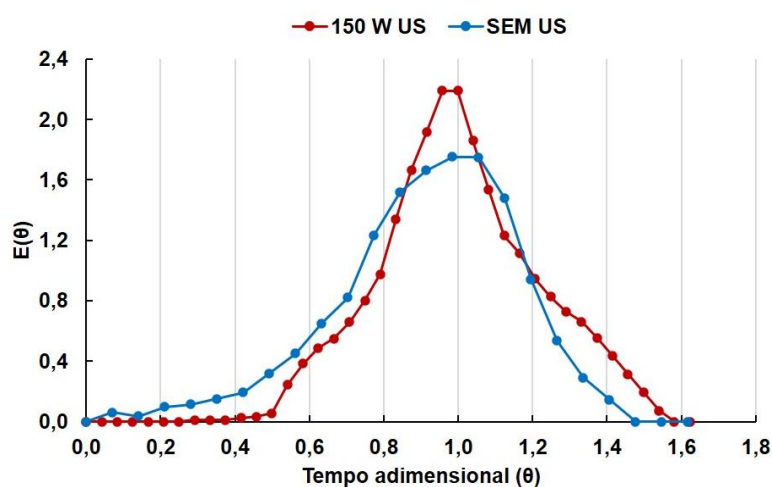


Figura 53. Distribuição de tempos de residência obtida na ausência e na presença de 150 W de US. O tempo de residência teórico foi de 60 mim.

Pode-se observar que na presença de US, o traçador começou a ser detectado a partir de  $\theta \geq 0,5$ , ao passo que em um tempo inferior ( $\theta \geq 0,2$ ) na ausência deste. Desta forma, um pico relativamente mais estreito e intenso foi obtido com o uso do US, resultando em um tempo de residência médio de 60,1 min, com variância de 2,8  $\text{min}^2$ . O tempo de residência médio foi mais próximo ao teórico (60 min) e a variância foi inferior à obtida sem US (14,5  $\text{min}^2$ ), indicando uma menor dispersão das partículas ao longo do sistema. Desta forma, as partículas permaneceram por um tempo médio relativamente maior dentro do sistema na presença de US, levando a uma maior extensão da extração. Assim, a menor dispersão das partículas, somada aos efeitos causados pela presença do US no meio, conforme discutido anteriormente, possivelmente foram os causadores da intensificação do processo de extração.



#### 4.3.7 Perfil de Cr na fase sólida

Em sistemas de fluxo contínuo como, por exemplo um reator de fluxo pistonado, o perfil de concentração espacial é uma informação geralmente obtida, matematicamente ou experimentalmente, para a identificação e entendimento do comportamento do sistema.<sup>62</sup> Neste trabalho, os perfis de concentração de Cr na fase sólida ao longo do sistema foram obtidos experimentalmente, na presença e na ausência de US. Para tanto, amostras da fase sólida foram coletadas ao longo do comprimento da rosca transportadora para a posterior determinação do teor de Cr presente. Os perfis de concentração obtidos estão apresentados na Figura 54.

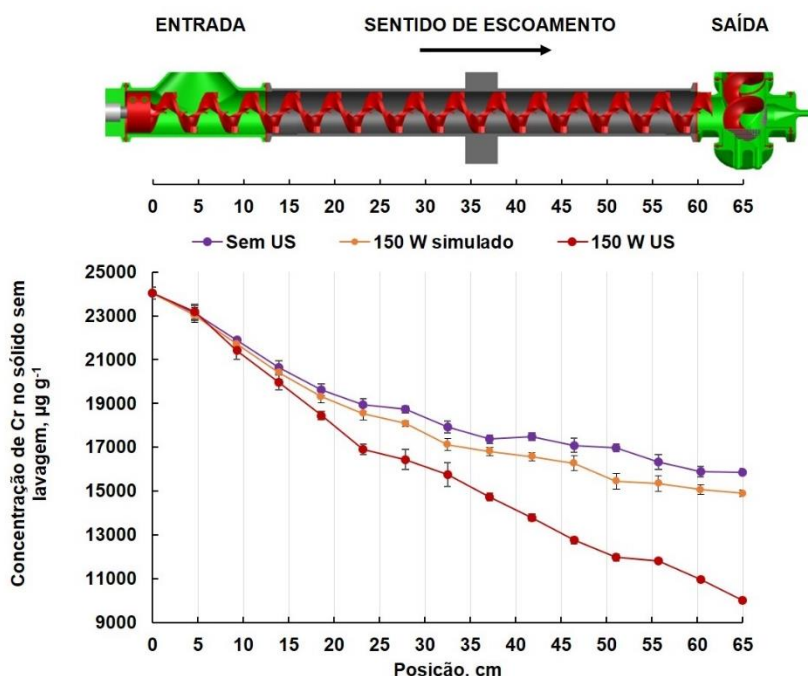


Figura 54. Perfil espacial de Cr na fase sólida, ao longo do sistema de extração, para as condições de 150 W de US, 150 W de aquecimento simulado e sem US. A concentração de Cr apresentada é relativa ao sólido sem o processo de lavagem. Condições experimentais: 60 min de tempo de residência a 70 °C.

É possível observar uma queda acentuada na concentração de Cr na parte inicial do sistema, entre 0 e 23 cm, para a condição sem US. Na posição entre 37,5 e 65 cm, é possível observar um decréscimo menos acentuado da concentração, indicando que o processo de extração desacelerou em direção à saída do sistema, possivelmente devido à temperatura relativamente menor encontrada nessa região, somada à diminuição da velocidade devido à menor concentração de Cr no sólido.

Um perfil semelhante foi obtido para a condição de 150 W simulado, porém o decréscimo da concentração foi mais acentuado a partir da posição 20 cm. Ao contrário da condição anterior, a temperatura foi mais elevada nesta região devido à presença das resistências de aquecimento (Figura 48), o que possivelmente favoreceu a extração. Na presença de US, o declínio da concentração de Cr na fase sólida foi mais acentuado e manteve-se constante ao longo do comprimento do sistema, indicando que o US intensificou o processo de extração, corroborando com os resultados apresentados anteriormente.

É possível observar que, na presença de US, a concentração de Cr na região contida entre 60 e 65 cm apresentou um declínio acentuado. Logo, se eventualmente o comprimento do sistema fosse aumentado, seria observado um aumento na eficiência, visto que haveria a possibilidade de prosseguir com o processo de extração. Já na ausência de US, o aumento do comprimento não traria ganhos significativos, pois na região próxima à saída do sistema foi observado um perfil de estabilidade.

Cabe destacar que, devido à recirculação contínua da solução de extração para o controle de temperatura do sistema, é esperado que o gradiente de concentração de Cr na fase líquida ao longo do comprimento do sistema seja pequeno. Logo, não foram realizados experimentos referentes à medição desta propriedade do sistema.

#### **4.3.8 Caracterização do sólido após o processamento**

Após a obtenção da condição otimizada de extração, foi feita a caracterização do sólido por MEV. O aspecto visual da amostra, bem como os espectros de EDS, antes e após o processamento, podem ser vistos na Figura 55.

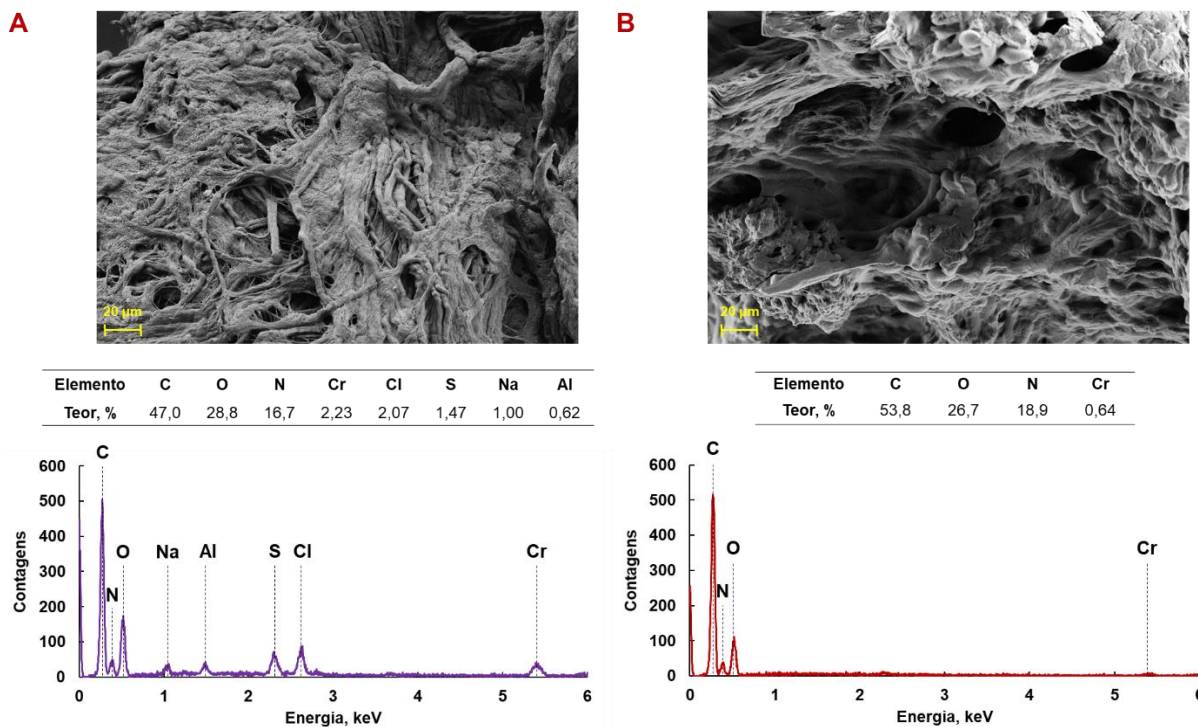


Figura 55. Aspecto visual e espectro de EDS para a amostra de couro curtido A) antes e B) após o processamento na condição otimizada ( $\tau = 60$  min,  $70$  °C,  $150$  W US). Magnificação de  $1000\times$ .

Na imagem obtida antes do processamento (Figura 55A), pode ser observada a estrutura fibrilar do colágeno do couro curtido. O espectro de EDS indica a presença de Cr, bem como de outros constituintes da amostra, como Na, Al, S e Cl. Após o processamento na condição otimizada (Figura 55B), pode ser observado que a estrutura fibrilar foi degradada devido à remoção parcial do Cr do material, o qual forma ligações cruzadas entre as cadeias de colágeno e auxilia na manutenção da estrutura física do material.<sup>21</sup> Também pode ser observada uma maior porosidade na amostra e uma estrutura superficial com aspecto rugoso, possivelmente, como resultado dos efeitos mecânicos gerados pelo processo de cavitação, como, por exemplo, os micro-jatos. O espectro de EDS mostra que grande parte do Cr foi removida. Adicionalmente, os outros constituintes da matriz também foram removidos (Na, Al, S e Cl), possivelmente, pela ação da solução extratora.

#### 4.3.9 Consumo energético

A potência elétrica consumida pelo sistema foi monitorada durante os experimentos em fluxo contínuo para a comparação do consumo energético entre as

condições avaliadas. Devido ao fato de os circuitos elétricos presentes no sistema de extração serem compostos por resistores, capacitores e indutores, os quais apresentam comportamentos distintos, foi realizada a medida da potência ativa e reativa de cada situação, com o auxílio de um wattímetro, para o posterior cálculo da potência aparente, que representa a potência total consumida por um circuito elétrico.<sup>153</sup> As potências elétricas medidas durante os experimentos realizados em fluxo contínuo, estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8. Potência elétrica consumida pelo sistema durante a extração em fluxo. A corrente elétrica foi calculada para a tensão de 220 V.

Potência elétrica		70 °C, sem US	80 °C, sem US	70 °C, 150 W simulado	70 °C, 150 W US
Potência ativa, W	Unidade controle de temperatura	255 ± 7	363 ± 10	163 ± 5	179 ± 5
	Resistências elétricas	-	-	122 ± 4	-
	Gerador US	-	-	-	122 ± 4
	<b>Total</b>	255 ± 7	363 ± 10	285 ± 6	301 ± 6
Potência reativa, VAr	Gerador US	-	-	-	223 ± 7
	<b>Total</b>	-	-	-	223 ± 7
	Fator de potência	1,0	1,0	1,0	0,80
	Potência aparente, VA	255 ± 7	363 ± 10	285 ± 6	375 ± 7
	Corrente, A	1,16	1,65	1,30	1,70

Para a condição sem US, quando somente as resistências elétricas da unidade de controle de temperatura estavam ativas, é possível observar que com o aumento da temperatura de operação, de 70 para 80 °C, a potência aparente aumentou de 255 ± 7 para 363 ± 10 VA, o que representa um aumento de 42,4%. Possivelmente, isto ocorreu pela maior quantidade de energia necessária para o aquecimento da fase líquida até a temperatura de 80 °C, somada à maior dissipação de calor para o ambiente. Além do mais, o fator de potência foi igual 1,0, indicando que o circuito elétrico desta condição era composto unicamente por resistores e toda a energia elétrica consumida foi transformada em calor.

Para a condição experimental de aquecimento simulado (150 W simulado), observa-se que uma menor potência foi consumida pela unidade de controle de temperatura, quando comparada com a condição sem US (163 ± 5 versus 255 ± 7 VA,

respectivamente). Isto possivelmente ocorreu, pois, parte da energia necessária para o aquecimento da solução foi fornecido pelas resistências elétricas de simulação do perfil de temperatura ( $122 \pm 4$  VA). No entanto, a potência elétrica total consumida foi maior ( $285 \pm 6$  versus  $255 \pm 7$  VA), visto que as resistências utilizadas para a simulação estavam expostas ao ambiente, dissipando parte da energia consumida. Como o circuito elétrico também era puramente resistivo, o fator de potência foi igual a 1,0.

Na presença de 150 W de US, a potência ativa total foi próxima à consumida pelo aquecimento simulado ( $301 \pm 6$  versus  $285 \pm 6$  W, respectivamente). No entanto, um fator de potência mais baixo foi observado (0,80), indicando a presença de potência reativa, causada pelos indutores e capacitores presentes no circuito elétrico do gerador de US.<sup>153</sup> Logo, a potência aparente dessa condição, foi 31,6% por cento superior à condição de 150 W simulado ( $375 \pm 7$  versus  $285 \pm 6$  VA, respectivamente), indicando um maior consumo energético na presença de US (que também pode identificado pela maior corrente elétrica desta condição). Apesar do uso do US ter levado a uma maior eficiência de extração, o consumo energético foi maior quando comparado a condição que empregou as resistências elétricas de aquecimento. No entanto, ao comparar com a condição de 80 °C sem US, na qual uma eficiência de extração mais próxima à obtida com US foi obtida, observa-se um gasto energético equivalente ( $375 \pm 7$  versus  $363 \pm 10$  VA, respectivamente). Portanto, para ser possível a obtenção de uma eficiência equivalente à obtida na presença de US, é necessário aumentar a temperatura do sistema, que acaba por gerar um consumo energético semelhante, porém, mais susceptível à degradação do material. Neste sentido, o uso do US mostra-se como vantajoso, pois permite operar com menor temperatura, mantendo a eficiência de extração elevada e consumindo uma quantidade de energia equivalente.

Além disso, como mostrado anteriormente, a energia do US permitiu reduzir pelo menos pela metade o tempo de residência necessário para atingir eficiências de extração semelhantes. Para a condição operacional de 75 W US e 30 min de tempo de residência, por exemplo, a energia consumida durante um tempo de residência é cerca de 705 kJ, e para a condição de 75 W simulado e 60 min de tempo de residência, é cerca de 986 kJ (valores não apresentados na Tabela 8). Assim, pode-se observar um consumo global de energia menor quando o US foi empregado, além de requerer um tempo menor e gerar uma eficiência de extração mais elevada. É importante

mencionar que para o tempo de residência de 30 min, a vazão da solução extratora introduzida no sistema foi o dobro daquela usada com tempo de residência de 60 min (41,8 versus 20,8 mL min<sup>-1</sup>, respectivamente). Portanto, uma maior potência foi consumida pela unidade de controle de temperatura para aquecer a solução extratora à mesma temperatura.

Um fato importante a ser observado é que o gerador de US operou somente com 15% da potência nominal (1000 W), o que pode ter levado a uma eficiência energética relativamente baixa (visualizada pelo baixo fator de potência). Além disso, a potência reativa consumida pelo gerador poderia ser eliminada através da correção do fator de potência com o uso de indutores ou capacitores, fazendo com que a potência aparente se igualasse à potência ativa.<sup>153</sup> Adicionalmente, após a definição da potência ótima de operação, poderia ser utilizado um sistema de US corretamente dimensionado para a aplicação, o que traria uma maior eficiência energética.

É importante saliente que, como o sistema utilizado neste trabalho, consistiu em um protótipo experimental, o qual sofreu várias modificações e reconfigurações ao longo do trabalho, não foram feitos esforços a fim de melhorar a eficiência térmica do sistema. Acredita-se que através do aperfeiçoamento do isolamento térmico do sistema, a dissipação de calor para o ambiente seria reduzida e, por consequência, o consumo energético.

#### **4.3.10 Balanço de massa**

Após o término dos experimentos de extração em fluxo contínuo, foi realizado um balanço de massa teórico e um experimental para verificar a consistência dos dados obtidos, permitindo a identificação de eventuais perdas que ocorreram durante a operação do sistema.

O balanço de massa teórico foi elaborado para a operação em regime estacionário, obtido quando a concentração de Cr na solução extratora tornou-se constante. Para tanto, foi considerado que a concentração de Cr na fase líquida era homogênea, e que o Cr entrou no sistema somente através da fase sólida e saiu através do sólido tratado e da solução extratora. Além disso, não houve geração, acúmulo ou taxa líquida de produção/consumo químico de Cr no sistema. Deste modo, a vazão mássica de entrada de Cr foi igual a vazão de saída, conforme mostrado no balanço de massa para Cr da Equação (14).

$$Q_{S,entrada} \cdot C_{S,entrada} + Q_{L,entrada} \cdot C_{L,entrada} = Q_{S,saída} \cdot C_{S,saída} + Q_{L,saída} \cdot C_{L,saída} \quad (14)$$

Em que,

- Vazão de entrada de sólidos, em base seca:  $Q_{S,entrada}$  [ $\text{g min}^{-1}$ ];
- Vazão de saída de sólidos, em base seca:  $Q_{S,saída}$  [ $\text{g min}^{-1}$ ];
- Concentração de Cr na entrada de sólidos:  $C_{S,entrada}$  [ $\text{mg g}^{-1}$ ];
- Concentração de Cr na saída de sólidos (sem lavagem):  $C_{S,saída}$  [ $\text{mg g}^{-1}$ ];
- Vazão de entrada da solução extratora:  $Q_{L,entrada}$  [ $\text{L min}^{-1}$ ];
- Vazão de saída da solução extratora:  $Q_{L,saída}$  [ $\text{L min}^{-1}$ ];
- Concentração de Cr na entrada de solução:  $C_{L,entrada}$  [ $\text{mg L}^{-1}$ ];
- Concentração de Cr na saída de solução:  $C_{L,saída}$  [ $\text{mg L}^{-1}$ ].

As vazões de entrada e saída da solução extratora foram iguais, ( $Q_{L,entrada} = Q_{L,saída}$ ), da mesma forma que as vazões de entrada e saída da fase sólida, ( $Q_{S,entrada} = Q_{S,saída}$ ), em base seca. A concentração de Cr na entrada da solução extratora foi igual zero ( $C_{L,entrada} = 0$ ) e o volume de solução extratora retido pelo sólido tratado foi desconsiderado. Após a aplicação de tais considerações na Equação 14, obtém-se a Equação 15.

$$C_{S,saída} = C_{S,entrada} - \frac{Q_{L,entrada}}{Q_{S,saída}} C_{L,saída} \quad (15)$$

Um resultado relevante fornecido pela Equação 15 é a concentração máxima de Cr que poderia ser obtida na solução extratora se a eficiência de extração fosse 100%. Para a condição de 3% de razão sólido/líquido, a concentração máxima de Cr seria de cerca de  $649 \text{ mg L}^{-1}$ , independentemente do tempo de residência, temperatura ou da presença de US.

Esta equação também foi empregada para verificar a consistência dos dados experimentais. Para tanto, foi elaborado um gráfico da Equação 15 junto com os pontos experimentais, que pode ser visualizado na Figura 56.

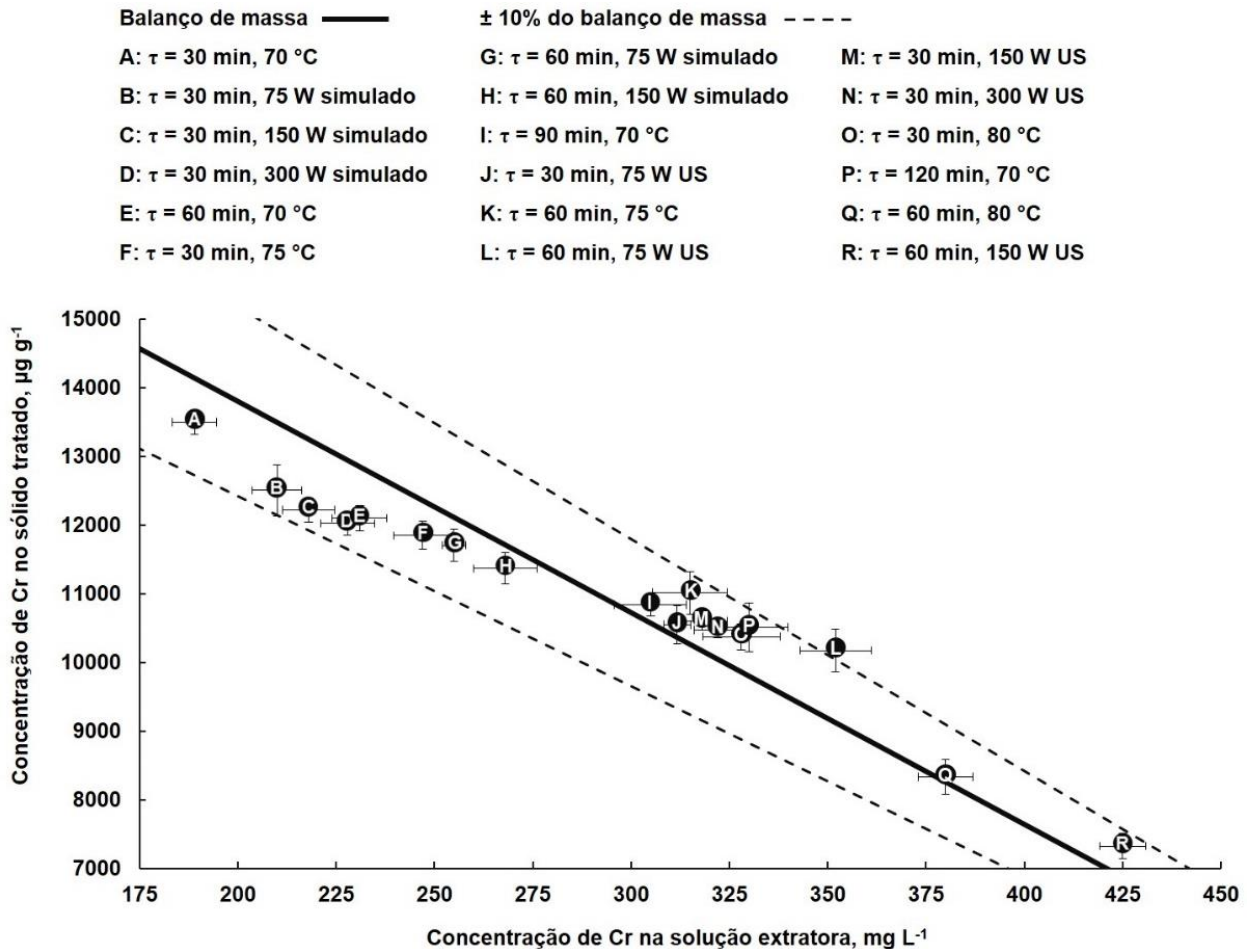


Figura 56. Comparação dos resultados experimentais com o balanço de massa teórico. As linhas tracejadas correspondem a valores  $\pm 10\%$  em torno da linha de balanço de massa.

É possível observar que todos os pontos experimentais se encontraram em um intervalo entre  $\pm 10\%$  (linhas tracejadas) da linha de balanço de massa que descreve o comportamento do sistema. Logo, pode-se inferir que estes foram consistentes e indicaram que não houve perdas significativas durante a operação do sistema desenvolvido.

É importante mencionar que o balanço de massa foi inicialmente calculado utilizando a concentração de Cr no sólido sem a etapa de lavagem. No entanto, experimentos realizados posteriormente mostraram que a concentração de Cr após a etapa de lavagem foi cerca de 77% daquela sem lavagem. Desta forma, esta correlação foi utilizada para corrigir a equação de balanço de massa apresentada na Figura 56.



Além do balanço de massa teórico, um balanço de massa experimental foi realizado através da medição quantidade de sólidos e líquidos que entraram e saíram do sistema durante um determinado período de operação. Com este experimento, foi possível verificar as perdas que podem ter eventualmente ocorrido durante a operação do sistema. Os resultados obtidos para este experimento são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Balanço de massa experimental obtido para as frações líquida e sólida e para o cromo. Condições experimentais: 60 min de tempo de residência, 70 °C e 3% de relação sólido/líquido. O tempo de operação foi de 127 min.

Fase líquida		
<b>Entrada</b>	Solução extratora, mL	2633
	Água inserida pelos sólidos, mL	94,8
	Total, mL	2728
<b>Saída</b>	Solução extratora, mL	2250
	Solução retida pelos sólidos, mL	226
	Total, mL	2476
<b>Recuperação, %</b>		90,7
Fase sólida		
<b>Entrada</b>	Sólidos secos, g	67,5
	Total, g	67,5
<b>Saída</b>	Sólidos úmidos, g	396
	Teor de umidade, %	83,3
	Sólidos secos, g	66,1
	Total, g	66,1
	<b>Recuperação, %</b>	97,9
Cromo		
<b>Entrada</b>	Cr inserido pelos sólidos, mg	1749 ± 34
	Total, mg	1749 ± 34
<b>Saída</b>	Cr na solução extratora, mg	842 ± 12
	Cr nos sólidos sem lavagem, mg	765 ± 15
	Cr na solução retida pelos sólidos, mg	84,4 ± 1,2
	Total, mg	1691 ± 19
<b>Recuperação, %</b>		96,7 ± 2,2

Os resultados do balanço de massa mostram que uma recuperação de 90,7% foi obtida ao comparar a quantidade de líquidos que foi introduzida no sistema com aquela obtida no final do processo. As perdas (9,3%) podem ser explicadas pela evaporação da água, uma vez que foram utilizados 70 °C para este experimento. Para a fase sólida, foi observada uma recuperação de 97,9% e as perdas podem ser devido às pequenas partículas sólidas que atravessaram os filtros do sistema, sendo

coletadas juntamente com a solução de extração. O balanço de massa para Cr mostra que  $96,7 \pm 2,2\%$  do Cr inserido no sistema foi recuperado no final do processo. Esta pequena perda observada provavelmente se deve pelas incertezas durante a etapa de quantificação do Cr. Logo, pode-se concluir que os resultados experimentais obtidos são consistentes, visto que as recuperações para as fases líquida, sólida e principalmente para o Cr foram muito próximas das condições ideais.

#### **4.3.11 Escala do processo**

Após o desenvolvimento do sistema proposto, é possível fazer uma comparação com o sistema em batelada previamente estudado na literatura.<sup>10</sup> No trabalho em batelada, a produtividade alcançada foi de cerca de 3 g de couro úmido a cada 30 min de processamento (não levando em consideração o tempo necessário para as etapas de lavagem), o que correspondia a uma taxa de processamento de sólidos de  $0,100 \text{ g min}^{-1}$ . Na condição otimizada do sistema em fluxo contínuo proposto neste trabalho, cerca de 5,3 g de sólidos foram processados a cada 4,22 min, resultando em uma taxa de  $1,25 \text{ g min}^{-1}$ , o que demonstra que a produtividade obtida foi cerca de 12,5 vezes superior ao processo em batelada. Todavia, há de se considerar que as eficiências de extração não foram semelhantes entre os dois processos, pois a obtida em batelada foi superior à obtida com o sistema em fluxo contínuo.

Com relação à escala do processo, a empresa que forneceu os resíduos de couro curtido necessita processar cerca de 470 kg de resíduo por dia. Desta forma, o sistema desenvolvido possui uma escala cerca de 274 vezes menor que a demanda real da empresa. Neste sentido, um sistema de extração com um volume interno de 288 L seria necessário para processar a quantidade de resíduos diária gerada pela empresa. Considerando que as proporções do equipamento em escala real sejam equivalentes ao protótipo desenvolvido, o equipamento consistiria em um tubo de 306 mm de diâmetro e 3,9 m de comprimento, contendo uma rosca transportadora com 270 mm de diâmetro. O gasto de  $\text{Na}_4\text{-EDTA}$  seria de  $115 \text{ kg dia}^{-1}$ , dissolvido em um volume total de solução de cerca de  $8 \text{ m}^3$ .

Outro aspecto importante do sistema desenvolvido é referente à intensificação do processo de extração. A energia do US permitiu a redução da temperatura de operação e do tempo de residência, que leva a condições mais brandas de operação.

Além disso, o processo proposto é bastante simples e possui apenas duas etapas: extração e lavagem. Os métodos convencionais de tratamento deste resíduo, como o processo de hidrólise, requerem diversas etapas de operação e a aplicação de inúmeros reagentes para conseguir separar o Cr da fração proteica. Neste sentido, é possível entender que o processo reduz a quantidade de etapas e reagentes necessários para o tratamento do resíduo, intensificando o processo de tratamento deste resíduo.



## 5 CONCLUSÕES

A impressão 3D possibilitou e se mostrou como uma abordagem viável para a confecção e desenvolvimento de um protótipo para a extração em fluxo contínuo de Cr de resíduos de couro curtido. As peças confeccionadas através desta técnica apresentaram resistência mecânica e química adequadas frente às condições operacionais empregadas nesse trabalho. Mesmo após diversas horas de operação do sistema, não foram observados desgastes nos componentes, mostrando que as configurações de impressão e os materiais selecionados foram adequados para esta aplicação. O sistema eletrônico de controle desenvolvido permitiu a operação automatizada e estável do sistema de extração. Além disso, as temperaturas de entrada e saída da fase líquida, bem como a potência dissipada de US, se mantiveram estáveis ao longo do tempo, indicando o correto funcionamento do sistema.

Os experimentos realizados permitiram identificar o comportamento térmico, químico e dinâmico do sistema frente aos parâmetros operacionais avaliados. A temperatura apresentou grande influência no processo de extração. A simulação do perfil de temperatura permitiu inferir que o aumento da eficiência com o uso da energia do US foi devido aos efeitos mecânicos e químicos causados pelo processo de cavitação. Na condição otimizada, a eficiência de extração com US foi 28% superior à obtida com a simulação do perfil de temperatura. Quando comparado ao sistema em batelada previamente estudado, desconsiderando as diferenças de eficiências observadas, uma maior produtividade foi obtida, o que pode ser considerado com um aumento de escala do processo.

Apesar de  $71,7 \pm 0,7$  % do Cr inicial ter sido removido com o sistema proposto, a concentração de Cr residual obtida ainda é relativamente alta, possivelmente impedindo o uso industrial do sólido tratado ou o descarte em aterros sanitários comuns. Desta forma, ainda é necessário aumentar a eficiência de extração, como por exemplo pela modificação do projeto ou estratégia de operação do sistema, de modo a possibilitar a operação em temperaturas e tempos maiores, os quais levariam ao aumento da eficiência do processo. Além disso, para aumentar a eficiência de extração, poderiam ser empregados sistemas em série ou feito o reciclo de parte do sólido tratado.

O sistema proposto surge como uma alternativa aos métodos existentes para o tratamento deste resíduo perigoso, possibilitando a redução na quantidade de etapas, no consumo de energia e reagentes químicos quando comparado aos

métodos existentes, representando uma grande contribuição em termos ambientais. Em termos científicos, a contribuição ocorre no sentido do desenvolvimento de um sistema por manufatura aditiva, empregando a energia alternativa do ultrassom para a intensificação do processo de extração. Frente a isso, há a contribuição para o desenvolvimento de uma sociedade mais sustentável frente à transformação de um resíduo perigoso, com grande potencial poluidor, em matéria-prima para outros processos industriais.

## REFERÊNCIAS

1. Sundar, V. J., Raghavarao, J., Muralidharan, C., Mandal, A. B., Recovery and utilization of chromium-tanned proteinous wastes of leather making: A review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 41 (2011) 2048-2075.
2. Erdem, M., Özverdi, A., Leaching behavior of chromium in chrome shaving generated in tanning process and its stabilization, *Journal of Hazardous Materials* 156 (2008) 51-55.
3. Kolomazník, K., Fürst, T., Uhlířová, M., Relationship between mass transport and the quality of cured hide, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 87 (2009) 60-68.
4. Kašpárková, V., Kolomazník, K., Burketova, L., Sasek, V., Simek, L., Characterization of low-molecular weight collagen hydrolysates prepared by combination of enzymatic and acid hydrolysis, *Journal of the American Leather Chemists Association* 104 (2009) 46-51.
5. Tahiri, S., Mohamed, M. B., Albizane, A. A., Messaoudi, A., Azzi, M., Younssi, S., Mabrou, J., Extraction of proteins from chrome shavings with sodium hydroxide and reuse of chromium in tanning process, *Journal of the American Leather Chemists Association* 99 (2004) 16–25.
6. Kocurek, P., Kolomazník, K., Bařinová, M., Hendrych, J., Total control of chromium in tanneries – thermal decomposition of filtration cake from enzymatic hydrolysis of chrome shavings, *Waste Management & Research* 35 (2017) 444-449.
7. Bahillo, A., Armesto, L., Cabanillas, A., Otero, J., Thermal valorization of footwear leather wastes in bubbling fluidized bed combustion, *Waste Management* 24 (2004) 935-944.
8. Swarnalatha, S., Ganesh Kumar, A., Tandaiah, S., Sekaran, G., Efficient and safe disposal of chrome shavings discharged from leather industry using thermal combustion, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 84 (2009) 751-760.
9. Resende, J. E., Gonçalves, M. A., Oliveira, L. C. A., Cunha, E. F. F., Ramalho, T. C., Use of ethylenediaminetetraacetic acid as a scavenger for chromium from "wet blue" leather waste: Thermodynamic and kinetics parameters, *Journal of Chemistry* 2014 (2015).
10. Popiolski, A. S., Dallago, R. M., Steffens, J., Mignoni, M. L., Venquiaruto, L. D., Santos, D., Duarte, F. A., Ultrasound-assisted extraction of Cr from residual tannery leather: Feasibility of ethylenediaminetetraacetic acid as the extraction solution, *ACS Omega* 3 (2018) 16074-16080.
11. Fogler, H. S., Elements of Chemical Reaction Engineering, 3<sup>a</sup> ed., Prentice Hall PTR, New Jersey, 2006.

12. Arie, M. A., Shooshtari, A. H., Rao, V. V., Dessiatoun, S. V., Ohadi, M. M., Air-side heat transfer enhancement utilizing design optimization and an additive manufacturing technique, *Journal of Heat Transfer* 139 (2016) 1-12.
13. Harding, M. J., Brady, S., O'Connor, H., Lopez-Rodriguez, R., Edwards, M. D., Tracy, S., Dowling, D., Gibson, G., Girard, K. P., Ferguson, S., 3D printing of PEEK reactors for flow chemistry and continuous chemical processing, *Reaction Chemistry & Engineering* 5 (2020) 728-735.
14. Kitson, P. J., Glatzel, S., Chen, W., Lin, C. G., Song, Y.-F., Cronin, L., 3D printing of versatile reactionware for chemical synthesis, *Nature Protocols* 11 (2016) 920-936.
15. Syed, M. S., Rafeie, M., Henderson, R., Vandamme, D., Asadnia, M., Warkiani, M. E., A 3D-printed mini-hydrocyclone for high throughput particle separation: application to primary harvesting of microalgae, *Lab on a Chip* 17 (2017) 2459-2469.
16. Okafor, O., Robertso, K., Goodridge, R., Sans, V., Continuous-flow crystallisation in 3D-printed compact devices, *Reaction Chemistry & Engineering* 4 (2019) 1682-1688.
17. Li, Y., Gao, T., Yang, Z., Chen, C., Luo, W., Song, J., Hitz, E., Jia, C., Zhou, Y., Liu, B., Yang, B., Hu, L., 3D-printed, all-in-one evaporator for high-efficiency solar steam generation under 1 sun illumination, *Advanced Materials* 29 (2017) 1700981.
18. Johnson, R. D., Chemical creativity with 3D printing, *Nature Chemistry* 4 (2012) 338-339.
19. Centro das Indústrias de Couro do Brasil. O couro e o curtume brasileiro. Disponível em: <http://www.cicb.org.br/cicb/sobre-couro>. Acessado em 03 de dezembro de 2020.
20. Pacheco, J. W. F., Curtumes, 1ª ed., CETESB, São Paulo, 2005.
21. Covington, A. D., Wise, W. R., Tanning Chemistry: The Science of Leather, 2ª ed., Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2019.
22. Shanthi, C. B., Banerjee, P., Babu, N. K., Rajakumar, G., Recovery and characterization of protein hydrolysate from chrome shavings by microbial degradation, *Journal of the American Leather Chemists Association* 108 (2013) 231-239.
23. Silva, T. F., Penha, A. L. B., Colágeno: Características químicas e propriedades funcionais, *Revista do Instituto Adolfo Lutz* 71 (2012) 530-539.
24. Bodycollagen. What is collagen? Disponível em: <https://bodycollagen.com/knowledge-base/34-whatiscollagen>. Acessado em: 07 de agosto de 2020.
25. Covington, A. D., Lampard, G. S., Menderes, O., Chadwick, A. V., Rafeletos, G., O'Brien, P., Extended X-ray absorption fine structure studies of the role of chromium in leather tanning, *Polyhedron* 20 (2001) 461-466.
26. Bacardit, A., Burgh, S., Armengol, J., Ollé, L., Evaluation of a new environment friendly tanning process, *Journal of Cleaner Production* 65 (2014) 568-573.



27. Swarnalatha, S., Srinivasulu, T., Srimurali, M., Sekaran, G., Safe disposal of toxic chrome buffing dust generated from leather industries, *Journal of Hazardous Materials* 150 (2008) 290-299.
28. Malek, A., Hachemi, M., Didier, V., New approach of depollution of solid chromium leather waste by the use of organic chelates: economical and environmental impacts, *Journal of Hazardous Materials* 170 (2009) 156-162.
29. Beltrán-Prieto, J. C., Veloz-Rodríguez, R., Pérez-Pérez, M. C., Navarrete-Bolaños, J. L., Vázquez-Nava, E., Jiménez-Islas, H., Botello-Álvarez, J. E., Chromium recovery from solid leather waste by chemical treatment and optimisation by response surface methodology, *J. Chem. Ecol* 28 (2012) 89-102.
30. Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT NBR 13525:2016. Ensaios físicos e químicos em couro — Valores orientativos para aceitação de couros.
31. Moreira, M. V., Teixeira, R. C., Estado da Arte Tecnológico em Processamento do Couro: Revisão Bibliográfica no Âmbito Internacional, 1ª ed., Centro Nacional de Tecnologias Limpas, Porto Alegre, 2003.
32. Kolomazník, K., Mladek, M., Langmaier, F., Shelly, D. C., Taylor, M. M., Closed loop for chromium in tannery operation, *Journal of the American Leather Chemists Association* 98 (2003) 487-490.
33. Li, Y., Guo, R., Lu, W., Zhu, D., Research progress on resource utilization of leather solid waste, *Journal of Leather Science and Engineering* 1 (2019) 6.
34. Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT NBR 10004:2004. Resíduos sólidos - Classificação.
35. Apte, A. D., Verma, S., Tare, V., Bose, P., Oxidation of Cr(III) in tannery sludge to Cr(VI): Field observations and theoretical assessment, *Journal of Hazardous Materials* 121 (2005) 215-222.
36. Eary, L. E., Rai, D., Kinetics of chromium(III) oxidation to chromium(VI) by reaction with manganese dioxide, *Environmental Science & Technology* 21 (1987) 1187-1193.
37. Anderson, R. A., Effects of chromium on body composition and weight loss, *Nutrition Reviews* 56 (1998) 266-270.
38. Verma, P., Srivastava, S. C., Tripathi, M., Chromium (III) and chromium (VI) in relation to human physiology: A review, *Pollution Research* 33 (2014) 281-284.
39. Velusamy, M., Chakali, B., Ganesan, S., Tinwala, F., Venkatachalam, S. S., Investigation on pyrolysis and incineration of chrome-tanned solid waste from tanneries for effective treatment and disposal: an experimental study, *Environmental Science and Pollution Research* 27 (2020) 29778-29790.
40. Marcello, R. R., Petter, C. O., Schneider, I. A. H., Caracterização e tratamento térmico das cinzas de incineração de aparas de couro para uso como pigmento cerâmico a

base de óxido de cromo, *XXIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa* (2009) 631-637.

41. Alves, C. R., Buzin, P. J. W. K., Heck, N. C., Schneider, I. A. H., Utilization of ashes obtained from leather shaving incineration as a source of chromium for the production of HC-FeCr alloy, *Minerals Engineering* 29 (2012) 124-126.
42. Coelho, L. C., Ferreira, M. M., Bastos, A. R. R., Oliveira, L. C. A., Ferreira, E. D., Resíduo de curtumes como fonte de nitrogênio para trigo e arroz em sucessão, *Revista Brasileira de Ciência do Solo* 39 (2015) 1445-1455.
43. Nogueira, F. G. E., Castro, I. A., Bastos, A. R. R., Souza, G. A., Carvalho, J. G., Oliveira, L. C. A., Recycling of solid waste rich in organic nitrogen from leather industry: Mineral nutrition of rice plants, *Journal of Hazardous Materials* 186 (2011) 1064-1069.
44. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Secretaria da Defesa Agropecuária. Agropecuária, Instrução Normativa SDA nº 27, 05 de junho de 2006 - alterada pela IN SDA nº 7, de 12/04/2016, republicada em 02/05/2016, 2006.
45. Mu, C., Lin, W., Zhang, M., Zhu, Q., Towards zero discharge of chromium-containing leather waste through improved alkali hydrolysis, *Waste Management* 23 (2003) 835-843.
46. Ferreira, M. J., Almeida, M. F., Pinho, S. C., Gomes, J. R., Rodrigues, J. L., Alkaline hydrolysis of chromium tanned leather scrap fibers and anaerobic biodegradation of the products, *Waste and Biomass Valorization* 5 (2014) 551-562.
47. Pouloupoulou, V. G., Katakis, D., Vrachnou, E., A method for the removal of chromium from tanned leather wastes, *Journal of the Air & Waste Management Association* 48 (1998) 846-852.
48. Bizzi, C. A., Zanatta, R. C., Santos, D., Giacobe, K., Dallago, R. M., Mello, P. A., Flores, E. M. M., Ultrasound-assisted extraction of chromium from residual tanned leather: An innovative strategy for the reuse of waste in tanning industry, *Ultrasonics Sonochemistry* 64 (2020) 104682.
49. Brown, D. A., Glass, W. K., Jan, M. R., Mulders, R. M. W., Investigation of carboxylic acids for the extraction of chromium(III) from leather waste and the possible re-use of the extracted chromium in the tanning industry, *Environmental Technology Letters* 7 (1986) 289-298.
50. Wang, L., Li, J., Jin, Y., Chen, M., Luo, J., Zhu, X., Zhang, Y., Study on the removal of chromium(III) from leather waste by a two-step method, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 79 (2019) 172-180.
51. McCabe, W., Smith, J., Harriott, P., Unit Operations of Chemical Engineering, 7<sup>a</sup> ed., McGraw-Hill Education, 2005.

52. Geankoplis, C. J., Transport Processes and Unit Operations, 3<sup>a</sup> ed., PTR Prentice Hall, 1993.
53. Bart, H. J., Reactive Extraction, 1<sup>a</sup> ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001.
54. Foust, A. S., Princípios das Operações Unitárias, 2<sup>a</sup> ed., LTC, 1982.
55. Seader, J. D., Henley, E. J., Roper, D. K., Separation Process Principles, 3<sup>a</sup> ed., John Wiley Incorporated, 2010.
56. Chakraborty, S. Efficient extraction methods for stevia - Towards better production economics. Disponível em: <https://www.steviashantanu.com/new-extraction-methods>. Acessado em: 20 de setembro de 2020.
57. Chamberlin, C., Carter, D., Jacobson, A., Measuring residence time distributions of wood chips in a screw conveyor reactor, *Fuel Processing Technology* 178 (2018) 271-282.
58. Levenspiel, O., Smith, W. K., Notes on the diffusion-type model for the longitudinal mixing of fluids in flow, *Chemical Engineering Science* 6 (1957) 227-235.
59. Nachenius, R. W., Wardt, T. A., Ronsse, F., Prins, W., Residence time distributions of coarse biomass particles in a screw conveyor reactor, *Fuel Processing Technology* 130 (2015) 87-95.
60. Waje, S. S., Patel, A. K., Thorat, B. N., Mujumdar, A. S., Study of residence time distribution in a pilot-scale screw conveyor dryer, *Drying Technology* 25 (2007) 249-259.
61. Kumar, A., Ganjyal, G. M., Jones, D. D., Hanna, M. A., Modeling residence time distribution in a twin-screw extruder as a series of ideal steady-state flow reactors, *Journal of Food Engineering* 84 (2008) 441-448.
62. Levenspiel, O., Chemical Reaction Engineering, 3<sup>a</sup> ed., John Wiley & Sons Ltd, New York, 1999.
63. Mason, T. J., Lorimer, J. P., Applied Sonochemistry: Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing, 1<sup>a</sup> ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
64. Grieser, F., Choi, P. K., Enomoto, N., Harada, H., Okitsu, K., Yasui, K., Sonochemistry and the Acoustic Bubble, 1<sup>a</sup> ed., Elsevier, 2015.
65. Colmenares, J. C., Chatel, G., Sonochemistry: From Basic Principles to Innovative Applications, 1<sup>a</sup> ed., Springer International Publishing, 2017.
66. Suslick, K. S., Sonochemistry, *Science* 247 (1990) 1439.
67. Zhang, X., Fu, Y., Li, Z., Zhao, Z., The collapse intensity of cavities and the concentration of free hydroxyl radical released in cavitation flow, *Chinese Journal of Chemical Engineering* 16 (2008) 547-551.
68. Chemat, F., Rombaut, N., Sicaire, A. G., Meullemiestre, A., Fabiano-Tixier, A. S., Abert-Vian, M., Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms,

- techniques, combinations, protocols and applications. A review, *Ultrasonics Sonochemistry* 34 (2017) 540-560.
69. Mason, T. J., Cobley, A. J., Graves, J. E., Morgan, D., New evidence for the inverse dependence of mechanical and chemical effects on the frequency of ultrasound, *Ultrasonics Sonochemistry* 18 (2011) 226-230.
70. Mason, T. J., Ultrasound in synthetic organic chemistry, *Chemical Society Reviews* 26 (1997) 443-451.
71. Bui, T. Q., Ngo, H. T. M., Tran, H. T., Surface-protective assistance of ultrasound in synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles and in preparation of mono-core magnetite-silica nanocomposites, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* 3 (2018) 323-330.
72. Wu, Z., Tagliapietra, S., Giraud, A., Martina, K., Cravotto, G., Harnessing cavitation effects for green process intensification, *Ultrasonics Sonochemistry* 52 (2019) 530-546.
73. Suslick, K. S., Mdleleni, M. M., Ries, J. T., Chemistry induced by hydrodynamic cavitation, *Journal of the American Chemical Society* 119 (1997) 9303-9304.
74. Ojha, K. S., Mason, T. J., O'Donnell, C. P., Kerry, J. P., Tiwari, B. K., Ultrasound technology for food fermentation applications, *Ultrasonics Sonochemistry* 34 (2017) 410-417.
75. Bizzi, C. A., Santos, D., Sieben, T. C., Motta, G. V., Mello, P. A., Flores, E. M. M., Furfural production from lignocellulosic biomass by ultrasound-assisted acid hydrolysis, *Ultrasonics Sonochemistry* 51 (2019) 332-339.
76. Santos, D., Silva, U. F., Duarte, F. A., Bizzi, C. A., Flores, E. M. M., Mello, P. A., Ultrasound-assisted acid hydrolysis of cellulose to chemical building blocks: Application to furfural synthesis, *Ultrasonics Sonochemistry* 40 (2018) 81-88.
77. Atehortúa, C. M. G., Pérez, N., Andrade, M. A. B., Pereira, L. O. V., Adamowski, J. C., Water-in-oil emulsions separation using an ultrasonic standing wave coalescence chamber, *Ultrasonics Sonochemistry* 57 (2019) 57-61.
78. Antes, F. G., Diehl, L. O., Pereira, J. S. F., Guimarães, R. C. L., Guarnieri, R. A., Ferreira, B. M. S., Flores, E. M. M., Effect of ultrasonic frequency on separation of water from heavy crude oil emulsion using ultrasonic baths, *Ultrasonics Sonochemistry* 35 (2017) 541-546.
79. Pedrotti, M. F., Enders, M. S. P., Pereira, L. S. F., Mesko, M. F., Flores, E. M. M., Bizzi, C. A., Intensification of ultrasonic-assisted crude oil demulsification based on acoustic field distribution data, *Ultrasonics Sonochemistry* 40 (2018) 53-59.
80. Wang, L., Xu, B., Wei, B., Zeng, R., Low frequency ultrasound pretreatment of carrot slices: Effect on the moisture migration and quality attributes by intermediate-wave infrared radiation drying, *Ultrasonics Sonochemistry* 40 (2018) 619-628.

81. Rehorek, A., Tauber, M., Gübitz, G., Application of power ultrasound for azo dye degradation, *Ultrasonics Sonochemistry* 11 (2004) 177-182.
82. Bang, J. H., Suslick, K. S., Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials, *Advanced Materials* 22 (2010) 1039-1059.
83. Wen, C., Zhang, J., Zhang, H., Dzah, C. S., Zandile, M., Duan, Y., Ma, H., Luo, X., Advances in ultrasound assisted extraction of bioactive compounds from cash crops – A review, *Ultrasonics Sonochemistry* 48 (2018) 538-549.
84. Paolieri, M., Ferdinand Münz: EDTA and 40 years of inventions, *Bulletin for the history of chemistry / Division of the History of Chemistry of the American Chemical Society* 42 (2017) 133-140.
85. Hart, J. R., Ethylenediaminetetraacetic acid and related chelating agents, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7<sup>a</sup> ed., Wiley-VCH, 2011.
86. Wheeler, W. D., Legg, J. I., Solution structure of the chromium(III) complex with EDTA by deuterium NMR spectroscopy, *Inorganic Chemistry* 23 (1984) 3798-3802.
87. Boef, G. D., De Jong, W. J., Krijn, G. C., Poppe, H., Spectrophotometric determination of chromium(III) with EDTA, *Analytica Chimica Acta* 23 (1960) 557-564.
88. Christian, G. D., Dasgupta, P., Schug, K., Analytical Chemistry, 7<sup>a</sup> ed., Wiley Global Education, 2013.
89. Oliveira, L. C. A., Nascimento Filho, I., Dallago, R. M., Processo de reciclagem dos resíduos de curtumes por extração do cromo e recuperação do couro descontaminado.
90. Gibson, I., Rosen, D., Stucker, B., Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing, 2<sup>a</sup> ed., Springer New York, 2014.
91. Stark, A. K., Manufactured chemistry: Rethinking unit operation design in the age of additive manufacturing, *AIChE Journal* 64 (2018) 1162-1173.
92. Dimitrov, D., Schreve, K., Beer, N., Advances in three dimensional printing - State of the art and future perspectives, *Rapid Prototyping Journal* 12 (2006) 136-147.
93. Parra-Cabrera, C., Achille, C., Kuhn, S., Ameloot, R., 3D printing in chemical engineering and catalytic technology: Structured catalysts, mixers and reactors, *Chemical Society Reviews* 47 (2018) 209-230.
94. Capel, A. J., Rimington, R. P., Lewis, M. P., Christie, S. D. R., 3D printing for chemical, pharmaceutical and biological applications, *Nature Reviews Chemistry* 2 (2018) 422-436.
95. Gao, W., Zhang, Y., Ramanujan, D., Ramani, K., Chen, Y., Williams, C. B., Wang, C. C. L., Shin, Y. C., Zhang, S., Zavattieri, P. D., The status, challenges, and future of additive manufacturing in engineering, *Computer-Aided Design* 69 (2015) 65-89.
96. Gebhardt, A., Hötter, J. S., Additive Manufacturing: 3D Printing for Prototyping and Manufacturing, 11<sup>a</sup> ed., Hanser, Munich, 2016.

97. Additive Blog. 3D Printing and Design. Disponível em: <https://www.additive.blog/knowledge-base/3d-printers/sla-stereolithography-dlp-cdlp-clip/>. Acessado em: 24 de julho de 2020.
98. Bowyer, A. Wealth without money. Disponível em: <http://www.reprap.org/wiki/BackgroundPage>. Acessado em: 13 de setembro de 2020.
99. Klein, J., Stern, M., Franchin, G., Kayser, M., Inamura, C., Dave, S., Weaver, J., Houk, P., Colombo, P., Yang, M., Oxman, N., Additive manufacturing of optically transparent glass, *3D Printing and Additive Manufacturing* 2 (2015) 92-105.
100. Kotz, F., Arnold, K., Bauer, W., Schild, D., Keller, N., Sachsenheimer, K., Nargang, T. M., Richter, C., Helmer, D., Rapp, B. E., Three-dimensional printing of transparent fused silica glass, *Nature* 544 (2017) 337-339.
101. Kotz, F., Risch, P., Helmer, D., Rapp, B. E., High-performance materials for 3D printing in chemical synthesis applications, *Advanced Materials* 31 (2019) 1805982.
102. Heikkinen, I. T. S., Kauppinen, C., Liu, Z., Asikainen, S. M., Spoljaric, S., Seppälä, J. V., Savin, H., Pearce, J. M., Chemical compatibility of fused filament fabrication-based 3-D printed components with solutions commonly used in semiconductor wet processing, *Additive Manufacturing* 23 (2018) 99-107.
103. Shahrubudin, N., Lee, T. C., Ramlan, R., An overview on 3D printing technology: Technological, materials, and applications, *Procedia Manufacturing* 35 (2019) 1286-1296.
104. Gelhausen, M. G., Feuerbach, T., Schubert, A., Agar, D. W., 3D printing for chemical process laboratories I: Materials and connection principles, *Chemical Engineering & Technology* 41 (2018) 618-627.
105. Gordeev, E. G., Galushko, A. S., Ananikov, V. P., Improvement of quality of 3D printed objects by elimination of microscopic structural defects in fused deposition modeling, *PLOS ONE* 13 (2018) e0198370.
106. Jang, J., Yi, H. G., Cho, D. W., 3D printed tissue models: Present and future, *ACS Biomaterials Science & Engineering* 2 (2016) 1722-1731.
107. Park, J. Y., Gao, G., Jang, J., Cho, D. W., 3D printed structures for delivery of biomolecules and cells: tissue repair and regeneration, *Journal of Materials Chemistry B* 4 (2016) 7521-7539.
108. Mannoor, M. S., Jiang, Z., James, T., Kong, Y. L., Malatesta, K. A., Soboyejo, W. O., Verma, N., Gracias, D. H., McAlpine, M. C., 3D printed bionic ears, *Nano Letters* 13 (2013) 2634-2639.
109. Kinstlinger, I. S., Miller, J. S., 3D-printed fluidic networks as vasculature for engineered tissue, *Lab on a Chip* 16 (2016) 2025-2043.

110. Goyanes, A., Wang, J., Buanz, A., Martínez-Pacheco, R., Telford, R., Gaisford, S., Basit, A. W., 3D printing of medicines: Engineering novel oral devices with unique design and drug release characteristics, *Molecular Pharmaceutics* 12 (2015) 4077-4084.
111. Ho, C. M. B., Ng, S. H., Li, K. H. H., Yoon, Y. J., 3D printed microfluidics for biological applications, *Lab on a Chip* 15 (2015) 3627-3637.
112. Gross, B. C., Erkal, J. L., Lockwood, S. Y., Chen, C., Spence, D. M., Evaluation of 3D printing and its potential impact on biotechnology and the chemical sciences, *Analytical Chemistry* 86 (2014) 3240-3253.
113. Rossi, S., Puglisi, A., Benaglia, M., Additive manufacturing technologies: 3D printing in organic synthesis, *ChemCatChem* 10 (2018) 1512-1525.
114. Kitson, P., Glatzel, S., Cronin, L., The digital code driven autonomous synthesis of ibuprofen automated in a 3D-printer-based robot, *Beilstein Journal of Organic Chemistry* 12 (2016) 2776-2783.
115. Symes, M. D., Kitson, P. J., Yan, J., Richmond, C. J., Cooper, G. J. T., Bowman, R. W., Vilbrandt, T., Cronin, L., Integrated 3D-printed reactionware for chemical synthesis and analysis, *Nature Chemistry* 4 (2012) 349-354.
116. Kitson, P. J., Marshall, R. J., Long, D., Forgan, R. S., Cronin, L., 3D printed high-throughput hydrothermal reactionware for discovery, optimization, and scale-up, *Angewandte Chemie International Edition* 53 (2014) 12723-12728.
117. Gupta, M. K., Meng, F., Johnson, B. N., Kong, Y. L., Tian, L., Yeh, Y.-W., Masters, N., Singamaneni, S., McAlpine, M. C., 3D printed programmable release capsules, *Nano Letters* 15 (2015) 5321-5329.
118. Ruiz-Morales, J. C., Tarancón, A., Canales-Vázquez, J., Méndez-Ramos, J., Hernández-Afonso, L., Acosta-Mora, P., Marín Rueda, J. R., Fernández-González, R., Three dimensional printing of components and functional devices for energy and environmental applications, *Energy & Environmental Science* 10 (2017) 846-859.
119. Fu, K., Yao, Y., Dai, J., Hu, L., Progress in 3D printing of carbon materials for energy-related applications, *Advanced Materials* 29 (2017) 1603486.
120. Kong, Y. L., Tamargo, I. A., Kim, H., Johnson, B. N., Gupta, M. K., Koh, T. W., Chin, H.-A., Steingart, D. A., Rand, B. P., McAlpine, M. C., 3D printed quantum dot light-emitting diodes, *Nano Letters* 14 (2014) 7017-7023.
121. Kalsoom, U., Nesterenko, P. N., Paull, B., Current and future impact of 3D printing on the separation sciences, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 105 (2018) 492-502.
122. Gross, B., Lockwood, S. Y., Spence, D. M., Recent advances in analytical chemistry by 3D printing, *Analytical Chemistry* 89 (2017) 57-70.

123. Scotti, G., Nilsson, S. M. E., Haapala, M., Pöhö, P., Gennäs, G. B., Yli-Kauhaluoma, J., Kotiaho, T., A miniaturised 3D printed polypropylene reactor for online reaction analysis by mass spectrometry, *Reaction Chemistry & Engineering* 2 (2017) 299-303.
124. Geertsen, V., Barruet, E., Taché, O., 3D printing for cyclonic spray chambers in ICP spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30 (2015) 1369-1376.
125. Whitehead, H. D., Waldman, J. V., Wirth, D. M., LeBlanc, G., 3D printed UV–visible cuvette adapter for low-cost and versatile spectroscopic experiments, *ACS Omega* 2 (2017) 6118-6122.
126. Cecil, F., Zhang, M., Guijt, R. M., Henderson, A., Nesterenko, P. N., Paull, B., Breadmore, M. C., Macka, M., 3D printed LED based on-capillary detector housing with integrated slit, *Analytica chimica acta* 965 (2017) 131-136.
127. Okafor, O., Weillhard, A., Fernandes, J. A., Karjalainen, E., Goodridge, R., Sans, V., Advanced reactor engineering with 3D printing for the continuous-flow synthesis of silver nanoparticles, *Reaction Chemistry & Engineering* 2 (2017) 129-136.
128. Bettermann, S., Stuhr, R., Moritz, H. U., Pauer, W., Customizable 3D-printed stirrers for investigation, optimization and scale-up processes of batch emulsion copolymerizations, *Chemical Engineering Science* 206 (2019) 50-62.
129. Maier, M. C., Lebl, R., Sulzer, P., Lechner, J., Mayr, T., Zdravec, M., Slama, E., Pfanner, S., Schmölder, C., Pöchlauer, P., Kappe, C. O., Gruber-Woelfler, H., Development of customized 3D printed stainless steel reactors with inline oxygen sensors for aerobic oxidation of Grignard reagents in continuous flow, *Reaction Chemistry & Engineering* 4 (2019) 393-401.
130. Gutmann, B., Köckinger, M., Glotz, G., Ciaglia, T., Slama, E., Zdravec, M., Pfanner, S., Maier, M. C., Gruber-Wölfler, H., Oliver Kappe, C., Design and 3D printing of a stainless steel reactor for continuous difluoromethylations using fluoroform, *Reaction Chemistry & Engineering* 2 (2017) 919-927.
131. Santana, H. S., Rodrigues, A. C., Lopes, M. G. M., Russo, F. N., Silva, J. L., Taranto, O. P., 3D printed millireactors for process intensification, *Chinese Journal of Chemical Engineering* 28 (2020) 180-190.
132. Bettermann, S., Schroeter, B., Moritz, H. U., Pauer, W., Fassbender, M., Luinstra, G., Continuous emulsion copolymerization processes at mild conditions in a 3D-printed tubular bended reactor, *The Chemical Engineering Journal* 338 (2018) 311-322.
133. Menzel, F., Klein, T., Ziegler, T., Neumaier, J. M., 3D-printed PEEK reactors and development of a complete continuous flow system for chemical synthesis, *Reaction Chemistry & Engineering* 5 (2020) 1300-1310.



134. Vicente, M. F., Calle, W., Ferrandiz, S., Conejero, A., Effect of infill parameters on tensile mechanical behavior in desktop 3D printing, *3D Printing and Additive Manufacturing* 3 (2016) 183-192.
135. Costa, A. C. S., Assis, J. C. R., Torres, A. L. C., Ferreira, S. L. C., Korn, M. G. A., Teixeira, L. S. G., Uso de irradiação de microondas na determinação espectrofotométrica de cromo com EDTA, *Química Nova* 22 (1999) 194-196.
136. Koiranen, T., Melanen, T., Ilonen, J., Eerola, T., Lensu, L., Kälviäinen, H., A novel machinevision based image analysis method for the analysis of mixing elements in rotary drums, *Chemical Engineering Communications* 204 (2017) 982-989.
137. Dallago, R. M., Smaniotto, A., Oliveira, L. C. A., Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso, *Química Nova* 28 (2005) 433-437.
138. Oliveira, L. C. A., Gonçalves, M., Oliveira, D. Q. L., Guerreiro, M. C., Guilherme, L. R. G., Dallago, R. M., Solid waste from leather industry as adsorbent of organic dyes in aqueous-medium, *Journal of Hazardous Materials* 141 (2007) 344-347.
139. Silva, P. H. P., Oliveira, A., Medeiros, L. S., Neves, E. F. A., Emprego do sal di-sódico de edta como padrão no preparo de soluções, *Química Nova* 30 (2007) 574-576.
140. Cerar, J., Reaction between chromium(III) and EDTA ions: An overlooked mechanism of case study reaction of chemical kinetics, *Acta Chimica Slovenica* 62 (2015) 538-545.
141. Mohinder, L. N., Piping Handbook, 7<sup>a</sup> ed., McGraw-Hill Education, New York, 2000.
142. Müller, I., Machado Brito, R., Pereira, C., Brusamarello, V., Load cells in force sensing analysis - Theory and a novel application, *Instrumentation & Measurement Magazine, IEEE* 13 (2010) 15-19.
143. Biswas, S. K., Vijayan, K., Friction and wear of PTFE — a review, *Wear* 158 (1992) 193-211.
144. MPI Ultrasonics, AMMM-1000W Operating Manual.
145. Pereira, L. S. F., Pedrotti, M. F., Vecchia, P. D., Pereira, J. S. F., Flores, E. M. M., A simple and automated sample preparation system for subsequent halogens determination: Combustion followed by pyrohydrolysis, *Analytica Chimica Acta* 1010 (2018) 29-36.
146. Pearce, J. M., Building research equipment with free, open-source hardware, *Science* 337 (2012) 1303.
147. Koenka, I. J., Sáiz, J., Hauser, P. C., Instrumentino: An open-source software for scientific instruments, *CHIMIA International Journal for Chemistry* 69 (2015) 172-175.
148. Bérard, A., Blais, B., Patience, G. S., Experimental methods in chemical engineering: Residence time distribution - RTD, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 98 (2020) 848-867.

149. Bogatykh, I., Osterland, T., Characterization of residence time distribution in a plug flow reactor, *Chemie Ingenieur Technik* 91 (2019) 668-672.
150. Chipurici, P., Vlaicu, A., Calinescu, I., Vinatoru, M., Vasilescu, M., Ignat, N. D., Mason, T. J., Ultrasonic, hydrodynamic and microwave biodiesel synthesis – A comparative study for continuous process, *Ultrasonics Sonochemistry* 57 (2019) 38-47.
151. Somnuk, K., Prasit, T., Prateepchaikul, G., Effects of mixing technologies on continuous methyl ester production: Comparison of using plug flow, static mixer, and ultrasound clamp, *Energy Conversion and Management* 140 (2017) 91-97.
152. Ellison, C. R., Overa, S., Boldor, D., Central composite design parameterization of microalgae/cyanobacteria co-culture pretreatment for enhanced lipid extraction using an external clamp-on ultrasonic transducer, *Ultrasonics Sonochemistry* 51 (2019) 496-503.
153. Barreto, G., Castro Junior, C. A., Murari, C. A. F., Sato, F., Circuitos de Corrente Alternada: Fundamentos e Prática, 1<sup>a</sup> ed., Oficina de textos, São Paulo, 2012.
154. Cintas, P., Mantegna, S., Gaudino, E. C., Cravotto, G., A new pilot flow reactor for high-intensity ultrasound irradiation. Application to the synthesis of biodiesel, *Ultrasonics Sonochemistry* 17 (2010) 985-989.
155. Kimura, T., Sakamoto, T., Leveque, J.-M., Sohmiya, H., Fujita, M., Ikeda, S., Ando, T., Standardization of ultrasonic power for sonochemical reaction, *Ultrasonics Sonochemistry* 3 (1996) S157-S161.
156. Contamine, R. F., Wilhelm, A. M., Berlan, J., Delmas, H., Power measurement in sonochemistry, *Ultrasonics Sonochemistry* 2 (1995) S43-S47.
157. Belova, V., Shchukin, D. G., Gorin, D. A., Kopyshchev, A., Möhwald, H., A new approach to nucleation of cavitation bubbles at chemically modified surfaces, *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (2011) 8015-8023.
158. Toma, M., Vinatoru, M., Paniwnyk, L., Mason, T. J., Investigation of the effects of ultrasound on vegetal tissues during solvent extraction, *Ultrasonics Sonochemistry* 8 (2001) 137-142.