



# ADSORÇÃO APLICADA AO EFLUENTE DE TINGIMENTO DE COURO IDÊNTICO AO REAL USANDO RESÍDUOS DE COURO WET-BLUE COMO ADSORVENTE NÃO CONVENCIONAL

J. S. Piccin<sup>1,2</sup>; C. S. Gomes<sup>1</sup>; M. Gutterres<sup>1</sup>

1-Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Email: mariliz@enq.ufrgs.br

2- Faculdade de Engenharia e Arquitetura, Universidade de Passo Fundo (UPF). BR 285, km 171, Bairro São José – Passo Fundo/RS – Brasil  
Telefone: (54) 3316-8490 – E-mail: jefersonpiccin@upf.br

**RESUMO:** neste trabalho, a adsorção do corante vermelho ácido 357, presente em efluente de tingimento, por resíduos de couro curtidos ao cromo (*wet blue*), foi verificado em função das condições de concentração de adsorvente, pH, temperatura e tempo de contato, utilizando a metodologia de planejamento experimental através de um PFC 2<sup>k</sup>. Os resultados demonstraram uma capacidade de adsorção de 148,2 mg g<sup>-1</sup>, e uma remoção de aproximadamente 58 % do corante presente em solução. Além disso, verificou-se em pH 3,0 e temperatura de 35°C, o aumento da concentração de adsorvente e do tempo de contato para valores superiores a 6 g L<sup>-1</sup> e 60 min, respectivamente, provocaria um incremento na remoção do corante. Os dados de adsorção em efluente de tingimento, quando comparados aos dados em solução aquosa, demonstram a competição por sítios de adsorção, por outros compostos químicos presentes nos efluentes.

**PALAVRAS-CHAVE:** adsorção de corantes; efluente de tingimento; efluentes de curtumes.

**ABSTRACT:** in this work, the adsorption of the Acid Red 357 dye, present in the dyeing effluent, by chrome tanned leather waste (*wet blue leather*), was verified by the conditions of adsorbent concentration, pH, temperature and contact time, using the experimental design methodology through an experimental PFC 2<sup>k</sup>. The results showed an adsorption capacity of 148.2 mg g<sup>-1</sup> and a removal of about 58% of the dye present in the solution. Besides this, it was found at pH 3.0 and 35 ° C, the concentration of adsorbent and contact time for values above 6 g L<sup>-1</sup> and 60 min, respectively, would cause an increase in the removal of dye. The data adsorption effluent dyeing when compared with the data in aqueous solution, demonstrating the competition for the adsorption sites for other chemical compounds present in the effluent.

**KEYWORDS:** dyes adsorption; dyeing effluent; tannery wastewater

## 1. INTRODUÇÃO

O uso de processos adsorptivos, especialmente empregando materiais alternativos como adsorvente, tem despertado interesse de vários pesquisadores. A adsorção, do ponto de vista operacional, possui vantagens a outros processos para o tratamento de substâncias solúveis, como corantes, metais pesados e compostos fenólicos. Dentre essas vantagens, podem ser citadas, o baixo investimento inicial,

simplicidade de projeto e operação, redução da toxicidade dos efluentes, menor uso de energia e eficiência superior relativa a processos convencionais e outros não convencionais (Noroozi *et al.*, 2007; Rafatullah *et al.*, 2010, Piccin, 2013).

Entretanto, grande maioria das pesquisas relacionadas ao tema adsorção tem utilizado soluções aquosas contendo o adsorvato de interesse como “efluente sintético”, sem levar em consideração a complexidade dos efluentes reais



para a otimização dos processos. A condução de estudos com um único componente, ou um número limitado de componente (multicomponentes) é interessante, quando avaliada do ponto de vista da obtenção de informações a respeito dos mecanismos e da natureza do processo. Entretanto, considerando a otimização de processos para a aplicação de tratamento de efluentes industriais, esta forma de estudo pode conduzir a resultados imprecisos para o momento da transferência de tecnologias.

O tingimento do couro é uma operação realizada nas etapas finais da sua produção. Esta operação é realizada em equipamentos chamados fulões, que são tambores horizontais fechados, normalmente de madeira quando em escala industrial, dotados de dispositivos para rotação em torno de seu eixo horizontal. Para garantir as propriedades físicas, químicas e sensoriais, diversos produtos químicos são adicionados em excesso (para que ocorra a reação com o couro adequadamente) nesta etapa do processo, como recorrentes sintéticos e naturais, óleos, surfactantes e os próprios corantes, fazendo com que os efluentes gerados nesta etapa tenham relativa toxicidade e grande complexidade. Conforme Piccin *et al.* (2012), o volume de efluente gerado na etapa de tingimento pode chegar a 7 litros por quilograma de couro processado e com concentrações de corantes superiores a  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ .

Já, nos tratamentos mecânicos, são geradas quantidades significativas de resíduos sólidos. Os resíduos das operações realizadas após o curtimento com cromo, como o farelo de couro *wet-blue*, são classificados como perigosos (ABNT, 2004), limitando o seu uso. Desta forma, estudos têm buscado possibilidades de minimização ou segregação e aproveitamento destes resíduos por outros segmentos industriais, a fim de se obter subprodutos e agregar valor aos resíduos ou de possibilitar uma sobrevida a estes antes do seu destino final, como por exemplo, como adsorventes alternativos (Tahiri *et al.*, 2003; Zhang; Shi, 2004; Fathima *et al.*, 2009; Anandkumar; Mandal, 2011; Chabaane *et al.*, 2011; Piccin *et al.*, 2013).

Neste trabalho foi avaliado o processo de adsorção por resíduos de curtumes (adsorventes), de corantes (adsorvatos) presentes em efluentes de tingimento de couro, que foram obtidos em escala piloto de processamento do couro. Diferentes fatores foram avaliados.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 1.1. Material

As amostras de farelo de couro *wet blue*, provenientes da etapa de rebaixamento do couro foram obtidas em um curtume local (Portão/RS, Brasil). Estes resíduos foram secos sob condições de vácuo ( $-0,65 \text{ atm}$  ou  $500 \text{ mm Hg}$ ) a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 48 h, moídos em um moinho de laboratório (WILEY MILL, Modelo Padrão nº3, EUA), e separados por peneiramento usando as peneiras 7 e 14 mesh, e desta forma usados como adsorventes. As características dos adsorventes são apresentadas na Tabela 1, e uma fotografia do material é apresentada na Figura 1.

**Tabela 1.** Caracterização do material adsorvente

Características	Valor <sup>1</sup>
Umidade (%)	$7,8 \pm 0,8$
Cinzas (% b.s. <sup>2</sup> )	$8,9 \pm 0,4$
Carbono total (% b.s.)	$37,1 \pm 2,4$
Cromo total (% b.s.)	$2,5 \pm 0,1$
Diâmetro de partícula (mm)	$1,950 \pm 0,084$
Densidade ( $\text{kg m}^{-3}$ )	$1450,2 \pm 37,0$
Área superficial ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	$3,23 \pm 0,63$

<sup>1</sup> média  $\pm$  desvio padrão, n=3; <sup>2</sup> base seca



**Figura 1.** Fotografia do farelo de couro, adsorvente utilizado.

Já os efluentes de tingimento foram obtidos a partir da reprodução do processo de acabamento molhado do couro, realizado em escala de bancada, de acordo com uma formulação elaborada com



adições de produtos químicos que representam condições comumente utilizadas pela indústria, utilizando o corante comercial Vermelho Ácido 357 (CAS: 57674-14-3; Nome comercial: Baygenal Red GT®, Lanxess; Pureza: 55 %) para meia pele bovina, previamente transformada em couro wet-blue em um processo também convencional. Os efluentes do tingimento, que é uma das etapas do acabamento molhado do couro, foram segregados e utilizados para os ensaios de adsorção. A concentração de corante no efluente foi de 440 mg L<sup>-1</sup>.

## 2.2. Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção em batelada foram realizados em um shaker termostaticado com controle de agitação (Marconi, MA832, Brasil). Para a correção do pH do farelo de couro adsorvente foi utilizada a mistura tampão fosfato dissódico/ ácido cítrico, sendo adicionado 10 mL deste tampão sobre o adsorvente, e levado à agitação no shaker por um período de tempo de 15 min.

O pH do efluente foi ajustado para a condição de estudo com HCl ou NaOH (0,1 mol L<sup>-1</sup>) e, então, o efluente foi filtrado em uma tela de aproximadamente 0,5 mm de abertura para a eliminação de material em suspensão. Após equilíbrio térmico do adsorvente e do efluente, 50 mL de efluente foram adicionados ao adsorvente, sendo coletadas alíquotas do sobrenadante em tempos estabelecidos para o cálculo da remoção, calculada de acordo com a Equação 1, e a cada 24 h, até observar-se o equilíbrio, para o cálculo da capacidade de adsorção, calculada de acordo com a Equação 2. A concentração do sobrenadante foi determinada por espectrofotometria, através de uma curva de calibração previamente confeccionada a 494 nm.

$$R = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \cdot 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \quad (2)$$

Os experimentos foram delineados de acordo com um planejamento experimental fatorial completo (PFC) 2<sup>k</sup>, sendo avaliados os efeitos do pH, temperatura e dosagem de adsorvente, sobre a

capacidade de adsorção, além do tempo de contato, para o caso a remoção. A Tabela 2 apresenta os níveis codificados e os respectivos valores reais para os fatores estudados no planejamento 2<sup>k</sup>. Os níveis de estudo foram definidos de acordo com ensaios dados da adsorção do corante Vermelho Ácido 357 em solução aquosa (Piccin *et al.*, 2013).

**Tabela 2.** Níveis reais e codificados utilizados no delineamento experimental 2<sup>k</sup>

Fatores	Níveis	
	-1	+1
X <sub>1</sub> - Concentração de adsorvente (g L <sup>-1</sup> )	2,0	6,0
X <sub>2</sub> - pH	3,0	6,0
X <sub>3</sub> - Temperatura (°C)	15	35
X <sub>4</sub> - Tempo de tratamento (min)	30	60

A influência dos fatores de estudo sobre as respostas foi testada através do teste F-Fisher (ANOVA), relacionando a variância entre dois grupos (diferentes tratamentos) e a variância dentro de um grupo (variância experimental). A hipótese nula (igualdade das variâncias) foi testada frente à possibilidade de rejeição quando a mesma era verdadeira (afirmar que existe diferença entre os tratamentos quando na verdade não existe – Erro tipo I), sendo determinada a probabilidade de ocorrência do Erro tipo I (p). Foi considerada significativa a hipótese de rejeição quando a probabilidade do Erro tipo I foi inferior a 15 % (p<0,15).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Resultados

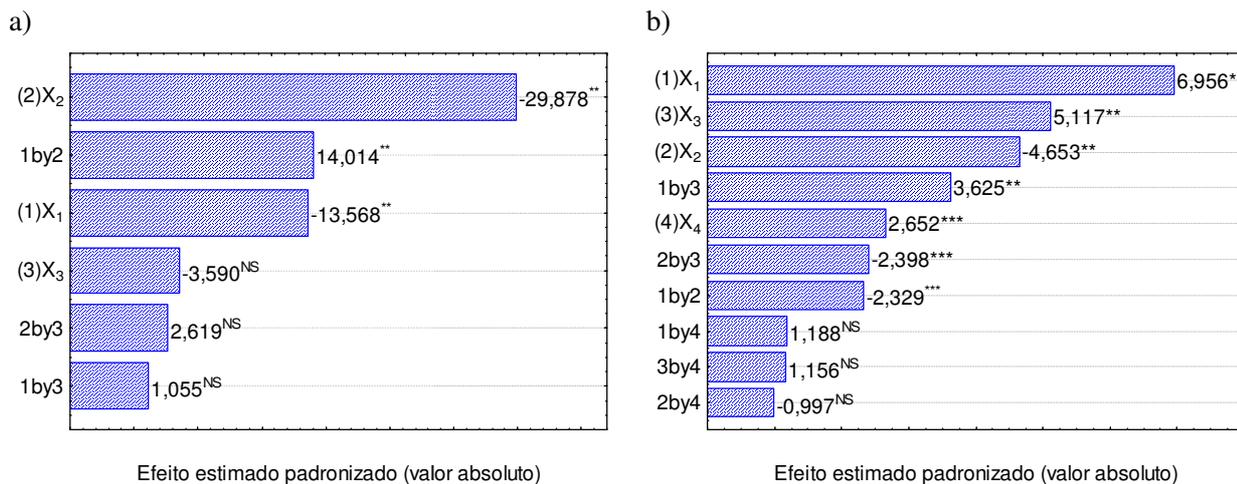
A Tabela 3 apresenta a matriz do PFC 2<sup>k</sup> utilizado e os resultados obtidos para a capacidade de adsorção no equilíbrio (q<sub>e</sub>) e a remoção (R) aos 30 (-1) e 60 (+1) min. A partir das análises de variância (ANOVA) realizadas para a capacidade de adsorção no equilíbrio e remoção (não apresentados) foram gerados os gráficos dos efeitos padronizados (Gráficos de Pareto) dos fatores de estudo sobre as respostas, conforme Figura 2.



**Tabela 3.** Matriz do PFC 2<sup>k</sup>, seus respectivos níveis e os resultados observados para a capacidade de adsorção no equilíbrio e a remoção do corante vermelho ácido 357 em efluente de tingimento

Exp	X <sub>1</sub> (g·L <sup>-1</sup> )	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub> (°C)	q <sub>e</sub> (mg·g <sup>-1</sup> )	Remoção (%)		q <sub>e</sub> (mg·g <sup>-1</sup> ) em solução aquosa*
					X <sub>4</sub> (min)		
					30 (-1)	60 (+1)	
1	2,0 (-1)	3,0 (-1)	15 (-1)	148,2	5,9	8,8	201,4
2	6,0 (+1)	3,0 (-1)	15 (-1)	74,4	12,4	20,0	74,2
3	2,0 (-1)	6,0 (+1)	15 (-1)	29,9	1,7	3,3	X
4	6,0 (+1)	6,0 (+1)	15 (-1)	30,9	8,6	11,4	X
5	2,0 (-1)	3,0 (-1)	35 (+1)	127,6	8,4	15,3	201,6
6	6,0 (+1)	3,0 (-1)	35 (+1)	64,1	39,3	57,9	68,2
7	2,0 (-1)	6,0 (+1)	35 (+1)	27,4	3,8	6,9	X
8	6,0 (+1)	6,0 (+1)	35 (+1)	28,6	16,1	24,9	X

X<sub>1</sub>: Concentração de adsorvente; X<sub>2</sub>: pH; X<sub>3</sub>: Temperatura; X<sub>4</sub>: tempo de contato; \* Calculado a partir de Piccin et al. (2013)



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

**Figura 2.** Gráficos de Pareto dos efeitos padronizados da capacidade de adsorção no equilíbrio (a) e remoção (b) do corante vermelho ácido 357 em efluentes de tingimento

Os valores de p, indicados na Figura 2a, demonstram que os efeitos significativos, em ordem de grandeza, sobre a capacidade de adsorção no equilíbrio foram o efeito principal pH (X<sub>2</sub>), da interação entre o pH e a concentração de adsorvente (X<sub>1</sub>·X<sub>2</sub>) e o efeito principal da concentração de adsorvente (X<sub>1</sub>). Em relação à remoção do corante vermelho ácido 357 em efluente de tingimento, os fatores significativos, em ordem decrescente, foram a dosagem de adsorvente (X<sub>1</sub>), a temperatura (X<sub>3</sub>), o pH (X<sub>2</sub>), a interação entre a concentração e a temperatura (X<sub>1</sub>·X<sub>3</sub>), o tempo de contato (X<sub>4</sub>), a interação entre

a concentração de adsorvente e o pH (X<sub>1</sub>·X<sub>2</sub>) e a interação entre o pH e a temperatura (X<sub>2</sub>·X<sub>3</sub>).

## 3.2. Discussão

### 3.2.1. Adsorção em efluente de tingimento

Os resultados observados na Figura 2 demonstram que, tanto para a remoção, quanto para a capacidade de adsorção, o pH exerceu forte influência. Para ambos os casos, o valor negativo deste efeito indica que maiores valor de remoção são observados em pH em torno de 3,0. De acordo



com Piccin *et al.* (2012) o pH é um dos principais fatores sobre o tratamento de efluentes com corantes por adsorção por resíduos de couro. Quando o pH diminui, os grupos de amina residuais ou grupos amida da cadeia polipeptídica presentes no colágeno da pele que é curtida (transformada) em couro são protonados para formar  $R-NH_n^+$ . Uma vez que os corantes são de natureza aniônica, eles são atraídos pelo adsorvente (farelo de couro), provocando a adsorção. Comportamentos similares são observados para a adsorção de corantes aniônicos contendo  $R-SO_3^-$  por adsorventes alternativos com grupos amina ou amida ( $R-NH_n^+$ ), incluído os resíduos de couro *wet blue* (Oliveira *et al.*, 2008; Zhang; Shi, 2004; Piccin *et al.*, 2009; Dotto; Pinto, 2011; Senthil Kumar *et al.*, 2010).

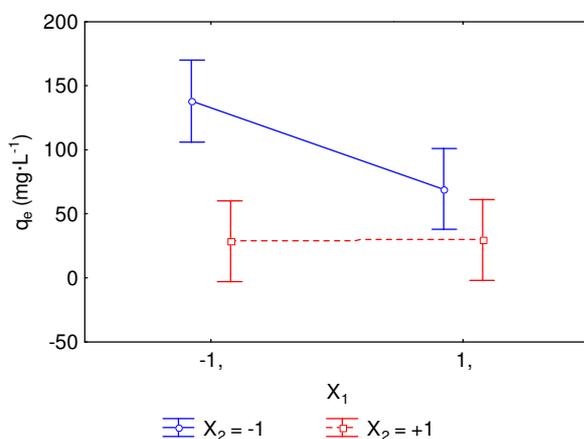
Em relação à concentração de adsorvente, o comportamento contraditório deste efeito, em relação à capacidade de adsorção e à remoção, é explicado pelo fato que, com uma maior concentração existe mais material disponível para a adsorção, contribuindo para o aumento da remoção. Entretanto, o aumento da remoção faz com que a concentração final de corante no efluente seja menor, reduzindo a força motriz entre as fases líquida e sólida, que provoca uma redução na capacidade de adsorção do adsorvente. Isto é evidenciado pela função inversa entre a capacidade de adsorção e a massa de adsorvente utilizado, conforme Equação 2.

Quanto à temperatura, por sua vez, Piccin *et al.* (2013) sugerem que as isotermas de adsorção do corante vermelho ácido 357 em solução aquosa não apresentam diferenças entre si, e desta forma o equilíbrio não é afetado, conforme é confirmado

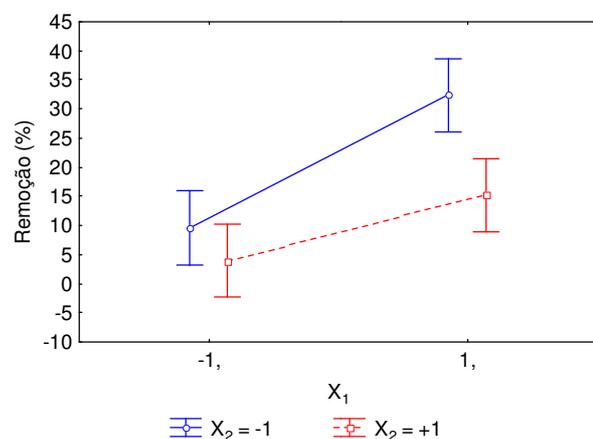
pela não significância deste efeito sobre a capacidade de adsorção no equilíbrio. Entretanto, o comportamento cinético deste mesmo corante em solução aquosa, apresentado por Piccin *et al.* (2013), sugere que o aumento da temperatura facilita a difusão do corante para o interior da partícula de adsorvente, aumentando a remoção em intervalos de tempo mais curtos. Além disso, o autor demonstra que, para temperaturas entre 15 °C e 35 °C, o equilíbrio não é alcançado em intervalos de tempo de 30 a 60 min, evidenciando o efeito do tempo sobre a capacidade de adsorção.

Em relação ao efeito de interação entre a concentração de adsorvente e o pH ( $X_1 \cdot X_2$ ), que foi significativa para ambas as variáveis estudadas, a Figura 3.a indica que para altas concentrações de material adsorvente os valores médios de capacidade de adsorção obtidos no pH igual a 6,0 estão em um mesmo intervalo de confiança (nível de confiança de 95 %) que no pH 3,0. Isso indica que para uma concentração mais alta, a quantidade de íons de hidrogênio necessários para a protonação dos resíduos de couro deve ser maior, e com isso o pH do meio deve ser menor. Já o mesmo efeito de interação, em relação à remoção, apresenta comportamento inverso. Ou seja, com uma baixa concentração não há diferença entre as médias da remoção entre o pH 3,0 ou 6,0. Isso indica que ao longo do tempo, a presença de uma maior quantidade de material adsorvente facilita a protonação superficial do material. Desta forma, para curtos intervalos de tempo, a adsorção ocorre mais rapidamente, causando um incremento da remoção.

a)



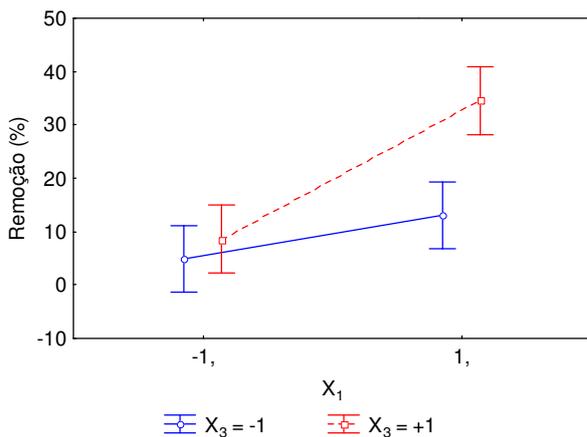
b)





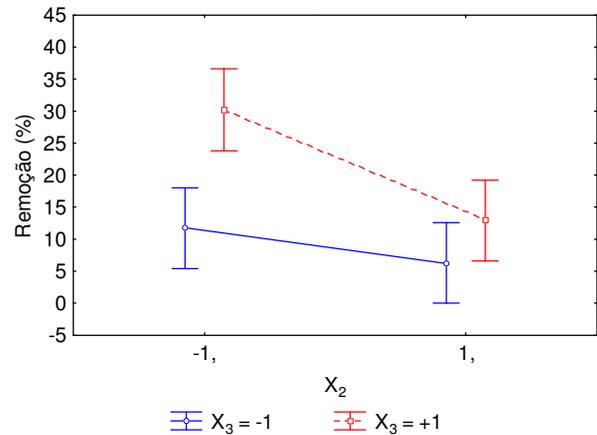
**Figura 3.** Gráficos de efeito de interação da concentração de adsorvente ( $X_1$ ) e do pH ( $X_2$ ) para a capacidade de adsorção (a) e para a remoção (b) do corante vermelho ácido 357 em efluentes de tingimento

Em relação à interação entre a concentração de adsorvente e a temperatura ( $X_1 \cdot X_3$ ), a Figura 4 apresenta que para baixa concentração de adsorvente não há diferença entre as médias obtidas para a remoção a 15 °C e a 35 °C. Isso ocorre, pois a baixas concentrações, o equilíbrio é atingido em poucos instantes. Como a capacidade de adsorção no equilíbrio não é afetada pela temperatura, conforme a Figura 2, a concentração final é semelhante para ambos os casos, resultando em remoções também semelhantes. Isso não ocorre com altas concentrações, pois neste caso o equilíbrio não é atingido tão rapidamente, devido a uma redução na concentração de corante no efluente e, por consequência, uma redução na taxa de transferência de massa.



**Figura 4.** Gráfico de efeito de interação entre a concentração de adsorvente ( $X_1$ ) e a temperatura ( $X_3$ ) sobre a remoção do corante Vermelho 357 em banhos residuais de tingimento

A Figura 5 demonstra que, para um pH igual a 6, não há diferença entre as médias da remoção em 15 °C e 35 °C. Isso sugere que nesta condição de pH a adsorção ocorra principalmente na superfície do adsorvente. Entretanto, em pH 3,0 o adsorvente encontra-se protonado e o corante tem de difundir ao longo do interior da partícula até os sítios disponíveis. Como já foi comentado, a difusão do corante para o interior da partícula é facilitada pelo aumento da temperatura, o que aumenta a remoção em curtos intervalos de tempo, conforme observado na Figura 5.



**Figura 5.** Gráfico de efeito de interação entre o pH ( $X_2$ ) e a temperatura ( $X_3$ ) sobre a remoção do corante Vermelho 357 em banhos residuais de tingimento

Rehman *et al.* (2012) observaram remoções de aproximadamente 95 % do corante azul de metileno por resíduos de cascas de arroz. Esta condição foi alcançada com uma concentração de adsorvente de 5 g L<sup>-1</sup>, 45 °C e tempo de contato suficientemente longo para atingir o equilíbrio. Já Tripathi *et al.* (2009) obtiveram remoções superiores a 99 % deste mesmo corante, usando como adsorvente carvão ativado comercial. Neste caso a dosagem de adsorvente foi de 15,75 g L<sup>-1</sup> a 40 °C e tempo de contato de 2 h. Para ambos os casos as concentrações de corante foram inferiores a observada neste trabalho (25 e 100 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente), e os trabalhos foram conduzidos utilizando soluções aquosas e não banhos residuais de tingimento. Logo, as altas concentrações de adsorvente e temperaturas justificam as elevadas remoções, sendo que os valores observados neste trabalho são satisfatórios quando comparados aos dados obtidos por Tripathi *et al.* (2009) e Rehman *et al.* (2012).

### 3.2.2. Comparativo entre a adsorção em solução aquosa e efluente de tingimento

A Tabela 3 apresenta ainda, um comparativo entre as capacidade de adsorção obtidas neste trabalho, em pH 3,0, e os valores obtidos a partir dos dados de Piccin *et al.* (2013), para a adsorção do corante vermelho ácido 357 em solução aquosa. Os resultados demonstram que, para baixas concentrações de adsorvente, a capacidade de adsorção no equilíbrio do corante vermelho ácido



357 em efluente de tingimento foi inferior a capacidade de adsorção em solução aquosa. Isso sugere que outros compostos presentes no efluente competam com o corante por sítios de adsorção, diminuindo a capacidade de adsorção. Entretanto, quando a concentração de adsorvente foi aumentada não houve uma redução significativa da capacidade de adsorção, sugerindo que com o excesso de sítios de adsorção não ocorra competição entre os compostos presentes nos efluentes, pelos sítios de adsorção.

#### 4. CONCLUSÕES

Neste trabalho, a adsorção do corante vermelho ácido 357, presente em efluente de tingimento do couro, por resíduos de couro *wet blue*, foi avaliada em função de diversos fatores operacionais do sistema. Foi alcançada uma remoção de aproximadamente 58% do corante presente no efluente e máxima capacidade de adsorção de 148 mg g<sup>-1</sup>. A remoção do corante pode ser otimizada aumentando a concentração de adsorvente ou o tempo de contato, em condições de pH igual a 3,0 e temperatura de 35 °C. Além disso, a diferença entre a capacidade de adsorção no efluente sintético, em relação à solução aquosa, sugere que outros compostos estejam competindo (e sendo absorvidos) pelos sítios de adsorção. Os resultados apresentados neste trabalho sugerem que o processo de adsorção, utilizando resíduos de couro *wet blue*, como adsorvente não convencional, aplicado ao tratamento de efluentes de tingimento de couro é uma alternativa viável para a indústria coureira.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Ao CNPQ pelo suporte financeiro, via edital CTAGRO N. 40/2008, e a Unidade de negócios da Companhia Lanxess, pelo suporte técnico.

#### 6. REFERÊNCIAS

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

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

CHABAANE, L., TAHIRI, S., ALBIZANE, A., KRATI, M.E., CERVERA, M.L., DE LA GUARDIA, M. Immobilization of vegetable tannins on tannery chrome shavings and their use for the removal of hexavalent chromium from contaminated water. **Chem. Eng. J.** 174 (1), 310-317, 2011.

DOTTO, G.L., PINTO, L.A.A. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. **J. Haz. Mat.** 187 (1-3), 164 - 170, 2011a.

FATHIMA, N.N., ARAVINDHAN, R., RAGHAVA RAO, J., NAIR, B.U. Utilization of organically stabilized proteinous solid waste for the treatment of coloured waste-water. **J. Chem. Tech. Biotech.** 84(9), 1338-1343, 2009.

NOROOZI, B., SORIAL, G. A., BAHRAMI, H., ARAMI, M. Equilibrium and kinetic adsorption studies of a cationic dye by a natural adsorbent-Silkworm pupa. **J. Haz. Mat.** 139, 167-174, 2007.

PICCIN, J. S., VIEIRA, M. L. G., GONÇALVES, J. O., DOTTO, G. L., PINTO, L. A. A. Adsorption of FD&C Red No. 40 by chitosan: Isotherms analysis. **J. Food Eng.** 95(1), 16 - 20, 2009.

PICCIN, J.S., FERIS, L.A., COOPER, M., GUTTERREZ, M. Dye adsorption by leather waste: mechanism diffusion, nature studies, and thermodynamic data. **J. Chem. Eng. Data** 58 (4), pp 873-882, 2013.

PICCIN, J.S., GOMES, C.S., FERIS, L.A., GUTTERRES, M. Kinetics and isotherms of leather dyes adsorption by tannery solid waste. **Chem. Eng. J.** 183 (15), 30-38, 2012.

RAFATULLAH, M., SULAIMAN, O., HASHIM, R., AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **J. Haz. Mat.** 177 (1-3), 70-80, 2010.

REHMAN, M.S.U., KIM, I., HAN, J.-I. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by sugar extracted spent rice biomass. **Carboh. Pol.** 90 (3), 1314-1322, 2012.

SENTHIL KUMAR, P., RAMALINGAM, S., SENTHAMARAI, C., NIRANJANAA, M., VIJAYALAKSHMI, P., SIVANESAN, S. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. **Desalination** 261 (1-2), 52-60, 2010.

TAHIRI, S., MESSAOUDI, A., ALBIZANE, A., AZZI, M., BOUHRIA, M.,



YOUNSSI, S.A., BENNAZHA, J., MABROUR, J. Removal of dyes from aqueous solutions by adsorption on chrome-tanned solid wastes generated in the leather industry. **Water Qual. Res. J. Canada** 38 (2), 393-4112003.

TRIPATHI, P., SRIVASTAVA, V.C., KUMAR, A. Optimization of an azo dye batch adsorption parameters using Box-Behnken design. *Desalination* 249 (3) , 1273-1279, 2009.

ZHANG, M., SHI, B.I. Adsorption of dyes from aqueous solution by chromium-containing leather waste. **J. Soc. Leather Tech. Chem.** 88(6), 236 - 241, 2004.