



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA



i

RAFAEL BRUSIQUESI MARTINS

**EXTRAÇÃO DO CROMO A PARTIR DE RESÍDUOS DO PROCESSO DE
FABRICAÇÃO DO COURO E SUA VIABILIZAÇÃO**

UBERLÂNDIA

2022

RAFAEL BRUSIQUESI MARTINS

**EXTRAÇÃO DO CROMO A PARTIR DE RESÍDUOS DO PROCESSO DE
FABRICAÇÃO DO COURO E SUA VIABILIZAÇÃO**

Monografia de graduação apresentada à
Universidade Federal de Uberlândia como parte
dos requisitos necessários para a aprovação na
disciplina Trabalho de Conclusão de Curso, do
curso de Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Luís Cláudio Oliveira Lopes

Coorientador: Prof. Dr. Welington de Oliveira
Cruz

UBERLÂNDIA

2022

Aos meus amados pais, Evaldo e Rosângela, a quem não apenas devo minha vida, mas tudo que sou. Meu maior orgulho na terra e vida, indubitavelmente, é poder caminhar ao lado desses dois que me são incalculavelmente preciosos.

À minha também amada avó, Jalba, pelo grande exemplo de vida, bondade e amor, os quais levarei aprendidos comigo no fundo do coração por toda extensão de minha vida.

Aos meus brilhantes professores, Luís Cláudio e Welington, que extenso conhecimento e atenção compartilharam comigo, pelos quais sou eternamente grato. Possuo grande orgulho, não apenas de tê-los como professores, mas sim, como verdadeiros amigos.

RESUMO

Este estudo visa analisar, reproduzir e otimizar um método de extração de cromo para resíduos sólidos provenientes do processo de fabricação do couro, de modo a encontrar rotas de obtenção de produtos de separação em fase orgânica colagênica e fase inorgânica com íons de cromo, com o objetivo de avaliar a viabilidade da obtenção de tais produtos e otimizar os parâmetros operacionais da reação estudada. Os procedimentos analisados referem-se à extração por solvente orgânico e abertura da amostra por soluções de combinações de ácido sulfúrico, ácido fosfórico e hidróxido de sódio. Após isso, foi realizada uma série de aperfeiçoamentos sobre a metodologia estudada com base em métodos de quimiometria e otimização funcional, de modo a obter indicações de extração ótima. O procedimento experimental da otimização da reação exigiu o projeto completo de um controlador Proporcional Integral e Derivativo (PID) de temperatura utilizando a plataforma de prototipagem embarcada Arduino, que obteve sucesso para o controle servo e regulatório na faixa de temperatura estudada. Além de posteriores análises quantitativas por absorvância luminosa na região do UV-VIS, lançando mão da metodologia de otimização caracterizada pelo Planejamento Fatorial, que resultou na indicação dos efeitos e interações que levam o sistema ao rendimento ótimo da reação, mostrando a metodologia estudada como alternativa viável para a extração.

Palavras-chave: EXTRAÇÃO DE CROMO, RESÍDUOS DE COURO, SERRAGEM DE REBAIXADEIRA, INDÚSTRIA COUREIRA, TRATAMENTO DE RESÍDUOS, CONTROLE DE TEMPERATURA

ABSTRACT

This study aims to analyze, reproduce and optimize a chromium extraction method for solid residues from the leather manufacturing process to obtain routes for product separation in the collagenic organic phase and inorganic phase with chromium ions. Furthermore, it aims at assessing the feasibility of obtaining such products with optimal operational parameters of the studied reaction. The analyzed procedures refer to the extraction by organic solvent and the opening of the sample by combinations of solutions of sulfuric acid, phosphoric acid, and sodium hydroxide. After that, a series of optimizations were applied to the methodology studied, leveraging chemometrics and functional optimization, to obtain indications of the optimal extraction. The experimental procedure of the reaction optimization required the complete project of a temperature PID controller, leveraging the embedded prototyping platform Arduino, that achieved success for the load and setpoint control procedures in the studied temperature interval. Besides a posterior quantitative analysis by light absorbance in the UV-VIS spectrum, leveraging the optimization procedure known as factorial planning, which resulted in indications of the effects and interactions that take the system towards the optimum reaction yield, depicting the studied methodology as a viable alternative to the extraction.

Keywords: CHROMIUM EXTRACTION, LEATHER RESIDUES, LEATHER SHAVINGS, LEATHER INDUSTRY, WASTE TREATMENT, TEMPERATURE CONTROL

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Objetivos	3
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	Processo de fabricação do couro	3
2.2	A serragem de rebaixadeira.....	7
2.3	Alguns processos de viabilização do resíduo.....	10
2.4	Método escolhido: Extração por solvente.....	11
2.5	O Sistema de Controle de Temperatura	12
2.5.1	Sistemas Dinâmicos e o Problema de Controle	12
2.5.2	O Controlador PID	15
2.6	Otimização	16
3	METODOLOGIA	18
3.1	Realização experimental do método estudado	18
3.1.1	Materiais Utilizados	18
3.1.2	Procedimento Experimental.....	19
3.2	Projeto de um controlador PID de temperatura.....	21
3.2.1	Materiais Utilizados	22
3.2.2	Procedimento Experimental.....	22
3.3	Otimização do método e da abertura da amostra	24
3.3.1	Materiais Utilizados	24
3.3.2	Procedimento Experimental.....	25
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1	Reações e Estudos Preliminares.....	28
4.2	O Sistema de Controle de Temperatura	31
4.2.1	O Sistema de Aquecimento.....	31
4.3	Planejamento Fatorial.....	36
4.4	Viabilidade dos procedimentos estudados	43
5	CONCLUSÃO	43
6	REFERÊNCIAS.....	45

7	APÊNDICES.....	47
7.1	Código Desenvolvido para o Controlador.....	47

1 INTRODUÇÃO

A indústria do couro no Brasil é uma das mais fortes em todo o mundo, gerando grande movimentação de valor econômico para o mercado do país, além da viabilização da matéria-prima que fundamenta grande parcela da indústria têxtil, automobilística e de calçados. Pode-se considerar que a indústria do couro tangencia todos os setores da economia: primário, secundário e terciário, desde o meio agropecuário até a indústria da moda (CABEZA et al., 1998).

Entretanto, o processo de fabricação do couro é marcado pela grande quantidade de resíduos gerados, sendo esses extremamente nocivos ao meio ambiente e à saúde humana de maneira geral. O curtimento do couro gera uma proporção de apenas 200 kg de produto final para cada tonelada de pele não tratada, gerando 800 kg de resíduos, sendo 600 desses, resíduos sólidos (DA SILVA et al., 2011).

A quantidade de resíduos sólidos produzidos na indústria do couro nos Estados Unidos ultrapassa as 60000 toneladas por ano, valor que não se distancia muito da produção brasileira. Além da magnitude em massa dos despejos gerados, as espécies químicas presentes no resíduo, em especial o cromo, possuem alta toxicidade, apresentando características até mesmo carcinogênicas. Mostrando a necessidade da aplicação de um método de viabilização desses rejeitos (CABEZA et al., 1998).

Neste trabalho serão analisados métodos diversos de extração do cromo a partir de aparas residuais do processo de fabricação do couro, conhecidas como serragem de rebaixadeira (Figura 1.1), assim como a otimização do método e da abertura das amostras obtidas, de modo a criar uma base para uma possível viabilização dos produtos de separação resultantes dos métodos estudados. Uma das possíveis alternativas para a extração do cromo é a extração por solvente a partir da dissolução da serragem por uma mistura de ácido sulfúrico e ácido fosfórico (LIMA et al., 2008).

Figura 1.1 – Serragem de rebaixadeira



Fonte: <https://leatherpanel.org/content/enzymatic-digestion-chrome-shavings>

Na literatura estão documentadas algumas metodologias para a viabilização do pó de rebaixadeira, sendo comuns: a utilização do material como compósito para concreto e materiais de construção, o seu uso como carvão ativado para a absorção de compostos ou mesmo a queima para obtenção de energia. Uma das metodologias mais promissoras em termos de viabilidade é a obtenção de colágeno usando extração por solvente, processo do qual resulta uma fração inorgânica que contém os íons de cromo, e outra orgânica que apresenta o material colagênico proveniente da pele do animal. Essa pode ser utilizada de maneira a produzir insumos de valor agregado como fertilizantes, combustíveis e gelatinas. A fase inorgânica pode ser trabalhada de modo a retornar o cromo à sua forma de sulfato de cromo III, que pode ser reciclado diretamente ao processo de curtimento do couro (LIMA et al., 2008; MANERA et al., 2019; TIAN et al., 2020).

As técnicas de extração de cromo mostram-se promissoras, tendo os seus processos sendo estudados e alguns apresentando alta eficiência. Esses podem representar boas alternativas para o

destino dos resíduos do processo de fabricação do couro, amenizando o impacto ambiental e sanitário da indústria e gerando valor para a sociedade (LIMA et al., 2008).

1.1 Objetivos

Neste trabalho, objetivou-se analisar e reproduzir um método de extração e separação do cromo a partir da serragem de rebaixadeira, assim como otimizar seu procedimento de obtenção.

Como objetivos específicos, destacam-se:

- Reprodução experimental de uma seleção entre os procedimentos estudados.
- Projeto de um controlador de temperatura para a viabilização da realização da otimização da reação, bem como validação experimental do funcionamento de uma malha de controle PID.
- Otimização dos parâmetros operacionais dos experimentos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A partir da leitura dos diversos materiais presentes na literatura, a respeito da viabilização de rejeitos sólidos de couro, pôde-se obter conhecimento sobre o processo de fabricação do couro curtido e também sobre inúmeras aplicações e procedimentos distintos para a reinserção de seus resíduos na cadeia de mercado. Dessa maneira, foi feito um estudo de validação das melhores e mais promissoras metodologias para o estudo aprofundado nos testes subsequentes a essa seção.

2.1 Processo de fabricação do couro

Historicamente, o couro de animais é utilizado desde os primórdios da civilização; sendo caracterizado majoritariamente como matéria-prima para vários objetos do dia a dia, como artigos de indumentária, revestimento para móveis, equipamentos e até mesmo ferramentas.

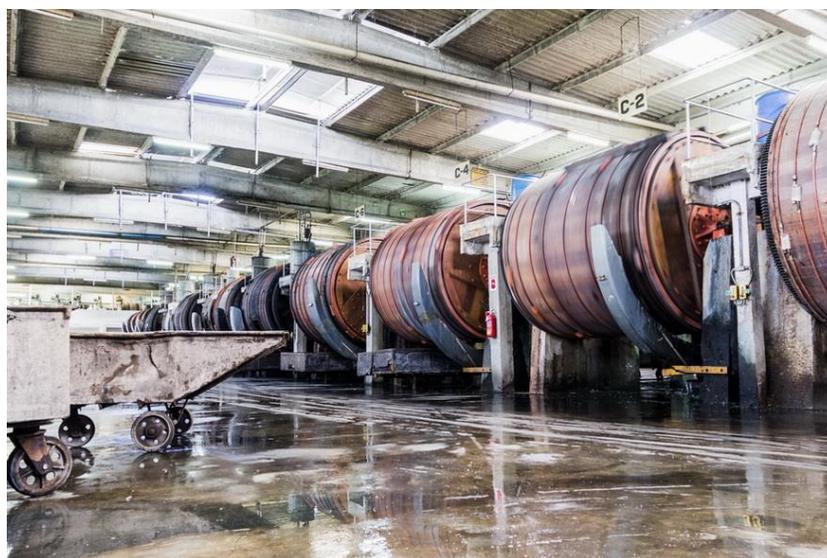
Evidentemente é um insumo que transitou como matéria-prima para a confecção de escudos espartanos, na Roma antiga, até os luxuosos bancos das mais caras “Ferrari”. Possui intrinsecamente um grande valor comercial, movimentando um PIB estimado em US\$ 3,5 bilhões no país. Assim, é de grande importância para o escopo deste trabalho, a compreensão do processo usual de curtimento do couro bovino, que representa maior parte do couro comercializado no Brasil, sendo também responsável, pela produção de maior volume dos resíduos estudados neste documento (ISABELA, 2011).

As etapas do processo de fabricação do couro caminham desde o abate do gado até a sua utilização para a produção de bens de cadeia produtiva final como: calçados, bancos, bolsas, etc. A seguir serão brevemente elucidadas as etapas gerais da cadeia de produção coureira, caracterizada neste documento nos onze tópicos a seguir (CABEZA et al., 1998):

1. Pecuária: Nessa etapa, o couro será fundamentalmente produzido, por meio da criação e desenvolvimento dos animais que o geram. Sendo o couro definido pela região compreendida pela derme e epiderme do animal, material orgânico e colagênico. Majoritariamente de origem bovina, sua formação dependerá do crescimento natural do gado, sendo criado no Brasil tanto em pasto simples como em confinamento.
2. Abate e esfolação: Processo caracterizado pelo abate do animal e posterior separação de suas partes úteis para a veiculação ao meio industrial. Geralmente realizado em açougues, o couro é retirado da carne e depois salgado, de modo a que seja retardado seu processo de decomposição.
3. Recorte e ordenação: Após o envio das peles ao curtume, essas deverão ser preparadas para seu processamento. Assim, as peles salgadas são recortadas de maneira a que o couro apresente uma superfície com menor número de falhas e também geometria adequada. As peles resultantes do retalhamento serão organizadas de acordo com as necessidades de processo.
4. Umedecimento: As peles secas e salgadas recebem um tratamento de encharcamento, com o uso de água e agentes umidificantes, de modo a restaurar a umidade perdida até então, separando também detritos grosseiros como terra, sal e sangue.

5. Retirada dos pelos: Nessa etapa, é adicionado ao couro uma solução alcalina de hidróxido de cálcio e sulfato de sódio, que servirá para remover parcela da epiderme, causando a remoção completa da pelagem que antes se aderira à superfície do couro.
6. Batimento: Removidos os pelos, o couro será batido no Fulão (reator rotativo com chicanas cilíndricas protuberantes que pode ser visto na Figura 2.1.1) com água, sulfato de amônio e algumas enzimas, de modo a remover os componentes químicos predecessores.

Figura 2.1.1 – Retrato de uma série de reatores “Fulão”



Fonte: <https://www.cobrasil.com.br/pt/nosso-processo>

7. Acidificação: É realizada a adição de cloreto de sódio, água e ácido sulfúrico ao couro, para o posterior curtimento.
8. Curtimento: É a etapa principal da produção, em que a pele se transformará em um material com as características que se espera de um couro comercial, ou seja, sua conversão para um material estável e não perecível. Tal processo, é realizado com a adição de bicarbonato de sódio e sulfato de cromo, como agente curtidor, portanto, é justamente nessa etapa em que o cromo, protagonista do corrente documento, é adicionado na cadeia produtiva do couro.

9. Estiramento: Processo em que o couro resultante do curtimento é estirado para sua secagem e posterior divisão.
10. Divisão e rebaixamento: O couro proveniente das etapas anteriores caracteriza-se no que é chamado de *Wet-Blue* (Figura 2.1.2), material colagênico de coloração azul e morfologia próxima ao couro comercial, porém de espessura elevada e não uniforme. Sendo assim, faz-se necessário o fatiamento equatorial de sua superfície, gerando duas novas peles, uma contendo a flor do couro, e a outra a raspa, camada intermediária entre a derme e a carne do animal. Dessa forma, apenas uma pele pode ser suficiente para a geração de duas ou mais unidades de couro. Para a uniformização da espessura do couro gerado, é aplicado um lixamento na sua superfície, por uma máquina de nome Rebaixadeira, que gera o couro *Wet-Blue* uniforme e os resíduos estudados neste trabalho.

Figura 2.1.2 – Couro Wet-Blue.



Fonte: <https://lechlerfarms.com/product/wet-blue-cow-hides/>

11. Recurtimento e tingimento: A finalização do couro comercial é realizada nessa etapa, em que o couro é recurtido com o uso de diferentes substâncias a depender das

especificações desejadas, e também com corantes, de modo a obter-se as mais variadas cores do produto.

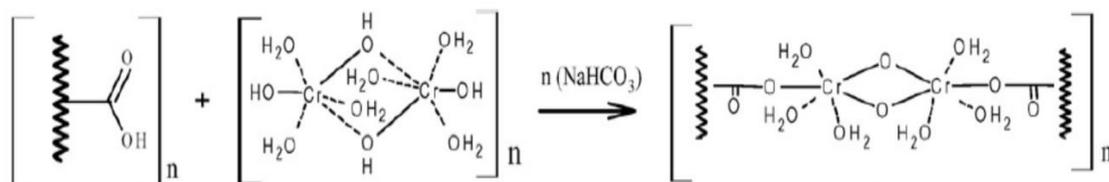
2.2 A serragem de rebaixadeira

A serragem de rebaixadeira, presente objeto de estudo, consiste precisamente no resíduo resultante do processo de lixamento e retalho do couro *Wet-Blue*, como descrito nas etapas da seção anterior. Para o período compreendido entre 1998 e 2011, foram dispostos na literatura valores da magnitude de resíduos produzidos no Brasil, sendo gerados 200 kg de resíduos sólidos curtidos (serragem de rebaixadeira) para cada 450 kg de resíduos sólidos totais (CABEZA et al., 1998).

Assumindo 600000 toneladas de resíduos sólidos produzidos por ano (ISABELA, 2011), pode-se inferir, então, que ao ano são geradas em torno de 266666 toneladas de resíduo sólido curtido, o que se mostra como um problema ambiental de grande proporção. Também são produzidos em larga escala os resíduos de couro na Alemanha e na China, mostrando assim, a abrangência do problema em vários lugares do mundo (GOMES; REPKE; MEYER, 2020; YANG et al., 2019).

Tais resíduos sólidos abordados, podem ser caracterizados como um complexo de cromo com colágeno da forma descrita na Figura 2.2.1.

Figura 2.2.1 – Estrutura molecular do complexo cromo-colágeno



Fonte: ISABELA, 2011.

Com base na estrutura complexa apresentada, é evidente que o cromo está quimicamente ligado à estrutura do colágeno, sendo assim, adesão de maior magnitude do que apenas adsorção simples, o que exigirá processos mais extremos para sua separação, em especial, processos reacionais.

Estão dispostos na literatura diversas propriedades características do resíduo de interesse, como teor de pH, matéria orgânica total, minerais, entre outros. É importante a avaliação morfológica do material estudado para que se tenha tato sobre quais metodologias de tratamento podem ser utilizadas, bem como os efluentes resultantes desses processos.

Um compêndio de algumas propriedades interessantes foi organizado no trabalho de Flores e Koller (2018), dando origem às Tabelas 2.2.1, 2.2.2 e 2.2.3. É importante ressaltar, entretanto, que tais propriedades podem variar a depender do local de onde as amostras foram extraídas, bem como os processos utilizados para sua geração, sendo assim, os resultados explicitados nessa seção, apenas um padrão de referência para as características do resíduo.

Tabela 2.2.1 – Características químicas e físicas do resíduo

Análise	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média	Desvio Padrão
pH	4	4	4	4	0
Sólidos Totais (g/g)	55	54,5	54,3	54,6	0,29
Matéria Orgânica Total (%)	84,4	83,4	84,6	84,1	0,53
Resíduo Mineral Total (%)	15,6	16,6	15,4	15,9	0,53

Fonte: FLORES T; KOLLER T, 2018

Com base nos resultados obtidos na Tabela 2.2.1, pode-se inferir quatro parâmetros essenciais para a caracterização da serragem de rebaixadeira, sendo o primeiro o pH, referente ao potencial hidrogeniônico do material, aferindo assim, seu padrão de acidez, que é observado de magnitude relativamente baixa, o que pode ser explicado pela natureza dos processos de

curtimento, que como já elucidados na seção anterior, lançam mão do uso de ácidos e compostos oxidantes fortes.

As três grandezas posteriormente dispostas, representam a composição do material com relação a estruturas orgânicas e minerais, mostrando evidências de uma proporção rica em material orgânico e pobre em resíduos minerais, o que é condizente com o que se espera, dada a natureza animal do rejeito.

Tabela 2.2.2 – Contaminantes presentes no extrato lixiviado

Contaminante	Limite NBR 10004/2004 (mg/L)	Resíduo Curtume (mg/L)
Ba	70	-
Cd	0,5	0,01
Pb	1	0,24
Cr	5	128
Ag	5	-

Fonte: FLORES T; KOLLER T, 2018

Os valores obtidos na Tabela 2.2.2, fazem referência à presença de contaminantes metálicos presentes no extrato lixiviado do resíduo, que representa o efluente resultante do processo de lixiviação da serragem, capturando alguns materiais nela presentes. Percebe-se que os valores de todos os metais detectados, com exceção do cromo, estão abaixo dos limites estabelecidos pela norma NBR 10004/2004, que delimita os valores teto para a classificação de um resíduo como sólido perigoso (NARDINO et al., 2015).

Contudo, os valores medidos para o extrato solubilizado do resíduo, dispostos na Tabela 2.2.3, estouraram todos os limites da norma, com exceção do cobre e da prata, sendo o cromo, tanto para o extrato solubilizado como o lixiviado, apresentando um valor muito acima do aceitável, caracterizando assim, o pó de rebaixadeira como resíduo sólido Classe I – Perigoso (NARDINO et al., 2015).

Tabela 2.2.3 – Contaminantes presentes no extrato solubilizado

Contaminante	Limite NBR 10004/2004 (mg/L)	Resíduo Curtume (mg/L)
Cd	0,005	0,02
Pb	0,01	0,38
Cu	2	0,01
Cr	0,05	309,43
Fe	0,3	3,31
Mn	0,1	0,15
Ag	0,05	-
Na	200	2597,14

Fonte: FLORES T; KOLLER T, 2018

2.3 Alguns processos de viabilização do resíduo

Dada a grande proporção da geração dos resíduos sólidos da indústria coureira, não faltam metodologias de viabilização de tais rejeitos propostas na literatura. Algumas delas com viés puramente ambiental, como a pirólise, outras com intuito de explorar suas propriedades mecânicas e outras de cunho de beneficiação química. Alguns processos de viabilização interessantes serão descritos no texto subsequente:

Pirólise: De intuito majoritário apenas o tratamento adequado do resíduo cromado, a pirólise caracteriza-se por uma série de reações a altas temperaturas que incorrem na produção de radicais livres, desintegrando a estrutura do rejeito e resultando na produção de produtos gasosos e carbonáceos, de maneira semelhante à incineração, entretanto, com menor custo ambiental em relação à alternativa supracitada. (FANG et al., 2019)

Aplicação em compósitos: Também é proposta na literatura a sua utilização para a criação de compósitos de concreto, utilizando suas propriedades mecânicas para conferir ao cimento melhores características de resistência a tensão e compressão (RIBEIRO; YUAN; MORELLI, 2012). Outro compósito de estudo fundamentado é a utilização do rejeito na fabricação de borrachas baseadas em acrilonitrila (PRZEPIÓRKOWSKA; CHROŃSKA; ZABORSKI, 2007).

Combustíveis: A produção de combustíveis a partir do pó de rebaixadeira é uma proposição natural, visto que o colágeno se apresenta como um hidrocarboneto, assim, possuindo evidentes propriedades combustíveis, principalmente com a quebra de sua cadeia orgânica. Uma alternativa para a sua conversão em biogás é proposta na literatura empregando hidrólise enzimática (GOMES; REPKE; MEYER, 2020).

Fertilizantes: A composição atômica dos rejeitos sólidos de couro, sabidamente, apresenta alto teor de nitrogênio, assim como as propriedades orgânicas advindas do colágeno, assim, é uma alternativa razoável o seu processamento de modo a que se obtenha um fertilizante, dessa forma, um dos três componentes principais dos fertilizantes de sucesso no mercado, sendo eles Nitrogênio, Fósforo e Potássio, já está garantido pela própria composição basal do resíduo de rebaixadeira, assim reduzindo os custos envolvidos na produção (LIMA et al., 2008).

Carvão ativado: Há estudos baseados no desenvolvimento de carvão ativado a partir da serragem de rebaixadeira, gerando um produto com alto potencial de adsorção, podendo servir de agente captante de várias espécies químicas, incluindo materiais tóxicos e tintas (KANTARLI; YANIK, 2010; MANERA et al., 2019).

2.4 Método escolhido: Extração por solvente

Embora, como se pode verificar na seção anterior, haja abundância de trabalhos que procuram viabilizar e tratar os rejeitos sólidos de couro, percebe-se que nem todos mostram-se como alternativas de potencial econômico viável, dessa maneira, é de cunho de interesse no presente trabalho investigar uma solução que possua características favoráveis economicamente e fácil absorção no mercado brasileiro.

A técnica de geração de fertilizantes a partir do pó de rebaixadeira é consonante com a alta demanda de fertilizantes no país, sendo o mercado agrícola brasileiro um dos maiores do planeta, respaldando o potencial econômico e logístico do processo. Uma análise técnico-econômica do processo proposto é encorajada, porém, não será abordada neste trabalho.

O procedimento proposto por Lima em 2008 indica que é possível a separação do cromo da matriz colagênica do detrito, resultando em uma orgânica, contendo o material oriundo do colágeno, e outra inorgânica, que captura o cromo.

Na metodologia apresentada, foram feitos dois estudos de extração, sendo o primeiro utilizando uma solução equimolar de ácido sulfúrico e ácido fosfórico a uma temperatura de 50 °C, e o segundo repetindo os mesmos passos para uma solução de hidróxido de sódio.

Outras metodologias de extração utilizando diferentes espécies como ácido oxálico e oxidantes foram propostas na literatura (TIAN et al., 2020). Entretanto, a extração com o uso de hidróxido de sódio mostra-se uma alternativa interessante pelo seu baixo custo, alta eficiência e simplicidade do procedimento (LIMA et al., 2008), dessa maneira, tal metodologia foi utilizada de base para os estudos de abertura de amostra e otimização.

2.5 O Sistema de Controle de Temperatura

Para que a execução do planejamento de otimização seja bem-sucedida, é importante a fixação dos parâmetros de otimização em valores constantes e precisos, dessa maneira, uma variável que apresenta comportamento dinâmico no tempo e sensibilidade a perturbação causadas pelo ambiente, exige a integração de uma malha de controle para garantir sua permanência no valor estabelecido para o estudo, portanto, faz-se necessário definir o problema de controle. Tal teoria foi utilizada para a implementação de um sistema de controle de temperatura, explicitado nas seções 3.2 e 4.2.

2.5.1 Sistemas Dinâmicos e o Problema de Controle

O universo, fundamentalmente, pode ser caracterizado e segmentado como um grande sistema dinâmico, ou seja, um conjunto de propriedades que alteram sua natureza e magnitude ao longo do tempo. Entretanto, como pode ser verificado por observação nos sistemas físicos, tal

dinâmica do universo pode ser descrita como a combinação de inúmeros subsistemas, cada um desses, representando dinamicidade intrínseca, dessa maneira, é possível avaliar o comportamento isolado de sistemas específicos ao nível de aproximação que se queira.

Dada essa possibilidade de definição de um subsistema presente no universo como um sistema dinâmico, sua descrição temporal pode ser modelada como uma equação diferencial variante no tempo, como mostra a Equação 2.5.1.

$$\frac{d\mathbf{X}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{X}, t) \quad (2.5.1)$$

Tal formulação é eficiente para a descrição de um sistema em que suas variáveis de estado são completamente conhecidas e não há interações com a vizinhança. É necessário pontuar, entretanto, que no mundo real, é impossível isolar totalmente determinado sistema do resto do universo, além de variáveis que podem ser manipuladas por um agente externo conhecido, dessa maneira, a Equação 4.2.1 pode ser reescrita de modo a contemplar perturbações (\mathbf{d}) e também as denominadas variáveis manipuladas (\mathbf{U}) do sistema, gerando assim, a Equação 2.5.2.

$$\frac{d\mathbf{X}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{X}, \mathbf{U}, \mathbf{d}, t) \quad (2.5.2)$$

Assim, é encontrada uma definição útil para modelar a grande maioria dos processos físicos à parâmetros concentrados presentes no universo. Ressalta-se que também existem outras formulações para sistemas dinâmicos, como sistemas distribuídos variantes no espaço e no tempo, entre outros, gerando assim equações diferenciais de outra natureza, como as equações diferenciais parciais, entretanto, a avaliação de tais formulações não serão necessárias para o desenvolvimento do trabalho realizado.

De posse da formulação obtida, é natural o questionamento sobre a possibilidade de se alterar o estado de um sistema manipulando variáveis específicas, e é justamente a partir dessa possibilidade que desabrocha a ação do vetor $\mathbf{U}(t)$, previamente definido. Portanto, como manipular os valores de $\mathbf{U}(t)$ ao longo do tempo de modo a que o sistema diferencial se comporte da maneira desejada pelo agente manipulador? É justamente essa questão que se postula como o problema de controle.

Uma maneira simples e eficiente de descrever o comportamento dinâmico aproximado de um sistema, configura-se na sua representação no domínio de Laplace, onde são caracterizadas de maneira a transformar uma equação diferencial linearizada no domínio do tempo em uma forma algébrica mais compacta e de fácil interpretação, comumente utilizada na teoria clássica de controle linear de processos.

Tal proposição é razoável pelo fato de que, para sistemas suficientemente simples, nas proximidades de um ponto fixo de operação (estado estacionário), o comportamento de um sistema de alta ordem e não linear pode ser aproximado por um modelo linearizado em variável desvio sem dependência funcional no tempo, transformando a expressão geral de um sistema dinâmico, dada pela Equação 2.5.2, na Equação 2.5.3, sendo \mathbf{A} e \mathbf{B} matrizes jacobianas aplicadas no estado estacionário do sistema.

$$\frac{d\mathbf{X}'(t)}{dt} = \mathbf{A}\mathbf{X}'(t) + \mathbf{B}\mathbf{U}'(t) \quad (2.5.3)$$

A partir de tal definição, é possível aplicar a transformada de Laplace no modelo e obter o modelo no domínio de Laplace e consequentemente, sua matriz de funções de transferência, considerando como saída o próprio vetor $\mathbf{X}'(s)$, como mostram as Equações 2.5.4 a 2.5.7.

$$\mathcal{L}\left\{\frac{d\mathbf{X}'(t)}{dt}\right\} = \mathcal{L}\{\mathbf{A}\mathbf{X}'(t) + \mathbf{B}\mathbf{U}'(t)\} \quad (2.5.4)$$

$$s\mathbf{X}'(s) = \mathbf{A}\mathbf{X}'(s) + \mathbf{B}\mathbf{U}'(s) \quad (2.5.5)$$

$$\mathbf{X}'(s) = (s\mathbf{I} - \mathbf{A})^{-1}\mathbf{B}\mathbf{U}'(s) \quad (2.5.6)$$

$$\mathbf{X}'(s) = \mathbf{G}(s)\mathbf{U}'(s) = (s\mathbf{I} - \mathbf{A})^{-1}\mathbf{B} \quad (2.5.7)$$

Para um sistema genérico univariável (SISO), a Equação 2.5.7 pode ser escrita como a Equação 2.5.8 e posteriormente adaptada por transformação das constantes a e b , ao jargão convencional de controle de processos como a Equação 2.5.9.

$$G(s) = \frac{b}{s - a} \quad (2.5.8)$$

$$G(s) = \frac{K}{\tau s + 1} \quad (2.5.9)$$

A formulação do sistema dinâmico aproximado obtida, fornece boa representação para fatia razoável de processos de interesse, entretanto, grande parte dos fenômenos físicos exibe também um atraso em sua resposta, que não é contabilizado na Equação 4.2.10, assim, faz-se necessária a adição de um termo referente ao tempo morto de um sistema, resultando na Equação 2.5.10 (SEBORG et al., 2016).

$$G(s) = \frac{K e^{-\theta s}}{\tau s + 1} \quad (2.5.10)$$

Assim, obtém-se a formulação final da descrição aproximada de um sistema dinâmico como sistema de primeira ordem com tempo morto, tal formulação aparece em inúmeros estudos dispostos na literatura, facilitando assim, a obtenção de leis de controle e sintonia de parâmetros de controladores clássicos.

2.5.2 O Controlador PID

Existem inúmeros tipo de controladores possíveis, cada um, adequando-se mais ou menos às características do processo a ser controlado, uma alternativa amplamente conhecida, e comprovadamente de alta eficácia, é a formulação da lei de controle proporcional, integral e derivativa (PID), lei essa, que foi utilizada para o projeto do controlador do sistema de aquecimento utilizado.

A expressão que define o comportamento da ação de controle no domínio contínuo do tempo gerada pelo controlador PID é contemplada pela Equação 2.5.11 (SEBORG et al., 2016).

$$p(t) = \bar{p} + K_C \left[e(t) + \frac{1}{\tau_I} \int_0^t e(t^*) dt^* + \tau_D \frac{de(t)}{dt} \right] \quad (2.5.11)$$

Nessa formulação, a ação de controle (p) é atualizada com base na ação prévia (\bar{p}) e em três contribuições calculadas a partir do desvio de medida-*setpoint* ($e(t)$), representando as ações

proporcional, integral e derivativa, cada uma, balizada pelas constantes de proporcionalidade K_C , τ_I e τ_D .

Cada ação possui uma natureza específica, sendo a proporcional, retornando uma ação em proporção direta ou inversa ao desvio, a integral, uma ação que absorve a soma do erro ao longo do tempo, forçando o sistema a eliminar o *offset* de medida, e por fim, a derivativa, que apresenta contribuição relativa à direção dinâmica do desvio.

Contudo, tal formulação reside no espaço matemático contínuo, em detrimento do funcionamento de sistemas digitais, que operam em intervalos discretos, dessa maneira, a Equação 4.2.12 foi adaptada para a modulação de controle discreto, condensando também os parâmetros do controlador em suas versões de contribuição K_C , K_I e K_D , por simplicidade de sintonia, dando origem à expressão de fato utilizada no código do controlador, descrita na Equação 2.5.12.

$$p_k = p_{k-1} + K_C(e_k - e_{k-1}) + K_I e_k + K_D(e_k - 2e_{k-1} + e_{k-2}) \quad (2.5.12)$$

Com base na teoria demonstrada, torna-se possível o projeto de controladores para variáveis de interesse em sistemas dinâmicos de complexidade razoável. No caso do presente trabalho, um sistema de controle de temperatura.

2.6 Otimização

Enorme parte do que se pode observar na natureza, pode ser descrita por propriedades quantitativas, essas, em geral, apresentando relação funcional entre diversas outras grandezas distintas, é o que se denomina relação funcional. Dessa forma, pode-se encontrar métodos matemáticos para avaliar o comportamento de tais propriedades naturais em função de outros parâmetros variáveis.

Tal abordagem sobre as grandezas naturais, permite ao ser humano adquirir tato sobre a dinâmica dos problemas de seu interesse, podendo avaliá-los de diversos aspectos, velejando desde a caracterização de modelos para a explicação e previsão de fenômenos, até mesmo princípios de otimização.

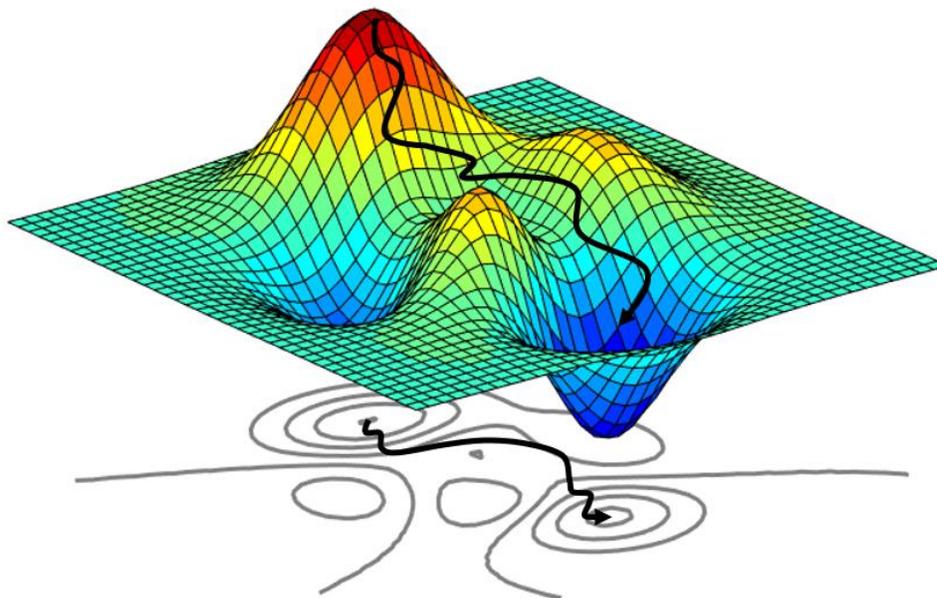
A otimização pode ser caracterizada pela obtenção de um ponto ou região dentro de um espaço de busca onde existe a maior ou menor concentração de um elemento abstrato determinado pelo agente que define a otimização, isto é, otimização é o fenômeno da busca pelo valor máximo ou mínimo de uma, ou um conjunto de propriedades da natureza.

De posse dessa definição, assumindo Φ um conjunto de todos os objetos abstratos relevantes, pode-se definir matematicamente um processo de otimização como a obtenção de um objeto ótimo ϕ^* sendo este, argumento que gera o maior valor de uma função f definida como objetivo de otimização, assim, para uma otimização do tipo maximização, tem-se a Equação 2.6.1:

$$f(\phi^*) = \max\{f(\phi) | \forall \phi \in \Phi\} \quad (2.6.1)$$

Um exemplo simples de otimização euclidiana pode ser definido como a minimização da função tridimensional observada na Figura 4.3.1.

Figura 4.3.1 – Visualização gráfica de uma otimização tridimensional simples.



Fonte: <https://towardsdatascience.com/an-introduction-to-surrogate-optimization-intuition-illustration-case-study-and-the-code-5d9364aed51b>

Existe uma gigantesca variedade de métodos de otimização das mais variadas sortes, sendo indicadas a depender da natureza do problema de otimização em questão. Algumas delas utilizam o princípio de linearidade do sistema otimizado, como é o caso do algoritmo geométrico Simplex, outras lançam mão das propriedades de espaço convexo da função objetivo, como a otimização quadrática de resíduos, princípio da extensamente utilizada regressão linear, também existem algoritmos baseados em gradientes, e algumas até mesmo enfrentam problemas altamente não lineares, multimodais e até mesmo em domínios descontínuos e não diferenciáveis, como é o caso de algoritmos bioinspirados como as heurísticas genéticas e outros métodos populacionais.

Com base em métodos matemáticos de otimização, foi desenvolvida uma metodologia para encontrar as tendências e efeitos para as direções ótimas das variáveis presumidamente relevantes ao processo reacional de extração do cromo da serragem de rebaixadeira.

3 METODOLOGIA

3.1 Realização experimental do método estudado

Na primeira prática realizada, foram realizados ensaios experimentais de modo a reproduzir os resultados publicados na literatura, comprovando-se assim a validade de tal metodologia e adquirindo dados e parâmetros para análise e posterior otimização dos processos, assim como obtenção de base procedimental para a avaliação de possíveis rotas alternativas para a viabilização dos rejeitos de interesse. Assim, foi realizada uma análise com base no procedimento proposto por Lima em 2016, como descrito a seguir.

3.1.1 Materiais Utilizados

1. Serragem de Rebaixadeira
2. Solução de ácido sulfúrico a 0,1 mol/L

3. Solução de ácido fosfórico a 0,1 mol/L
4. Solução de hidróxido de sódio a 0,1 mol/L
5. Agitador magnético com aquecimento NOVA, modelo NI1108
6. Balança analítica com precisão de 0,1 mg SHIMADZU, modelo ATX224
7. Termômetro de bulbo com mercúrio
8. Erlenmeyer de 200 mL
9. Becker de 100 mL
10. Becker de 1000 mL
11. Barra magnética para agitação
12. Água destilada

3.1.2 Procedimento Experimental

Para a realização do procedimento estudado, primeiro depositou-se 20 mL de cada uma das soluções de ácido sulfúrico e ácido fosfórico em um Erlenmeyer de 200 mL, formando assim 40 mL de uma solução equimolar em ambas as espécies. Em seguida, a solução foi submetida a aquecimento em banho maria no Becker de 1 L e agitação com o auxílio do agitador e barra magnéticos. Então, pesou-se em um segundo Becker, de 100 mL, 1 g da serragem de rebaixadeira, que foi posteriormente adicionada na solução previamente descrita já em aquecimento agitado. O processo reacional foi realizado em um tempo de 6 h.

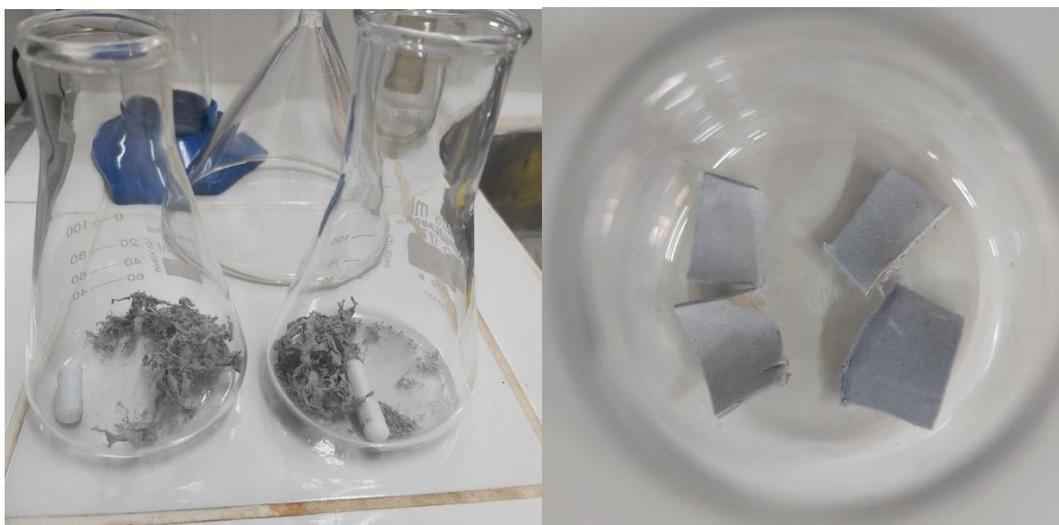
A temperatura foi avaliada com o uso de um termômetro inserido dentro do meio reacional, para este estudo preliminar, não foi realizado controle rígido de temperatura, sendo a temperatura baixa correspondente à temperatura ambiente, e a alta, aproximadamente 80 °C.

A metodologia supramencionada foi repetida trocando-se as soluções ácidas pela solução 0,1 molar de hidróxido de sódio.

O resíduo de couro utilizado para a reação foi disponibilizado em dois diferentes tipos, sendo um deles em forma de retalhos grandes e o outro em forma de detrito fragmentado, como

mostra a Figura 3.1.1. O procedimento descrito foi realizado para cada tipo de resíduo, de modo a verificar qualitativamente a ação do processo nas diferentes matrizes.

Figura 3.1.1 – Resíduo fragmentado e em retalho.



Fonte: O autor.

Ao todo, foi feita a realização de quatro experimentos com base no sistema reacional mostrado na Figura 3.1.2, sendo estes dispostos em:

1. Temperatura baixa com resíduo fragmentado.
2. Temperatura baixa com resíduo retalhado.
3. Temperatura alta com resíduo fragmentado.
4. Temperatura alta com resíduo retalhado.

Após isso, foram feitas análises qualitativas a respeito da natureza do processo estudado.

Figura 3.1.2 – Primeiro sistema reacional



Fonte: O autor.

3.2 Projeto de um controlador PID de temperatura

Para a realização acurada do planejamento fatorial, devido à definição da temperatura de reação como parâmetro de otimização, foi necessária a realização de um controle fino de tal variável. Entretanto, dada a falta de um equipamento de controle termostático que satisfizesse as correntes necessidades operacionais de agitação e aquecimento simultâneos, foi desenvolvido um controlador customizado com base em controle *feedback* lançando mão da plataforma de prototipagem Arduino.

As motivações para a construção de tal sistema centram-se na automação do controle de temperatura por longos períodos, dada a quantidade e tempo reacional dos experimentos, seus requisitos de precisão térmica, e também de intuito a representar um excelente estudo de caso para processos de controle em engenharia, introduzindo ainda mais validade didática e formativa ao presente trabalho.

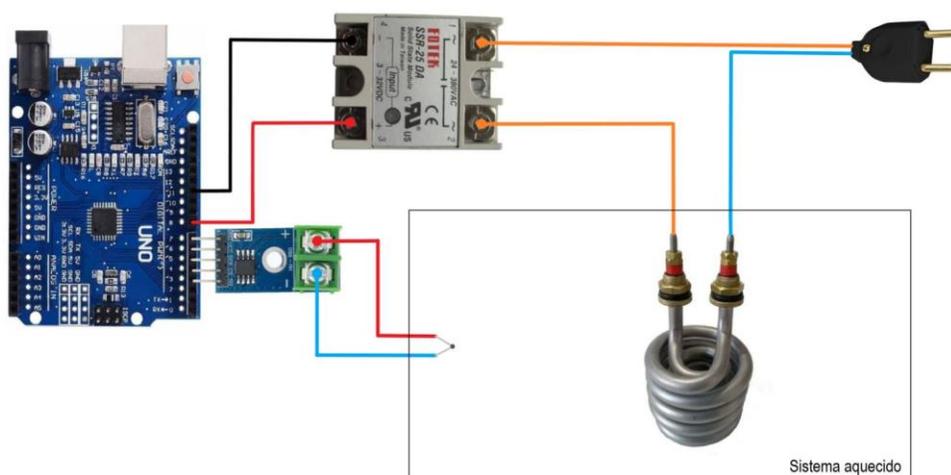
3.2.1 Materiais Utilizados

1. Arduino Uno R3
2. Relé de estado sólido 25A com entrada 2 a 32 VDC e saída 25 a 380VAC
3. Resistência elétrica 1200W / 220V, 5,45A – 60 Hz – IPX7
4. Termopar tipo K, 0 a 800 °C
5. Módulo de leitura MAX6675
6. Computador para programação e sintonia do Arduino
7. Dois termômetros de bulbo de mercúrio
8. Recipiente de vidro para banho maria
9. Água

3.2.2 Procedimento Experimental

Para a criação da malha de controle, foi desenvolvido um circuito elétrico – digital seguindo a conformação disposta na Figura 3.2.1.

Figura 3.2.1 – Esquema do circuito do sistema de controle projetado.



Fonte: O autor.

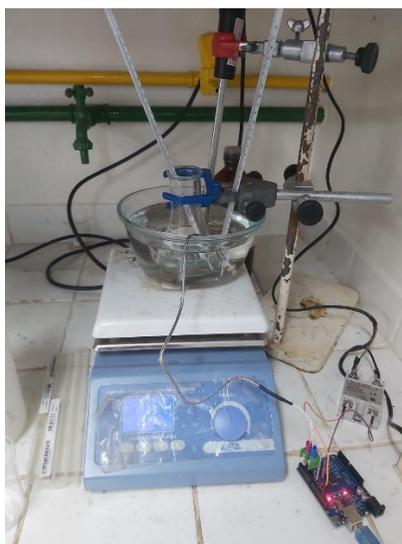
Como se descreve no esquema da Figura 3.2.1, a montagem do sistema de controle foi realizada como se segue:

1. Imerso no banho (sistema aquecido), a ponta do termopar enviará um sinal de tensão para o transdutor de sinal MAX6675, que transformará o sinal recebido em um sinal digital compreensível pelo dispositivo Arduino.
2. O módulo MAX6675 foi acoplado nas entradas de 3 a 7 do Arduino, que tiveram sua função modificada por código para contemplar as necessidades específicas de alimentação de energia e processamento de informação do dispositivo sem que haja a necessidade de extensão de contato com cabos para outras regiões da placa.
3. Após o cálculo da resposta de controle com base no sinal medido, a placa controladora envia tal informação como um sinal PWM (que simula um sinal analógico por meio da oscilação em alta frequência de um sinal digital) para o relé de estado sólido.
4. O relé de estado sólido atuará transformando a baixa tensão impressa pelo Arduino em uma nova tensão com faixa ampla entre 0 e 240 V, necessários para a ativação adequada da resistência elétrica.
5. O sinal de tensão modulado pelo relé será introduzido à resistência, que tem um polo ligado diretamente ao sistema elétrico da tomada, e outro ao terminal modulador do relé, completando o circuito do controlador.

O sistema de aquecimento foi disposto em bancada, de modo a permitir o aquecimento preciso da solução reacional em banho, não prejudicando a capacidade de agitação da barra magnética. O sistema configura uma malha fechada de controle em que o elemento sensor é caracterizado como o termopar tipo K, e o elemento atuador corresponde à resistência elétrica. Dois termômetros de bulbo de mercúrio foram utilizados de modo a verificar a acurácia do controle desenvolvido, tanto para a solução reacional, como para o banho em si.

Foi desenvolvido um programa em C++ para a operação da malha *feedback* para o controle de temperatura. Todos os pormenores levados em consideração para a obtenção do circuito disposto na Figura 3.2.1 serão explicitados em detalhes na seção 4.2.

Figura 3.2.2 – Sistema de aquecimento e agitação desenvolvido.



Fonte: O autor.

3.3 Otimização do método e da abertura da amostra

Escolhido o procedimento de estudo na seção 3.1, foi realizada a otimização dos parâmetros operacionais de tal metodologia com o auxílio de um método de otimização conhecido como Planejamento Fatorial, de modo a maximizar uma resposta analítica de interesse. No caso em questão, a resposta analítica desejada foi representada como a absorvância espectrofotométrica da solução resultante na faixa de frequência dos 370 nanômetros, como será devidamente elucidada na seção de discussão 4.3.

3.3.1 Materiais Utilizados

10. Serragem de Rebaixadeira
11. Solução de hidróxido de sódio a 0,1 mol/L
12. Solução padrão de dicromato de potássio a 1 mg/mL
13. Solução padrão de cromato de potássio a 1 mol/L

14. Agitador magnético com aquecimento NOVA, modelo NI1108
15. Balança analítica com precisão de 0,1 mg SHIMADZU, modelo ATX224
16. Centrífuga SISLAB / Basic
17. Espectrofotômetro Thermo SCIENTIFIC Genesys 10S UV-Vis
18. Cubeta de quartzo
19. Termômetro de bulbo com mercúrio
20. Arduino UNO R3
21. Relé de estado sólido 25A com entrada 2 a 32 VDC e saída 25 a 380VAC
22. Resistência elétrica 1200W / 220V, 5,45A – 60 Hz – IPX7
23. Termopar tipo K, 0 a 800 °C
24. Recipiente de vidro para banho maria
25. Suporte para vidrarias
26. Garras de fixação
27. Erlenmeyer de 200 mL
28. Becker de 100 mL
29. Proveta graduada de 50 mL
30. Proveta graduada de 100 mL
31. Tubos de ensaio para centrifugação
32. Cinco balões volumétricos de 10 mL
33. Barra magnética para agitação
34. Pipetas não graduadas
35. Água destilada
36. Água

3.3.2 Procedimento Experimental

O procedimento experimental foi conduzido a partir de 8 experimentos (2^3). A definição do planejamento fatorial tem como base a construção de uma base de pontos ortogonais dentro do

espaço de estados possíveis do sistema, se admitida origem cartesiana no ponto médio entre os intervalos limites de exploração do espaço de busca normalizado.

Dessa maneira, torna-se possível a melhor captura possível da estrutura da função objetivo dentro de tal espaço, permitindo um menor número de experimentos para uma varredura eficiente dos parâmetros a serem otimizados, sendo esses o tempo de reação (t), a temperatura de operação (T) e o volume da solução de hidróxido de sódio (V). Com base na definição disposta, foi criada a Tabela 3.3.1, que serviu de base e roteiro para a execução dos experimentos.

Tabela 3.3.1 – Roteiro dos experimentos para o planejamento fatorial.

Experimento	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Volume (mL)
1	4	30	50
2	8	30	50
3	4	60	50
4	8	60	50
5	4	30	100
6	8	30	100
7	4	60	100
8	8	60	100

Fonte: O autor.

Todos os experimentos foram realizados de acordo com a metodologia que segue:

1. Montagem do sistema de aquecimento e agitação na capela, como na Figura 3.3.1.
2. Preenchimento da água do banho de controle de temperatura.
3. Definição do *setpoint* e fechamento da malha de controle por meio da ativação do Arduino.
4. Medição do volume desejado da solução de hidróxido de sódio na proveta graduada.
5. Despejo da solução medida em um Erlenmeyer de 200 mL juntamente com a barra magnética.
6. Fixação do Erlenmeyer no sistema de aquecimento com agitação ativa.

7. Pesagem de 0,5 g resíduo em um Becker por meio da balança analítica.
8. Adição do resíduo pesado ao Erlenmeyer já estabilizado em no estado estacionário de temperatura desejado.
9. Espera do número de horas referentes ao experimento em questão.
10. Transposição da solução resultante em dois tubos de ensaio.
11. Inserção dos tubos em sentidos opostos para centrifugação por 15 minutos.
12. Pipetagem do sobrenadante dos tubos de ensaio para a cubeta de quartzo.
13. Leitura da absorbância da solução no espectrofotômetro na região de 200 nm até 800 nm.

No experimento referente aos parâmetros 4 h, 30 °C e 100 mL, foi realizada mais duas análises espectrofotométricas com a adição de traços de uma solução de cromato de potássio aos produtos da reação e outra com a solução de cromato diluída pura, com o intuito da caracterização da natureza oxidativa dos íons cromo apresentados na amostra tratada.

Ao fim do planejamento fatorial, foi realizado um estudo espectrofotométrico para a realização de uma curva de calibração para o íon Cr^{3+} , de modo a obter-se uma relação funcional entre a absorbância medida durante o planejamento e a real concentração de cromo extraída no processo de abertura da amostra. Assim, com o uso de cinco balões volumétricos de 10 mL, foram feitas soluções de concentrações variadas entre 0,1 a 0,5 mg/L preparadas com o padrão de Cr^{3+} disponibilizado e quantidades proporcionais de água destilada até a obtenção das concentrações desejadas em cada balão, para posterior leitura no espectrofotômetro.

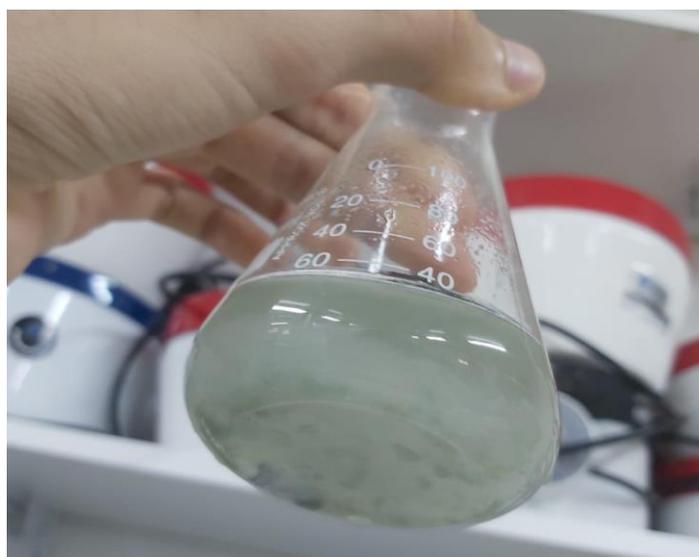
Após a realização dos experimentos e obtenção dos dados espectrais, foi realizado um tratamento quimiométrico dos resultados e definido então, um ponto de operação ótimo para a reação em questão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Reações e Estudos Preliminares

Nos estudos preliminares, foram realizadas análises qualitativas a respeito dos resultados obtidos na metodologia executada. O primeiro resultado obtido foi a caracterização da solução resultante pós reação de hidróxido de sódio com o resíduo, que apresenta forte coloração verde, indicando a presença de cromo iônico na solução. Também pôde-se analisar o efeito da temperatura na cinética reacional. Tais resultados podem ser claramente visualizados nas Figuras 4.1.1 e 4.1.2.

Figura 4.1.1 - Produto da reação com hidróxido de sódio à baixa temperatura.



Fonte: O autor.

Figura 4.1.2 – Produto da reação com hidróxido de sódio à maior temperatura.



Fonte: O autor.

É visível o aumento da cinética da reação com o aumento da temperatura, mostrando uma maior extração de cromo para a solução durante a abertura da amostra. Também é percebido a alteração da cor do sistema de azul claro (característica tonal do resíduo de *Wet-Blue*) para verde, indicando a presença do cromo na sua forma iônica trivalente. Os mesmos padrões de cor foram obtidos para as soluções ácidas, porém com menor saturação na cor visível da solução, indicando cinética reacional menor, o que levou à preferência pelo uso, e posterior otimização da reação utilizando apenas a solução básica de hidróxido de sódio.

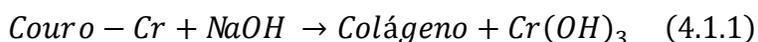
Os testes reacionais feitos com o resíduo retalhado, evidentemente apresentaram conversão menor, como se espera pelo efeito da área superficial na cinética de reações, dada a dinâmica dos princípios fenomenológicos de transporte de massa (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2002). A baixa cinética da reação para o sistema retalhado também pode ser comprovada pelo resíduo remanescente pós reação mostrado na Figura 4.1.3.

Figura 4.1.3 – Resíduo retalhado pós reação à baixa temperatura com as soluções ácidas.



Fonte: O autor.

Após a escolha da reação foco do estudo, foi investigada a possível reação que descreve o sistema observado, assim, infere-se que há uma reação química entre o hidróxido de sódio e o cromo complexado na matriz colagênica do couro, sendo descrita pela Equação 4.1.1 (LIMA et al., 2008).



Percebe-se que a separação entre o cromo e colágeno é efetiva na reação proposta, facilitando uma separação posterior dos dois produtos obtidos, de modo a obter um colágeno resultante viável para a produção de ativos comerciais, por exemplo, fertilizantes; além de facilitar recuperação posterior do cromo para reinserção na cadeia produtiva do couro.

De posse dessas motivações, as conclusões geradas nessa seção serviram de base para o estudo aprofundado de otimização da reação com base no planejamento fatorial e precisão dos parâmetros operacionais por controle fino de temperatura do sistema para cada reação.

4.2 O Sistema de Controle de Temperatura

Como já anteriormente pontuado, a execução bem sucedida do planejamento fatorial apenas seria possível com a fixação dos parâmetros de otimização em valores constantes e precisos, assumindo as três variáveis de otimização como tempo reacional, temperatura e volume de solução de hidróxido de sódio alimentado, tal requerimento é de fácil obtenção para as variáveis tempo e volume, entretanto, a manutenção da constância da temperatura reacional aos níveis de precisão requeridos, exigiu a utilização de um controlador *feedback*. Assim, foi projetado tal elemento, projeto tal, que será explicitado na corrente seção.

4.2.1 O Sistema de Aquecimento

Para a descrição do sistema de controle de temperatura proposto, uma alternativa direta seria a modelagem fenomenológica do processo, dada a simplicidade das dinâmicas de aquecimento, da baixa influência dos sistemas vizinhos e da reação química na temperatura do sistema. Assim, com base nos balanços fundamentais de conservação de energia, admitindo a inexistência de correntes de entrada e saída, calor de reação e efeito de pressão no sistema, é possível obter a descrição do sistema como a Equação 4.2.1.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q}}{\rho C_P} \quad (4.2.1)$$

Tal modelo exhibe a variação de temperatura do sistema como função do calor fornecido (\dot{Q}), da densidade do fluido de banho (ρ) e da sua capacidade térmica (C_P). De acordo com a formulação de um sistema de dinâmico genérico, o vetor de variáveis manipuladas $\mathbf{U}(t)$ seria equivalente apenas ao calor fornecido ao sistema, calor esse, gerado pela resistência aquecedora, como definida no diagrama na Figura 3.2.1, disposta na seção 3.2.

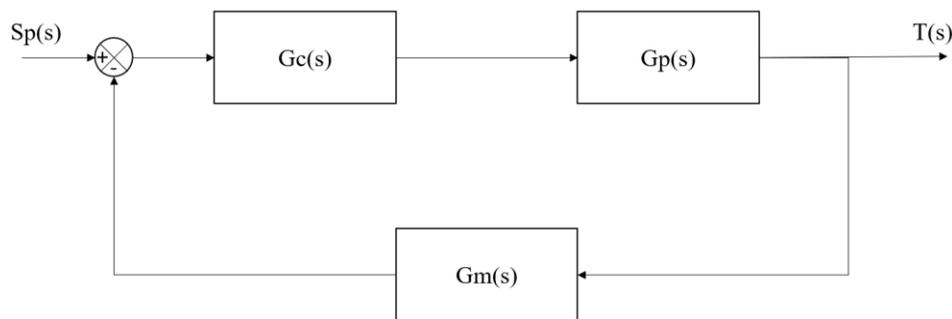
Tal modelo, contudo, não seria robusto o suficiente para deterministicamente prever o comportamento do sistema de aquecimento, dada a possibilidade da existência de perturbações não previstas, característica comum em todos os sistemas experimentais, além da presença de

subsistemas intermediários como a dinâmica do termopar, relé, resistência, paredes, entre outros, que elevariam a ordem do sistema, diminuindo a descritividade do modelo, portanto, o uso de tal equação para a definição de uma ação de controle puramente *feedforward* não obteria sucesso.

Assim, fez-se necessário o uso de um sistema de controle *feedback*, que constantemente mede a variável que se deseja controlar, e com base em um sinal de comparação entre tal medida e o valor desejado definido como *setpoint* (ponto de operação), toma uma decisão de manipulação da variável manipulada.

A malha fechada de controle de temperatura pode ser descrita de forma simples por um diagrama de blocos, sendo representado na Figura 4.2.1.

Figura 4.2.1 – Diagrama de blocos correspondente à malha de controle de temperatura.

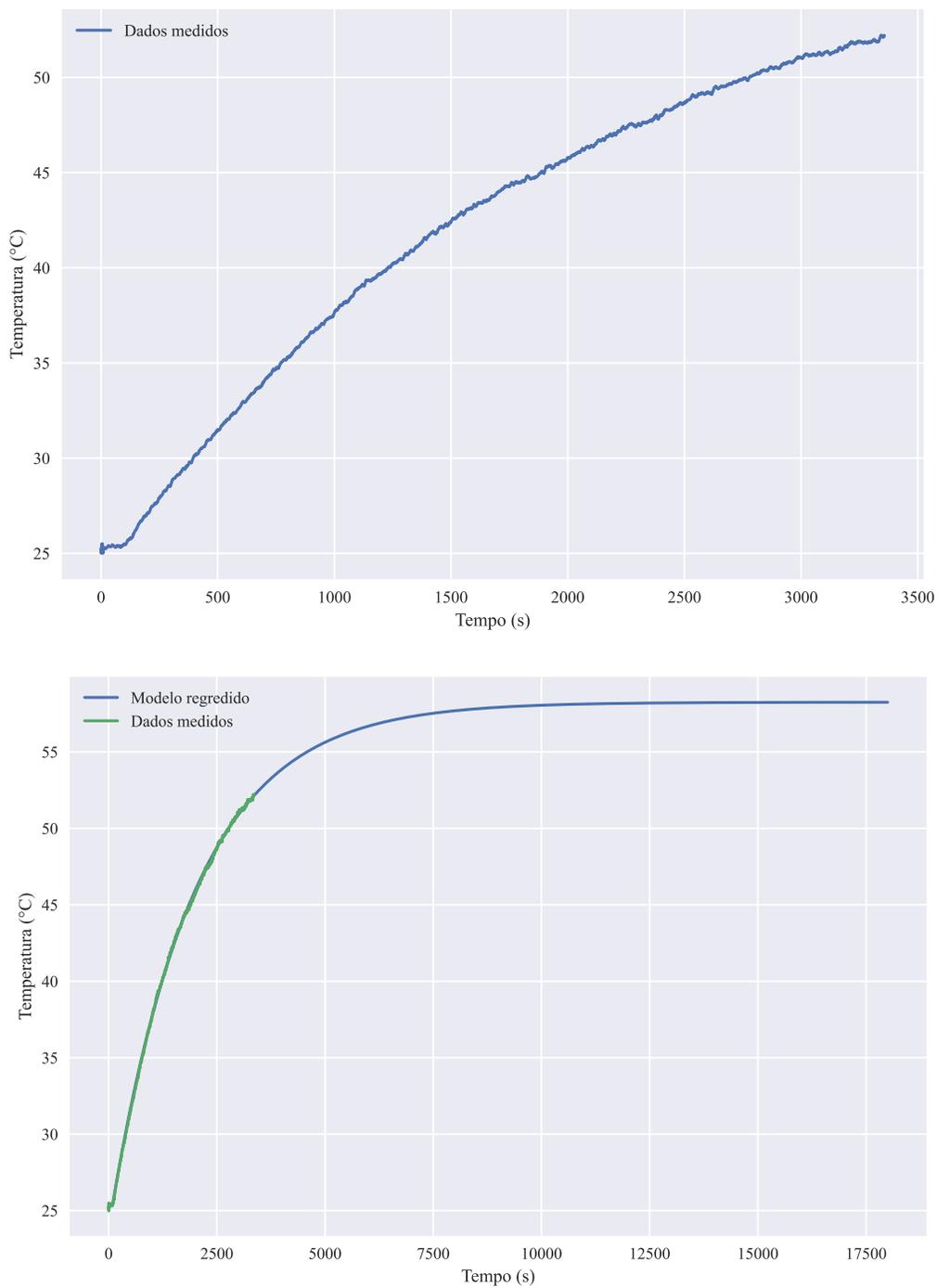


Fonte: O autor.

O processo descrito resume-se à geração de um sinal de desvio, calculado a partir da subtração entre o sinal de *setpoint* (Sp) e o valor de temperatura (T) submetido à dinâmica do medidor $G_m(s)$, alimentando assim, o controlador, especificado pela função de transferência $G_c(s)$, que envia um sinal manipulado para o processo que condensa todas as dinâmicas envolvidas no sistema em malha aberta, representado pela função de transferência $G_p(s)$.

O sistema de aquecimento estudado exibe comportamento próximo o suficiente para ser aproximado por um modelo de primeira ordem com tempo morto, como pode ser verificado nos gráficos da Figura 4.2.2.

Figura 4.2.2 – Gráficos da resposta do sistema para uma perturbação degrau de 2 % da variável de entrada e modelo regredido.



Fonte: O autor.

Dado o longo tempo de estabilização do sistema, o ensaio foi interrompido antes do atingimento do estado estacionário, entretanto, com base na dinâmica exibida, foi realizada um ajuste simples para a obtenção de um modelo de primeira ordem com tempo morto, e definidos os parâmetros τ como o tempo em que o sistema leva para alcançar 63,21% do estado estacionário, K como a razão entre a diferença da variável medida em relação à diferença da variável manipulada entre o início e estado estacionário, e θ como o tempo de atraso medido, encontrou-se valores de τ , K e θ como 920,5 s, $1650 \frac{\%}{^{\circ}\text{C}}$ e 98 s, respectivamente, caracterizando-se assim, a dinâmica do sistema como mostra a Equação 4.2.2.

$$G(s) = \frac{1650e^{-98s}}{920,5s + 1} \quad (4.2.2)$$

Para o sistema em questão, a variável manipulada foi definida como o valor dentro do intervalo $[0, 1]$ que representa a porcentagem de sinal de tensão de saída do Arduino para o relé.

De modo a realizar a sintonia do controlador, poder-se-ia utilizar os parâmetros encontrados do sistema em malha aberta anteriormente dentro de algumas correlações de sintonia dispostas na literatura, como Ziegler-Nichols, Cohen-Coon, ITAE, etc. (SEBORG et al., 2016). Entretanto, somente por tentativa e erro foi possível encontrar valores de sintonia suficientemente aceitáveis.

Foi notado que os parâmetros ótimos do controlador para os problemas servo e regulatório apresentam valores distintos, fazendo necessário um chaveamento condicional entre dois conjuntos de parâmetros durante a operação do controlador.

Além disso, dado ao fato de o elemento atuador (resistência elétrica) possuir ação unidirecional direta, ou seja, apenas aquecimento e não resfriamento, a operação ótima do controlador foi obtida criando também um segundo operador condicional que zera a contribuição integral do controlador para valores do sistema em temperaturas mais altas que o valor de *setpoint*, isso impediu que a ação integral se acumulasse com o tempo em regiões sem atuação do controlador, o que daria ao sistema comportamento oscilatório.

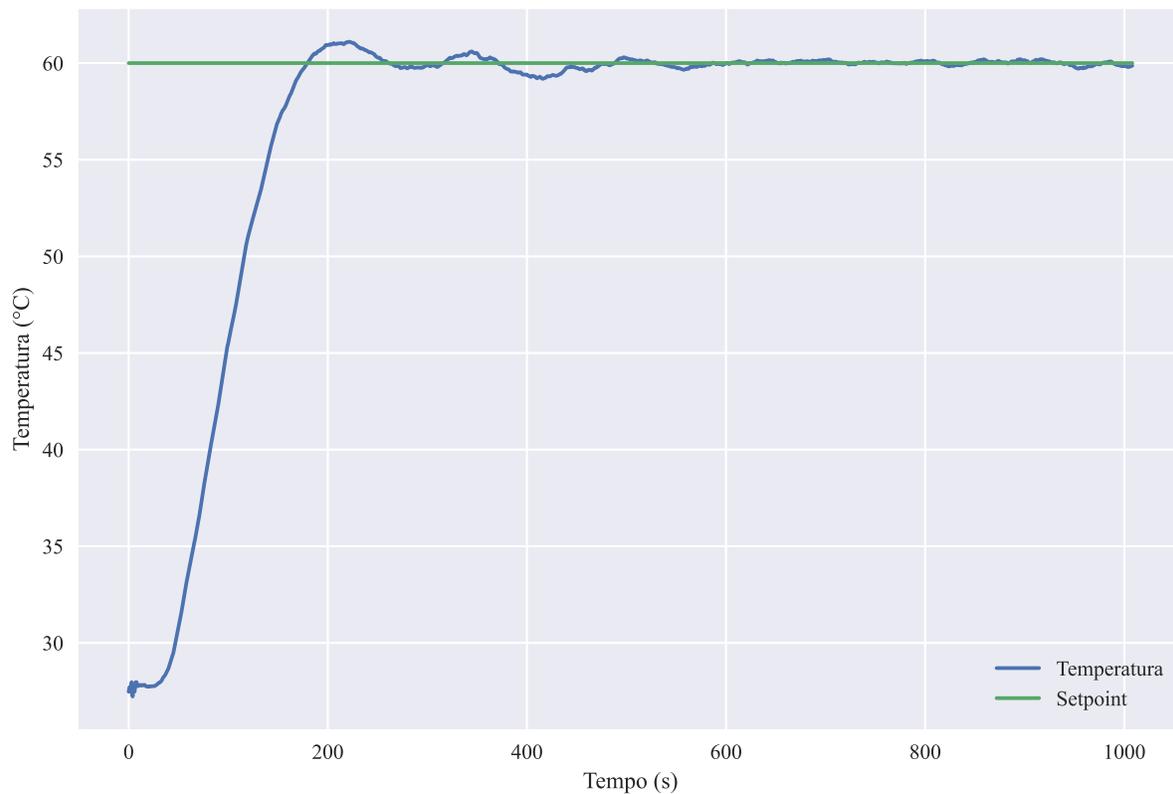
Após a implementação e teste experimental do controlador, foram obtidos os parâmetros de sintonia dispostos na Tabela 4.2.1 e também o comportamento temporal do sistema para o problema servo, disposto na Figura 4.2.4.

Tabela 4.2.1 – Parâmetros de sintonia do controlador.

	Servo	Regulatório
K_C	0,00180	0,00200
K_I	0,00003	0,00013
K_D	0,05000	0,10000

Fonte: O autor.

Figura 4.2.4 – Dinâmica do sistema de controle para o problema servo de 25 para 60 °C.



Fonte: O autor.

A partir do sucesso na implementação do controlador, foi possível realizar o planejamento fatorial para abertura da amostra de serragem de rebaixadeira. O código do controlador se dispõe no segmento 6.1 da seção de apêndices deste documento.

4.3 Planejamento Fatorial

Para o escopo do presente trabalho, o objeto abstrato de otimização ϕ , pode ser definido como um vetor tridimensional caracterizado por uma base nas variáveis tempo (t), temperatura (T) e volume (V). Dada a natureza vetorial do problema proposto, a otimização pode ser postulada como um problema de espaço euclidiano simples na quarta dimensão, com ordenada correspondente à absorvância e abscissa o vetor tridimensional já definido.

De intuito a realizar a otimização do experimento, a função objetivo definida foi caracterizada como a absorvância luminosa na frequência de 370 nm, sendo essa, respectiva à frequência de absorção luminosa do íon Cr^{3+} , representando uma boa avaliação da presença de cromo na solução sobrenadante, o que indica a eficiência da extração.

Devido ao aspecto presumidamente bem comportado de tal função objetivo, e das limitações operacionais para a obtenção de pontos experimentais (devido ao custo e tempo dispendioso para a execução dos experimentos), o algoritmo de otimização selecionado para maximizar a resposta analítica foi o Planejamento Fatorial (EIRAS et al., 2000), para o qual foram necessários apenas 8 resultados experimentais.

Após a realização dos 8 experimentos já indicados na Tabela 3.3.1, foi possível gerar a matriz de planejamento junto aos efeitos de interação entre as variáveis, disposta na Tabela 4.3.1. É válido ressaltar que os experimentos não foram performados com redundância, devida à natureza não rigidamente quantitativa do trabalho, entretanto, é indicado a próximos estudos a execução dos experimentos e medidas em triplicata ou quintuplicata, de modo a reduzir o desvio causado por ineficiências experimentais.

Tabela 4.3.1 – Matriz de planejamento e efeitos de interação.

Variáveis					Nível baixo		Nível alto	
Tempo	t	h			4 (-)		8 (+)	
Temperatura	T	°C			30 (-)		60 (+)	
Volume	V	mL			50 (-)		100 (+)	
Experimento	t	T	V	tT	tV	TV	tTV	Resposta (Abs)
1	-	-	-	+	+	+	-	0,135
2	+	-	-	-	-	+	+	0,247
3	-	+	-	-	+	-	+	0,619
4	+	+	-	+	-	-	-	1,616
5	-	-	+	+	-	-	+	0,101
6	+	-	+	-	+	-	-	0,159
7	-	+	+	-	-	+	-	0,314
8	+	+	+	+	+	+	+	0,47

Fonte: O autor.

A partir dos dados obtidos, também foi possível obter a magnitude dos efeitos e interações de cada variável e suas combinações com relação à resposta analítica obtida. O efeito principal de uma variável específica pode ser definido como mostra a Equação 4.3.2 (EIRAS et al., 2000).

$$Efeito\ Principal = \frac{2(\sum y^+ - \sum y^-)}{b^a} \quad (4.3.2)$$

Sendo:

y^+ → valor dos efeitos individuais das medidas de nível alto.

y^- → valor dos efeitos individuais das medidas de nível baixo.

b^a → Número de experimentos do planejamento.

A Equação 4.3.2 pode ser adaptada para as interações entre variáveis em combinação binária e ternária, apresentando os efeitos de segunda e terceira ordem, seguindo o mesmo

padrão de níveis exibido na matriz de planejamento. Ao realizar os cálculos com base na equação supracitada, pôde-se obter a Tabela 4.3.2 de interações e efeitos.

Tabela 4.3.2 – Efeitos das variáveis principais e suas interações.

	t	T	V	tT	tV	TV	tTV
$\sum y^+$	2,492	3,019	1,044	2,322	1,383	1,166	1,437
$\sum y^-$	1,169	0,642	2,617	1,339	2,278	2,495	2,224
Efeito	0,3308	0,5943	-0,393	0,2458	-0,224	-0,332	-0,197

Fonte: O autor.

Com base nos resultados obtidos, pode-se inferir claramente que a maior contribuição para o aumento da resposta analítica foi a do aumento de temperatura, seguido pela diminuição de volume de hidróxido de sódio (a perceber pela natureza negativa do efeito) e finalmente pelo aumento do tempo de reação. É admitida a razoabilidade dos resultados obtidos, visto que houve efeito positivo no aumento da conversão com relação ao tempo de reação e de temperatura.

O favorecimento do aumento de temperatura na geração dos produtos indica além do favorecimento cinético da taxa de reação, mas também uma influência razoável da conversão de equilíbrio, que termodinamicamente é favorecida a temperaturas altas. Pode-se, inclusive, supor que tal equilíbrio possui papel altamente significativo visto que a reação opera em largo intervalo temporal e que seu ponto de maior resposta analítica se refere ao maior tempo de reação.

A interferência positiva com relação ao tempo indica uma cinética de reação lenta, mostrando que para períodos de reação inferiores a 8 horas, resultados sub ótimos serão obtidos.

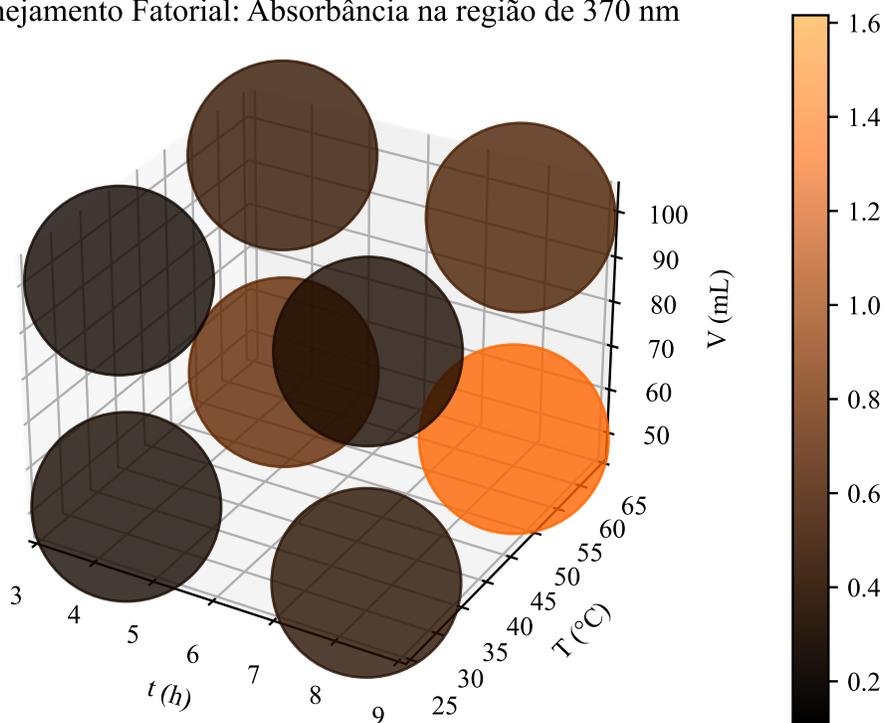
Devido ao fato de o sistema exibir efeito negativo com relação ao volume da solução de reagente, que mostra que em maiores quantidades de solução, mantida a molaridade de hidróxido de sódio, implica na maior diluição do resíduo, causando menor frequência de choques entre as partículas reacionais, satisfazendo a teoria de colisões.

Os efeitos secundários apresentam magnitude semelhante, mostrando que todas as variáveis possuem interação apreciável para a reação. Entretanto, o menor efeito observado foi o efeito trifatorial, o que indica que o acoplamento das três variáveis não segue um sentido unidirecional.

Com base nos resultados de absorvância medidos e dispostos na matriz de planejamento, foi possível criar o gráfico disposto na Figura 4.3.2, em que é visível o impacto de cada variável na resposta analítica medida, representada pelo gradiente de cor preto-laranja.

Figura 4.3.2 – Gráfico da resposta analítica para cada um dos 8 experimentos.

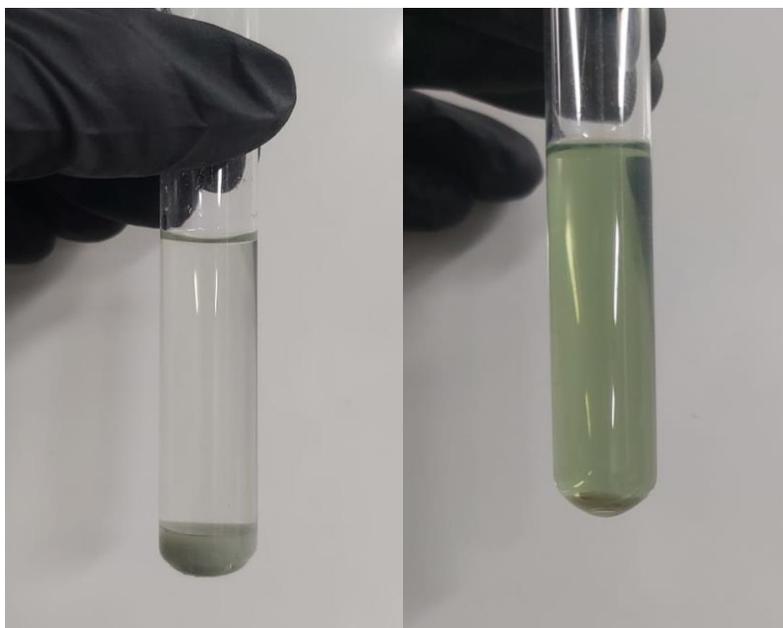
Planejamento Fatorial: Absorvância na região de 370 nm



Fonte: O autor.

Dessa maneira, o procedimento realizado indica que o sentido ótimo de operação da reação estudada encontra-se em alta temperatura, longo tempo reacional e baixos volumes de solução (ou molaridades mais elevadas) de hidróxido de sódio, exibindo larga superioridade com relação a suas outras configurações. Também é válido ressaltar que a aparência física (cor) do sistema é cônica com as conclusões analíticas desenvolvidas, como mostra comparativamente, as Figuras 4.3.3 e 4.3.4.

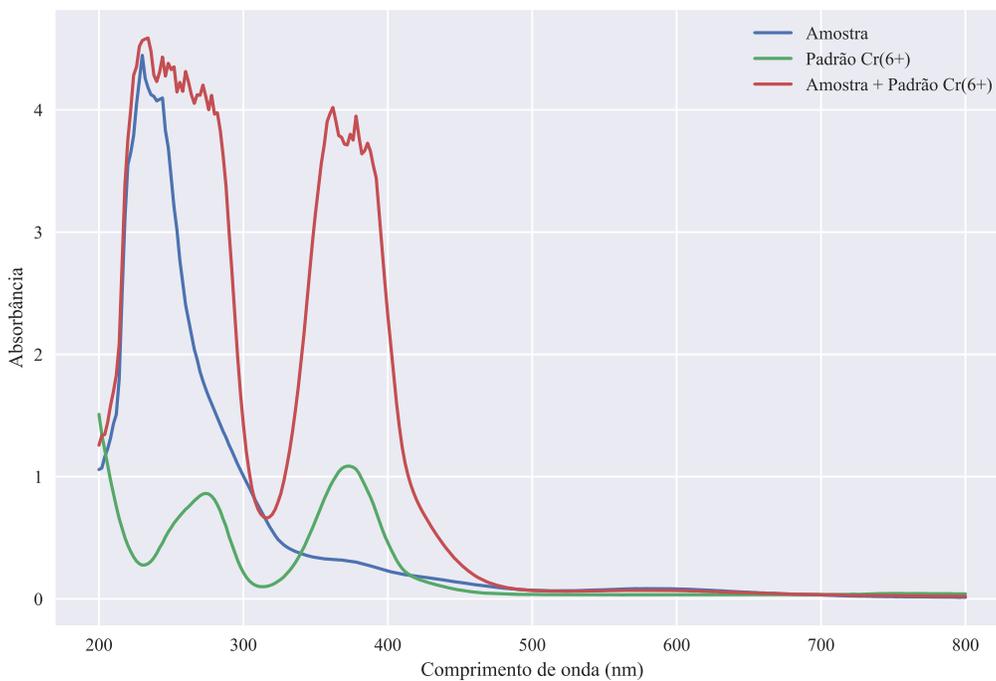
Figura 4.3.3 – Solução final para os pontos (4 h, 30 °C, 100 mL) e (8 h, 60 °C, 50 mL).



Fonte: O autor.

De acordo com o que é apresentado na literatura, o processo de fabricação do couro não mostra formação de íons Cr^{6+} ou outros estados oxidativos dentro do resíduo de rebaixadeira (CABEZA et al., 1998; LIMA et al., 2008), essa informação foi testada experimentalmente a partir da adição de um padrão de Cr^{6+} em parcela da amostra para espectrofotometria no ponto (4 h, 60 °C, 100 mL) e também da leitura de absorvância de um padrão de Cr^{3+} , como mostram as Figuras 4.3.5 e 4.3.6.

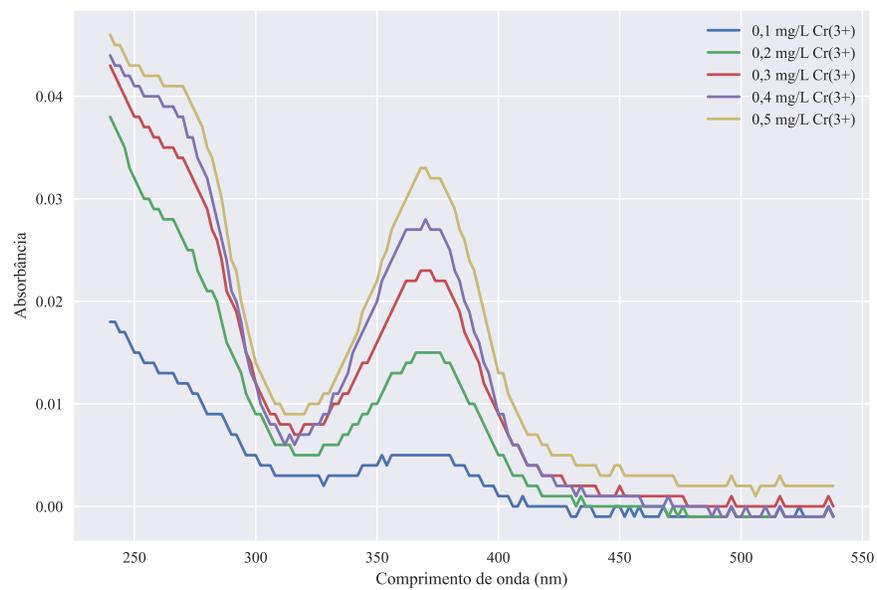
Figura 4.3.5 – Estudo de presença de Cr^{6+} na amostra de produtos da reação de 4 h, 60 °C e 100 mL.



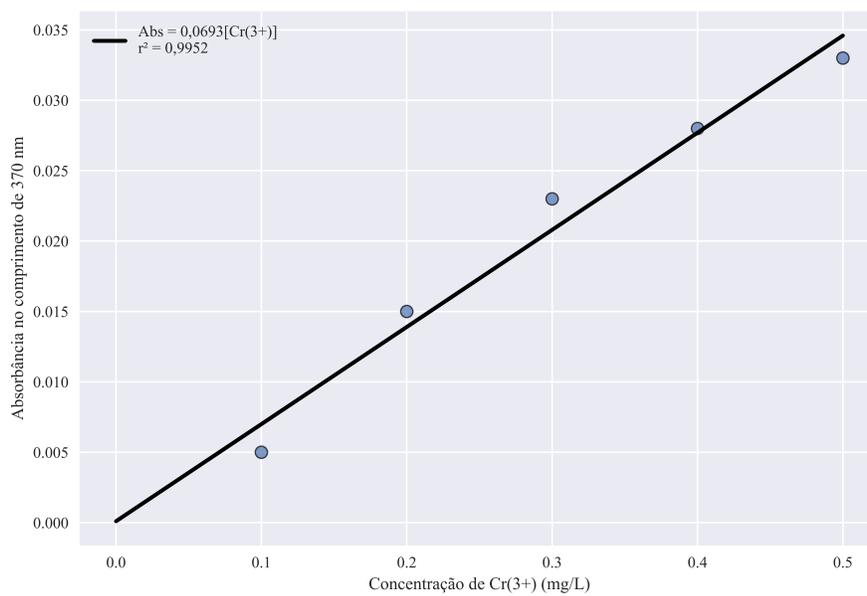
Fonte: O autor.

O resultado mostra que existe superposição da banda da faixa dos 370 nm para os três espectros, entretanto, devido à presença de uma segunda banda na região do Cr^{3+} hidratado na amostra, e com a intuição dos estudos que indicam a não formação de Cr^{6+} no resíduo, assim como a presença de uma leve banda na região dos 580 nm, comum ao Cr^{3+} hidratado (HAMADA; MAKONI; HAMADA, 2016), pode-se inferir que a banda de 370 nm refere-se apenas à concentração de Cr^{3+} , viabilizando assim, a utilização de sua concentração como resposta analítica factível para avaliar o sucesso da extração do cromo na abertura da amostra.

Os valores de absorvância obtidos podem ser convertidos em concentração de Cr^{3+} , resposta analítica desejada, por uma simples transformação linear, supondo-se a validade da lei de Lambert-Beer. Assim, foi criada uma curva de calibração que apresenta uma relação funcional entre concentração e absorvância por regressão linear simples, disposta nas Figuras 4.3.6 e 4.3.7.

Figura 4.3.6 – Estudo da banda de Cr^{3+} no comprimento de 370 nm.

Fonte: O autor.

Figura 4.3.7 – Curva de calibração para Cr^{3+} .

Fonte: O autor.

Ao aplicar a absorvância obtida no ponto de maior rendimento realizado no planejamento fatorial (Experimento 4) na equação descrita na Figura 4.3.7, foi obtida uma concentração de Cr^{3+} igual a 23,3 mg/L. É importante ressaltar que a faixa de absorvância obtida na curva de calibração difere em magnitude da faixa medida nos experimentos, o que implica um resultado semianalítico, suficiente para o escopo deste documento, além disso, estudos adicionais sobre a eficiência de extração são indicados para trabalhos subsequentes.

4.4 Viabilidade dos procedimentos estudados

Com base nos experimentos realizados e resultados obtidos, foram avaliadas as propriedades interessantes de abertura da amostra do resíduo de rebaixadeira, é visível a capacidade de descomplexação do cromo da matriz colagênica pelo uso do procedimento estudado e também, condições amenas e de baixo custo de implementação, mostrando assim, possibilidade de sua utilização como operação intermediária no beneficiamento de tal material para a geração de ativos comerciais de maior valor agregado.

É importante frisar, entretanto, a necessidade da implementação de sistemas de segurança e também a apresentação de parcimônia ao lidar com tal tipo de resíduo, dada sua alta toxicidade, sendo imprescindível, a minimização do contato desse com o ambiente natural e social.

5 CONCLUSÃO

Finalmente, pode-se concluir que o presente estudo apresenta relevância científica, de modo a comprovar e otimizar os procedimentos de viabilização do resíduo sólido cromado de couro, lançando luz sobre um grave problema ambiental e testando metodologias para a solução deste.

Foi de interesse do referente documento a tentativa, avaliada como bem-sucedida, de enfrentar um problema real de engenharia, com relevância econômica, ambiental e social, de

modo a gerar resultados positivos na caracterização do problema e dos métodos para a implementação de suas soluções.

Neste trabalho, foi realizado um estudo de reprodução e otimização de uma metodologia de extração de cromo da serragem de rebaxadeira, de modo a explorar, compreender, projetar e testar fenômenos a respeito do tratamento desses resíduos. Os métodos utilizados velejaram desde ferramentas de pesquisa e revisão bibliográfica, passando pelo projeto completo de um sistema de controle, metodologia experimental em laboratório, até princípios de otimização paramétrica, reforçando e colocando à prova conceitos fundamentais que qualificam um profissional engenheiro, o que, além de fornecer mais resultados à comunidade científica, serviu como robusto estudo de caso para a coroação do curso de graduação de Engenharia Química.

6 REFERÊNCIAS

BIRD, Robert; STEWART, Warren; LIGHTFOOT, Edwin. **Transport Phenomena**. 2. ed. New York: John Wiley & sons, Inc, 2002.

CABEZA, L F et al. Processing of leather waste: pilot scale studies on chrome shavings. Isolation of potentially valuable protein products and chromium. **Pergamon**, 11 ago. 1998.

DA SILVA, Lílian Irene Dias et al. Evaluation of the chromium bioavailability in tanned leather shavings using the SM&T sequential extractions scheme. **Chemical Speciation and Bioavailability**, v. 23, n. 3, p. 183–187, 2011.

EIRAS, Sebastião et al. Métodos de Otimização em Química. **Chemkeys**, 2000.

FANG, Chunqi et al. Pyrolysis characteristics and Cr speciation of chrome-tanned leather shavings: influence of pyrolysis temperature. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects**, v. 41, n. 7, p. 881–891, 3 abr. 2019.

FLORES T; KOLLER T. **CARACTERIZAÇÃO E DESIGNAÇÃO DO PÓ DE REBAIXADEIRA**. 2018. Fundação Escola Técnica Liberato Salzano Vieira da Cunha, Novo Hamburgo, 2018.

GOMES, Carolina Scaraffuni; REPKE, Jens-Uwe; MEYER, Michael. Investigation of different pre-treatments of chromium leather shavings to improve biogas production. **Journal of Leather Science and Engineering**, v. 2, n. 1, dez. 2020.

HAMADA, Yahia; MAKONI, Nyasha; HAMADA, Hasan. Three Very Different UV-VIS Absorption Spectra of Three Different Transition Metals Found in Biological Solutions. **Electronic Journal of Biology**, 2016.

ISABELA, Alves de Castro. **RESÍDUO DE COURO “WET BLUE” APÓS A EXTRAÇÃO DO CROMO: USO COMO FERTILIZANTE NITROGENADO EM PLANTAÇÃO DE EUCALIPTO**. 2011. Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

KANTARLI, Ismail Cem; YANIK, Jale. Activated carbon from leather shaving wastes and its application in removal of toxic materials. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1–3, p. 348–356, jul. 2010.

LIMA, Diana Q et al. Use of leather industry residues as nitrogen sources for elephantgrass. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 2008. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/279792224>>.

MANERA, Christian et al. Adsorption of leather dyes on activated carbon from leather shaving wastes: kinetics, equilibrium and thermodynamics studies. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 40, n. 21, p. 2756–2768, 19 set. 2019.

NARDINO, D A et al. REUTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE CURTUME NA FABRICAÇÃO DE BLOCOS DE CONCRETO PARA PAVIMENTAÇÃO: AVALIAÇÃO DAS

CARACTERÍSTICAS DO RESÍDUO. **XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**, 2015.

PRZEPIÓRKOWSKA, A.; CHROŃSKA, K.; ZABORSKI, M. Chrome-tanned leather shavings as a filler of butadiene-acrylonitrile rubber. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n. 1, p. 252–257, 6 mar. 2007.

RIBEIRO, Daniel Véras; YUAN, Shi Yung; MORELLI, Márcio Raymundo. Influence of addition of chemically treated leather shaving in the portland cement mortars characteristics. **Materials Science Forum**, v. 727–728, p. 1402–1407, 2012.

SEBORG, Dale et al. **Process Dynamics and Control**. 4. ed. New York: John Wiley & Sons, 2016.

TIAN, Zhenhua et al. Regeneration of native collagen from hazardous waste: chrome-tanned leather shavings by acid method. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 25, p. 31300–31310, 1 set. 2020.

YANG, Jiangen et al. Stabilization and cyclic utilization of chrome leather shavings. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 5, p. 4680–4689, 20 fev. 2019.

7 APÊNDICES

7.1 Código Desenvolvido para o Controlador

```
#include <Wire.h>
#include <max6675.h>

// thermocouple

#define windowSize 20

int thermoDO = 7;
int thermoCS = 6;
int thermoCLK = 5;

MAX6675 thermocouple(thermoCLK, thermoCS, thermoDO);

int vccThermoPin = 4;
int gndThermoPin = 3;

float temperature_measurement = 0;
float temperature = 0;
float temperatureReadings[windowSize];
float readingsSum = 0;
float readingsAverage = 0;
int averageIndex = 0;

float measure_temperature()
{
    return thermocouple.readCelsius();
}

float getTemperature()
{
    temperature_measurement = measure_temperature();

    readingsSum = readingsSum - temperatureReadings[averageIndex];
    temperatureReadings[averageIndex] = temperature_measurement;
    readingsSum = readingsSum + temperature_measurement;
    averageIndex = (averageIndex + 1) % windowSize;
    readingsAverage = readingsSum / windowSize;

    if (temperatureReadings[averageIndex] == 0)
```

```
{
  return temperature_measurement;
}
else
{
  return readingsAverage;
}
}

// boiler

int boilerPin = 11;
float boilerPower = 0;

void set_boiler_output(float boilerPower)
{
  int boilerOut = int(255 * boilerPower);
  boilerOut = min(boilerOut, 255);
  boilerOut = max(boilerOut, 0);

  analogWrite(boilerPin, boilerOut);
}

// controller

float Kc_load = 0.002;
float Ki_load = 0.00013;
float Kd_load = 0.1;

float Kc_setpoint = 0.0018;
float Ki_setpoint = 0.00003;
float Kd_setpoint = 0.05;

float Kc;
float Ki;
float Kd;

float setPoint = 30;

float proportionalAction;
float integralAction;
```

```
float derivativeAction;

float currentDeviation;
float lastDeviation;
float preLastDeviation;

float controlAction(float temperature)
{
    currentDeviation = setPoint - temperature;

    if (abs(currentDeviation) < 2)
    {
        Kc = Kc_load;
        Ki = Ki_load;
        Kd = Kd_load;
    }
    else
    {
        Kc = Kc_setpoint;
        Ki = Ki_setpoint;
        Kd = Kd_setpoint;
    }

    proportionalAction = Kc * (currentDeviation - lastDeviation);
    integralAction = Ki * currentDeviation;
    derivativeAction = Kd * (currentDeviation - 2 * lastDeviation + preLastDeviation);

    lastDeviation = currentDeviation;
    preLastDeviation = lastDeviation;

    if (currentDeviation < 0)
    {
        integralAction = 0;
    }

    return proportionalAction + integralAction + derivativeAction;
}

void setup()
{
    Serial.begin(9600);
```

```
pinMode(vccThermoPin, OUTPUT); digitalWrite(vccThermoPin, HIGH);
pinMode(gndThermoPin, OUTPUT); digitalWrite(gndThermoPin, LOW);

pinMode(boilerPin, OUTPUT);

delay(500);
}

void loop()
{
  temperature = getTemperature();
  boilerPower = boilerPower + controlAction(temperature);
  if (averageIndex % 2 == 0)
  {
    Serial.print("T: "); Serial.print(temperature); Serial.print(" ");
    Serial.print("SP: "); Serial.print(setPoint); Serial.print(" ");
    Serial.print("PR "); Serial.print(boilerPower + setPoint); Serial.print(" ");
    Serial.println("uT");
  }

  set_boiler_output(boilerPower);
  delay(500);
}
```