

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E
TECNOLOGIA DE GOIÁS
CÂMPUS ITUMBIARA**

CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

MÁRCIO BARBOSA FERREIRA FILHO

**CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DAS CINZAS DE
CALDEIRA EM TESTES DE ADSORÇÃO DOS CORANTES
CORIACIDE BLACK E REACTIVE YELLOW DA INDÚSTRIA
COUREIRA**

ITUMBIARA-GO

2024



INSTITUTO FEDERAL
Goiás

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
SISTEMA INTEGRADO DE BIBLIOTECAS

TERMO DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAÇÃO NO REPOSITÓRIO DIGITAL DO IFG - ReDi IFG

Com base no disposto na Lei Federal nº 9.610/98, AUTORIZO o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, a disponibilizar gratuitamente o documento no Repositório Digital (ReDi IFG), sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissão assinada abaixo, em formato digital para fins de leitura, download e impressão, a título de divulgação da produção técnico-científica no IFG.

Identificação da Produção Técnico-Científica

- | | |
|--|---|
| ☐ Tese | ☐ Artigo Científico |
| ☐ Dissertação | ☐ Capítulo de Livro |
| ☐ Monografia – Especialização | ☐ Livro |
| ☒ TCC - Graduação | ☐ Trabalho Apresentado em Evento |
| ☐ Produto Técnico e Educacional - Tipo: _____ | |

Nome Completo do Autor: Márcio Barbosa Ferreira Filho

Matrícula: 20201040030032

Título do Trabalho: Caracterização e Aplicação Das Cinzas De Caldeira em Testes de Adsorção Dos Corantes Coriáide Black e Reactive Yellow da Indústria Coureira

Autorização - Marque uma das opções

1. (X) Autorizo disponibilizar meu trabalho no Repositório Digital do IFG (acesso aberto);
2. () Autorizo disponibilizar meu trabalho no Repositório Digital do IFG somente após a data ____/____/____ (Embargo);
3. () Não autorizo disponibilizar meu trabalho no Repositório Digital do IFG (acesso restrito).

Ao indicar a opção **2 ou 3**, marque a justificativa:

- () O documento está sujeito a registro de patente.
() O documento pode vir a ser publicado como livro, capítulo de livro ou artigo.
() Outra justificativa: _____

DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA

O/A referido/a autor/a declara que:

- i. o documento é seu trabalho original, detém os direitos autorais da produção técnico-científica e não infringe os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade;
- ii. obteve autorização de quaisquer materiais inclusos no documento do qual não detém os direitos de autor/a, para conceder ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás os direitos requeridos e que este material cujos direitos autorais são de terceiros, estão claramente identificados e reconhecidos no texto ou conteúdo do documento entregue;
- iii. cumpriu quaisquer obrigações exigidas por contrato ou acordo, caso o documento entregue seja baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás.

Itumbiara-GO, 01/10/2024.



Documento assinado digitalmente
MARCIO BARBOSA FERREIRA FILHO
Data: 01/10/2024 14:05:25-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Assinatura do Autor e/ou Detentor dos Direitos Autorais

MÁRCIO BARBOSA FERREIRA FILHO

**CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DAS CINZAS DE
CALDEIRA EM TESTES DE ADSORÇÃO DOS CORANTES
CORIACIDE BLACK E REACTIVE YELLOW DA INDÚSTRIA
COUREIRA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à banca avaliadora do Curso de Licenciatura em Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Câmpus Itumbiara, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientador(a): Prof(a). Dra Katiúscia Daiane Ferreira

**ITUMBIARA-GO
2024**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

F383c Ferreira Filho, Márcio Barbosa
 Caracterização e aplicação das cinzas de caldeira em testes
 de adsorção dos corantes coriácide black e reactive yellow da
 indústria coureira. / Márcio Barbosa Ferreira Filho --
 Itumbiara, 2024.
 42 p. : il.

 Trabalho de conclusão de curso (Licenciatura em Química) -
 Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás,
 Câmpus Itumbiara, 2024.

 Orientadora: Prof^a. Dr^a. Katiúscia Daiane Ferreira.

 1. Caldeiraria. 2. Corantes. 3. Reaproveitamento. I.
 Título. II. Ferreira, Katiúscia Daiane. IV. Instituto Federal
 de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás.

CDD 621.183

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás
Biblioteca Maria Gabriela Pacheco Pardey / Câmpus Itumbiara
Bibliotecário: Rosiane Gonçalves de Lima CRB1/1684

MÁRCIO BARBOSA FERREIRA FILHO

**CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DAS CINZAS DE CALDEIRA EM
TESTES DE ADSORÇÃO DOS CORANTES CORIACIDE BLACK E
REACTIVE YELLOW DA INDÚSTRIA COUREIRA**

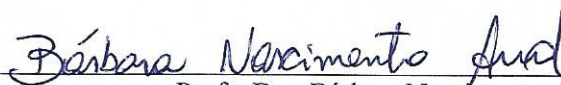
Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Banca examinadora do Curso de Licenciatura em Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás (IFG), Câmpus Itumbiara, como parte dos requisitos para a conclusão do Curso de Licenciatura em Química e obtenção do título de Licenciado em Química.

Área de concentração: Ciências Exatas e da Terra; Química; Química Analítica; Análise de Traços e Química Ambiental.

Aprovada em 09 de setembro de 2024.



Profa. Dra. Katiúscia Daiane Ferreira
Orientadora - IFG - Câmpus Itumbiara



Profa. Dra. Bárbara Nascimento Aud
Avaliadora - IFG - Câmpus Itumbiara



Profa. Dra. Tatiana Aparecida Rosa da Silva
Avaliadora - IFG - Câmpus Itumbiara

ITUMBIARA - GO
2024

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por me guiar pelos caminhos para que eu pudesse chegar até aqui.

Agradeço também a professora Katiúscia Daiane Ferreira, por todo conhecimento a mim transmitido, apoio e sugestões, que foram de fundamental importância para a concretização desse trabalho.

Agradeço a minha família, que sempre esteve ao meu lado desde os primeiros passos e foram de extrema importância para a construção do meu caminho no conhecimento.

Agradeço aos meus amigos, que estiveram comigo sempre que possível e me ajudaram a tornar essa caminhada mais leve.

Por fim, agradeço a todos que de forma direta ou indireta puderam contribuir para que hoje eu pudesse estar realizando esse trabalho.

RESUMO

A indústria coureira tem grande importância econômica em países como Brasil e Índia, entretanto, a presença desse tipo de indústria tem como consequência a geração de efluentes com alta toxicidade e elevada carga orgânica. Diante dessa problemática, e sabendo-se da utilidade das cinzas com material adsorvente, o presente trabalho avaliou a capacidade de adsorção dos corantes reactive yellow e coriacle black neste material. Assim, este trabalho de pesquisa apresenta os resultados da caracterização de cinzas de caldeira de uma indústria local e a avaliação da capacidade de adsorção dos corantes usados em indústria coureira, coriacle black e reactive yellow nas mesmas. Os resultados de caracterização das cinzas indicam a presença de partículas de variadas composições com tamanhos de aproximadamente 10µm. Pode-se dividir em três principais grupos, sendo que 39,7% constituem-se partículas silicáticas, 35,35% são óxidos metálicos e 24,21% é carbono. Para os testes de adsorção, primeiramente as cinzas foram lavadas com água destilada e secas em estufa. Posteriormente uma porção foi lavada com solução de hidróxido de sódio 1 mol/L. As soluções dos corantes foram preparadas sem fazer alteração no pH e também foram realizados ensaios alterando o pH para meio ácido, entre 2 e 3, usando ácido clorídrico 0,1 mol/L. 30 g de cinzas foram colocadas nas soluções dos corantes que eram mantidas sob agitação. Alíquotas das soluções eram retiradas a cada 30 min para avaliação da capacidade de adsorção nas cinzas por meio da absorbância usando um espectrofotômetro UV-Vis, no comprimento de 598 nm para o coriacle black e 410 nm para o reactive yellow. Os resultados foram muito promissores para as cinzas de caldeira in natura, chegando a uma adsorção de 100% de ambos corantes em solução de pH ácido.

Palavras-chave: adsorção de corantes; cinzas de caldeira; coriacle black; reactive yellow; reaproveitamento de resíduo.

ABSTRACT

The leather industry has great economic importance in countries such as Brazil and India, however, the presence of this type of industry brings with it the generation of effluents with high toxicity and a high organic load. Faced with this problem, and knowing the usefulness of ash as an adsorbent material, the present work evaluated the ability of ash to adsorb the dyes reactive yellow and coriaccine black. This research presents the results of the characterization of bottom ash from a local industry and the evaluation of the adsorption capacity of the dyes used in the leather industry, coriaccine black and reactive yellow, in them. The results of the ash characterization indicate the presence of particles of varied compositions with sizes of approximately 10 μm . They can be divided into three main groups, of which 39.7% are silicate particles, 35.35% are metal oxides and 24.21% are carbon. For the adsorption tests, the ash was first washed with distilled water and dried in an oven. Subsequently, a portion was washed with 1 mol/L sodium hydroxide solution. The dye solutions were prepared at natural pH and in an acidic medium with pH between 2 and 3, using 0.1 mol/L hydrochloric acid. 30 g of ash were placed in the dye solutions that were kept under stirring. Aliquots of the solutions were removed every 30 min to evaluate the adsorption capacity of the ashes by means of absorbance using a UV-Vis spectrophotometer, at a wavelength of 598 nm for coriaccine black and 410 nm for reactive yellow. The results were very promising for the raw boiler ashes, reaching 100% adsorption of both dyes in acidic pH solution

Keywords: adsorption dyes; bottom ash; coriaccine black; reactive yellow; waste reuse.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução do emprego nas indústrias coureiras.....	12
Figura 2 - Estrutura química do corante Coriacide Black ($C_{34}H_{28}N_9NaO_{11}S_3$).....	16
Figura 3 - Estrutura química do corante Reactive Yellow ($C_{32}H_{15}N_6NaO_6S_2$).....	16
Figura 4 - Difratoograma obtido das cinzas de caldeiras em estudo.....	26
Figura 5 - Imagem obtida por MEV das cinzas de caldeira	28
Figura 6 - EDS da partícula esférica (cenosfera) de óxidos metálicos, presente nas cinzas de caldeira (C)	29
Figura 7 - EDS da partículas de sílica presente nas cinzas de caldeira	29
Figura 8 - EDS da partícula de matéria orgânica presente nas cinzas de caldeira	30
Figura 9 - Soluções de coriacide black preparadas para construção da curva de calibração.	30
Figura 10 - Curva de calibração para o corante coriacide black.	31
Figura 11 - Concentração de coriacide black (g/L) em função do tempo em contato com as cinzas para processo de adsorção.	32
Figura 12 - Concentração de coriacide black (g/L) em função do tempo em contato com as cinzas previamente tratadas com NaOH para processo de adsorção.	33
Figura 13 - Solução de coriacide black acidificada antes e depois do processo de adsorção.	33
Figura 14 - Soluções de reactive yellow preparadas para realizar medida de absorbância.	34
Figura 15 - Curva de calibração para o corante reactive yellow.	35
Figura 16 - Concentração de reactive yellow (g/L) em função do tempo em contato com as cinzas para processo de adsorção.	36
Figura 17 - Concentração de reactive yellow (g/L) em função do tempo em contato com as cinzas previamente tratadas com NaOH para processo de adsorção.	37
Figura 18 - Aspecto da solução do corante reactive yellow antes e após adsorção.	37

LISTA DE ABREVIATURAS

AATCC - American Association of Textile Chemists and Colorists

ABQTIC - Associação Brasileira dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro

CICB - Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil

ETE's – Estações de Tratamento de Esgoto

g – grama

L - litro

min – minuto

mL – mililitro

ppm – Parte por milhão

UV/Vis – ultravioleta/visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	OBJETIVOS	10
2.1	Objetivos gerais	10
2.2	Objetivos específicos.....	10
2.3	Justificativa	10
3	REFERENCIAL TEÓRICO	12
3.1	Indústria coureira.....	12
3.2	Principais corantes utilizados na indústria coureira	13
3.2.1	Coriacide Black e Reactive Yellow.....	16
3.3	Métodos de tratamento de efluentes convencionais e adsorção	17
4	METODOLOGIA	22
4.1	Preparo das cinzas.....	22
4.2	Caracterização das Cinzas.....	22
4.3	Curvas de calibração.....	23
4.3.1	Coriacide Black	23
4.3.2	Reactive Yellow	23
4.4	Ensaio de adsorção	24
4.4.1	Escolha da concentração de corante a ser adsorvido	24
4.4.2	Ensaio de adsorção dos corantes nas cinzas	24
4.5	Análise por Espectroscopia de absorção UV/Vis.....	25
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
5.1	Caracterização das cinzas	25
5.2	Testes de adsorção para o Corante coriacide black	30
5.2.1	Curva de Calibração	30
5.2.2	Avaliação da adsorção nas cinzas de caldeira	31
5.3	Testes de adsorção para o corante Reactive Yellow.....	34
5.3.1	Curva de calibração	34
5.3.2	Avaliação da adsorção nas cinzas de caldeira	35
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	38
	REFERÊNCIAS	39

1. INTRODUÇÃO

A indústria do couro e seus produtos desempenham um papel relevante na economia mundial, com um valor comercial global de aproximadamente 80 bilhões de dólares por ano (Sivaram e Barik, 2019). Esta indústria é especialmente importante na economia de países em desenvolvimento como Brasil, China e Índia (Bharagava e Mishra, 2018), sendo que o Brasil possui o maior rebanho bovino comercial do mundo (ABQTIC, 2020).

No entanto, apesar da grande importância econômica para o país, essa atividade é uma fonte geradora de grande quantidade de despejos altamente poluidores, contendo elevada carga orgânica, cor acentuada e compostos químicos tóxicos ao homem e ao ambiente. Como exemplo, um curtume operando com duas mil peles por dia, pode gerar em torno de 1200 m² de efluente contendo corantes residuais, surfactantes, crômio, emulsificadores, bactericidas, amônia etc. (Wegner e Basf, 2004; Gustavson, 1992). Resíduos sólidos e líquidos são provenientes do processo produtivo do couro, cabe o curtume ou a indústria de couro ideias e medidas para que melhor sejam tratados esses efluentes.

Entre estes resíduos contaminantes, encontram-se os corantes usados no tingimento do couro. Uma molécula de corante é formada por um grupo cromóforo e um grupo auxócromo. Os grupos cromóforos conferem cor, pois são capazes de absorver a luz na região visível (grupos nitro, azo e quinóides, por exemplo), enquanto os grupos auxocromos são responsáveis pela fixação do corante no couro. O couro como substrato a ser tingido, é muito mais complexo do que as fibras têxteis, pois apresenta estrutura tridimensional formada por cadeias de aminoácidos com espessura e composição não uniforme (Bafana *et al.*, 2011).

Os corantes mais utilizados para a tintura de fibras animais incluindo couros, são os corantes ácidos e reativos. Os corantes ácidos são compostos aniônicos, bastante solúvel em água e possui como característica a possibilidade de se ligar aos grupos aminas de carga positiva na fibra quando tratado com ácidos (Zanoni *et. al*, 2016).

Os corantes são compostos orgânicos e geralmente são difíceis de serem removidos através dos métodos de tratamento químico e biológico de efluentes, quando são realizadas de forma convencional. Por esta razão, outros métodos estão sendo estudados como uma alternativa a esses processos clássicos ou mesmo como uma complementação para diminuir a emissão destes poluentes. Os processos oxidativos

avançados (POA) e a adsorção, representam opções promissoras, neste sentido (Esplugas *et al.*, 2002).

Neste trabalho, em especial, será investigada a capacidade de adsorção de corantes da indústria coureira em cinzas de caldeira. Destaca-se a importância do uso de resíduos sólidos como proposta de realização de um método alternativos, barato e de fácil implementação, gerando sustentabilidade, economia e inovação.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos gerais

Verificar a capacidade de adsorção dos corantes Coriacide black e Reactive Yellow 4 em cinzas de caldeira.

2.2. Objetivos específicos

- Realizar um levantamento sobre os corantes Coriacide black e Reactive Yellow 4
- Recolher cinzas residuais de caldeiras de uma indústria local;
- Realizar a caracterização morfológica e estrutural destas cinzas de caldeira;
- Realizar testes de adsorção em solução aquosa;
- Comparar os resultados com variações de condições de pH das cinzas e soluções dos corantes;
- Compreender a técnica de Espectroscopia de Absorção UV/Vis.

2.3. Justificativa

Manufaturas que geralmente utilizam corantes, como alimentícias, têxteis, processamento de couro e pedras valiosos, produzem efluentes contendo compostos orgânicos persistentes, muito resistentes à degradação e aos processos convencionais de tratamento. Quando lançados no meio ambiente sem tratamento eficaz, esses efluentes podem colorir mananciais e prejudicar a vida aquática devido à interferência no processo de fotossíntese. Além disso, podem atingir redes de captação de água e colocar em risco as atividades agrícolas, as bases alimentares humana e animal e os recursos humanos (Cervantes *et al.*, 2009).

Diante do exposto, faz-se necessário investigações para aprimorar e desenvolver novos métodos de tratamentos que possam ser aplicados para efluentes que contenham compostos orgânicos persistentes, como corantes, garantindo um baixo teor desses poluentes nos recursos hídricos tratados, uma vez que os métodos convencionais são pouco eficientes neste quesito.

A adsorção é um método que, segundo Vasques (2011), pode ser empregado com sucesso para remoção eletiva da cor presente em efluentes. Vários fatores afetam a adsorção, tais como a estrutura molecular ou natureza do adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH do meio, e a temperatura e diâmetro molecular do adsorvato. Assim, a identificação ou desenvolvimento de adsorventes alternativos de baixo custo apresenta grande interesse científico.

As cinzas de caldeira têm como característica uma composição heterogênea em relação a sua morfologia e composição química, tais parâmetros variam de acordo com a temperatura e tempo de incineração da biomassa. Diante disso, cinzas provenientes de biomassas diferentes, ou mesmo com diferentes parâmetros de queima podem sofrer alterações na sua composição (Teixeira *et al.*, 2008).

As cinzas são um material de baixo custo e atua de forma sustentável no tratamento de efluentes industriais, destacando que seria um resíduo industrial, que seria descartado sem nenhum aproveitamento, a menos que usado para correção de solos. A alta capacidade de adsorção dessas cinzas está atrelada as partículas de carbono não queimado. Sua composição apresenta alto teor de sílica, chegando a até 60%, e cinzas de origem vegetal. Tais compostos são responsáveis pela capacidade de adsorção das cinzas de caldeira (Hwang *et al.*, 2002).

As pesquisas com esses temas se justificam pela importância da mitigação de impactos e remediação ambiental de problemas gerados pela indústria de couro que fazem uso de corantes em seus processos de curtimento e tingimento, especialmente na cidade de Itumbiara que sedia indústrias deste setor.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Indústria coureira

O couro é um material oriundo da pele animal e possui um conjunto de propriedades físicas e estéticas, que proporcionam alta durabilidade e estabilidade em relação a variação da temperatura e umidade dos produtos em que é aplicado. Devido a essas vantagens, o couro está presente na indústria de calçados, mobiliário, automobilística, tapeçaria vestuário entre outras (Calandro et al, 2016).

O tamanho do mercado global de artigos de couro foi avaliado em US\$ 242,85 bilhões em 2022 e deve se expandir a uma taxa composta de crescimento anual (CAGR) de 6,6% de 2023 a 2030 (CICB, 2023). O mercado é impulsionado principalmente pelo aumento da renda disponível do consumidor, melhores padrões de vida, mudando as tendências da moda e aumento do turismo nacional e internacional. Espera-se que a crescente demanda por roupas, calçados e acessórios de couro confortáveis, modernos e sofisticados, juntamente com o crescente reconhecimento da marca, tenham um impacto positivo no mercado de artigos de couro.

Segundo dados da CICB - Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil - (CICB, 2023) o mercado coureiro vem desempenhando um papel crucial da economia do país. Dados atuais apontam mais 29 mil postos de trabalhos ocupados no país em 2023, um número que aponta um crescimento de 1,4% sobre o total de empregos no fechamento de 2022. A tabela apresentada na Figura 1 mostram os dados.

Figura 1 - Evolução do emprego nas indústrias coureiras

 EVOLUÇÃO DO EMPREGO NA INDÚSTRIA DE CURTIMENTOS E OUTRAS PREPARAÇÕES DE COURO Atualização: fevereiro-23 QUADRO ACUMULADO NO PERÍODO POR ESTADO																	
ESTADO	Saldo Estimado de Emprego ¹ Acumulado no Ano													Variação 2023	2023	Índice Acumulado no Ano % Var s/ total de 2022	% Participação s/ Total 2023
	2022	Jan23	Fev23	Mar23	Abr23	Mai23	Jun23	Jul23	Ago23	Set23	Out23	Nov23	Dez23				
Rio Grande do Sul	8.000	65	13											78	8.078	1,0%	27,0%
São Paulo	5.970	30	10											40	6.010	0,7%	20,1%
Goiás	2.839	5	-6											-1	2.838	0,0%	9,5%
Paraná	2.679	71	80											151	2.830	5,6%	9,4%
Minas Gerais	1.795	-22	-5											-27	1.768	-1,5%	5,9%
Mato Grosso do Sul	1.482	75	12											87	1.569	5,9%	5,2%
Mato Grosso	1.451	44	-1											43	1.494	3,0%	5,0%
Santa Catarina	1.141	38	-4											34	1.175	3,0%	3,9%
Rondônia	745	28	4											32	777	4,3%	2,6%
Bahia	717	-5	-29											-34	683	-4,7%	2,3%
Pará	635	-1	-2											-3	632	-0,5%	2,1%
Ceará	432	6	17											23	455	5,3%	1,5%
Maranhão	405	0	5											5	410	1,2%	1,4%
Pernambuco	383	-2	9											7	390	1,8%	1,3%
Tocantins	312	-3	0											-3	309	-1,0%	1,0%
Piauí	214	6	-16											-10	204	-4,7%	0,7%
Rio de Janeiro	148	1	-10											-9	139	-6,1%	0,5%
Espírito Santo	87	0	2											2	89	2,3%	0,3%
Amazonas	64	0	4											4	68	6,3%	0,2%
Sergipe	25	0	-2											-2	23	-8,0%	0,1%
Rio Grande do Norte	10	0	0											0	10	0,0%	0,03%
Roraima	9	0	1											1	10	11,1%	0,03%
Paraíba	5	0	0											0	5	0,0%	0,02%
Alagoas	1	0	0											0	1	0,0%	0,003%
TOTAL	29.549	336	82	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	418	29.967	1,4%	100,0%

Fonte: MTP-NOVO CAGED; Elaborado pelo CICB- 2023

3.2. Principais corantes utilizados na indústria coureira

Segundo Heidermann (1993), o tingimento do couro já curtido, é composto pela fixação de moléculas de corantes orgânicos solúveis as fibras da pele por atração eletrostática. Kanth *et. al.* (2008) explica que devido ao couro ser um material tridimensional, existem variações de espessura e de densidade, distribuição irregular de gorduras e imperfeições da pele que tornam o couro um material difícil de tingir e obter uma intensidade e tonalidade desejada nos produtos.

Já Puntener (2000) afirma que mudanças no processo de tingimento dependem também da raça, idade e estado nutricional do animal, além do tipo de curtimento utilizado. Sendo assim o processo de tingimento deste material demanda de um alto consumo de corantes e a completa compreensão dos processos que interferem no tingimento, como propriedades da pele, natureza química dos corantes e agentes auxiliares, propriedades da pele curtida, natureza química dos corantes e agentes auxiliares, afinidades relativas do corante e do substrato e os parâmetros do processo (volume de banho, pH, temperatura, produtos auxiliares e tipo de aplicação e fixação).

Scaraffuni (2015) relata que este processo pode ser realizado de diversas formas, e o mais comum é realizado através de fulões de corantes fornecidos em pó pelos fabricantes, vale ressaltar aqui, que a escolha do corante é de extrema importância para conseguir a tonalidade desejada.

Os corantes são, em sua maioria, moléculas orgânicas sintetizadas de natureza aromática ou heterocíclica. São substâncias solúveis em meio ácido, neutro ou básico, possuindo uma estrutura molecular não saturada, ou seja, são eletricamente instáveis. O curtume pode utilizar de 50 e 100 diferentes tipos de corantes.

De acordo com Christie (2001) e Hunger (2003) os corantes são classificados de duas maneiras, sendo elas: uma de acordo com os grupos funcionais da sua estrutura química e a outra conforme a sua forma de aplicação. A classificação segundo a estrutura química depende principalmente do grupo cromóforo, encarregado de dar a cor característica de cada corante. Os principais grupos cromóforos, em ordem de importância, são: azo, carbonila, ftalocianina, enxofre, etileno, nitro e nitroso. A classificação dos corantes segundo o método de aplicação é mais útil do que a classificação química. Segundo a aplicação, os corantes podem ser classificados em corantes ácidos, de mordente, metalizados, diretos, reativos, de cuba, dispersos e básicos.

Para a classificação e nomenclatura dos corantes, com um enfoque mais comercial e industrial, a referência global mais importante é o Índice Internacional de Corantes (C.I,

do inglês “*Colour Index International*”), um banco de dados de corantes e pigmentos da SDS (do inglês: “*Society of Dyers and Colourists - UK*”) e da AATCC (do inglês: “*American Association of Textile Chemists and Colorists*”) (Christie, 2001; Hunger, 2003).

Segundo Covington (2009) e Püntener (2000), o Índice internacional de corantes é na verdade uma lista de corantes da indústria têxtil, classificados em corantes ácidos, de mordente, metalizados e diretos. Além disso, vários corantes para couro não podem ser considerados no C.I devido à incompatibilidade com os parâmetros de classificação.

Püntener (2000) relata que os corantes para o couro geralmente possuem estruturas diferentes dos corantes utilizados nas indústrias têxteis, entretanto em alguns caso também é possível fazer o uso de corantes destinados para lã e algodão, dentre os quais os mais utilizados são os corantes ácidos, principalmente para o tingimento do couro curtido ao cromo. Esses corantes são empregados pois tem a capacidade de promover um tingimento profundo e existem em uma enorme variação de cores, tornando possível cores vivas, brilhantes e profundas. Covington (2009) relata que por terem caráter aniônico, possuem grande afinidade com couros com a carga catiônica e por isso devem ser aplicados em meios ácidos devido a presença do grupo sulfonato.

Os Quadros 1 e 2 apresentam algumas características dos principais grupos funcionais cromóforos dos corantes e algumas características.

Quadro 1 - Principais grupos cromóforos de corantes

Tipo de cromógeno	Estrutura		Características
Azo	N=N		Principal classe de corantes usados em tingimento de couro. 90% de corantes para couro é deste tipo
Carbonila	C=O		Estes compostos possuem um grupo carbonilo. Os mais comuns são alizarina, antraquinonas e índigos
Ftalocianina	C=NH		Estes corantes são formados por um anel heterocíclico aromático que confere uma estrutura bastante estável
Enxofre	C=S		Estes produtos são obtidos a partir da fusão de grupos fenóis e enxofre
Etilenos	C=C		Neste caso, os corantes possuem ligações duplas unindo os anéis aromáticos
Nitro e Nitroso	NO ₂	N=O	Ao invés de grupos azos, estes corantes possuem grupos aminos ligando os anéis aromáticos

Fonte: Adaptado de Covington, 2009; Heidemann, 1993.

Quadro 2 - Principais características dos corantes usados no tingimento de couro.

Tipo de Corante	Estrutura Molecular	Carga	Modo de fixação	Estabilidade à Luz	Grupo funcional	Cor	Tipo de tingimento
Ácidos	Moléculas relativamente pequenas. Geralmente hidrofílicas	Aniônico (Alta afinidade por peles com carga catiônica)	Fixa-se por acidificação devido à presença de grupos sulfonato	Alta	Antraquinó-nicotrimetil-metano, azo, nitro e nitroso	Ampla gama de cores, oferecendo tonalidades vivas, profundas e brilhantes	Tingimento em profundidade
Diretos	Moléculas maiores em comparação com os corantes ácidos e básicos	Aniônico	Fixam-se ao couro diretamente sem necessidade de Auxiliares	Baixa	Azo e ftalocianinas	Usado geralmente para conferir cores escuras	Tingimento superficial
Metalizados	Alto peso molecular. Moléculas orgânicas complexadas com metais em proporção 1:1 ou 1:2.	Carga aniônica baixa	Reação entre o íon metálico e grupos carboxila do colágeno. São considerados os corantes mais “rápidos”	Alta	Azo	Tons pálidos e pastel	Tingimento em profundidade e superficial
Reativos*	Alto peso molecular	Carga aniônica baixa	Produção do grupo vinil-sulfonato <i>in situ</i> . Possuem um grupo funcional que liga covalentemente às fibras do couro	Alta	Azo, antraquinônico, ftalocianina	Gama limitada decores: tons pálidos	Tingimento em profundidade
Básicos	Moléculas relativamente pequenas	Catiônicos com alguns locais aniônicos. Carga global positiva	Reação eletrostática entre grupos amino catiônicos do corante e grupos carboxílicos aniônicos do colágeno	Muito Baixa	Azo, trimetilmetano e antraquinônico	Tonalidades vivas e brilhantes	Tingimento em profundidade

* Corantes pertencentes a outra classe também podem ser considerados como reativos.

Fonte: Revisão dos trabalhos de Covington, 2009; Heidemann, 1993; Hunger, 2003.

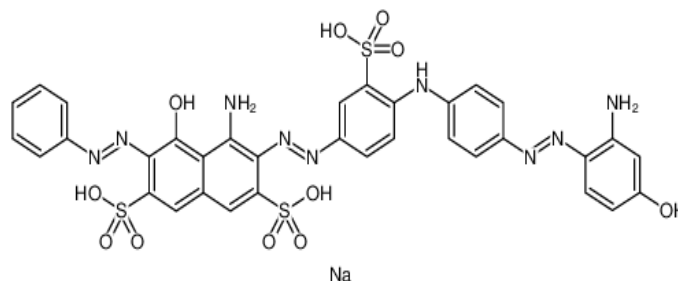
Fuck e Gutterres (2008) afirmam que de acordo com a classificação de corantes pelo grupo funcional, os que possuem o cromóforo azo (azoicos), são os mais utilizados na indústria coureira. É estimado entre 90 e 95 % dos couros mundiais são tingidos com esses corantes, que também é o tipo mais utilizado na indústria brasileira.

Santos *et al.* (2020) e Rodríguez-Couto (2015) explicam que corantes azóicos caracterizam-se pela presença de grupos funcionais tipo azo (-N=N-), que podem estar em diferentes proporções (monoazo, diazo, triazo, poliazo), ligados geralmente a radicais fenil e naftil, que, por sua vez, estão ligados em diferentes combinações a grupos funcionais, como amino (NH₂), cloro (Cl), hidroxilo (OH), metilo (CH₃), nitro (NO₂), ácido sulfônico e sais de sódio (SO₃Na). Esses grupos funcionais ligam-se covalentemente à superfície do couro, conferindo alta estabilidade e resistência a agentes oxidantes, que são as propriedades mais importantes dos corantes.

3.2.1. Coriacle Black e Reactive Yellow

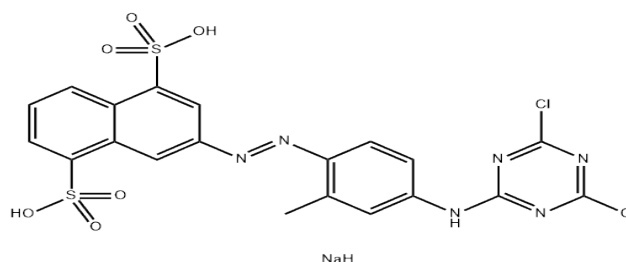
Os corantes investigados neste trabalho são os corantes Coriacle Black, de fórmula química C₃₄H₂₈N₉NaO₁₁S₃ e o Reactive Yellow, C₃₂H₁₅N₆NaO₆S₂. Ambos são corantes ácidos, classificados como azóicos (-N=N-), utilizados na indústria de couros na etapa de curtimento Zen (2015). A alta solubilidade deste tipo de corante em água está relacionado à presença de grupos sulfônicos nas moléculas, conforme pode ser visualizado nas Figuras 2 e 3.

Figura 2 - Estrutura química do corante Coriacle Black (C₃₄H₂₈N₉NaO₁₁S₃)



Fonte: Mobalse, 2013.

Figura 3 - Estrutura química do corante Reactive Yellow (C₃₂H₁₅N₆NaO₆S₂)



Fonte: Chemical book, 2022.

3.3. Métodos de tratamento de efluentes convencionais e adsorção

Com a Revolução Industrial e o crescimento no número de indústrias houve um consequente aumento nos impactos e degradação do meio ambiente, resultantes especialmente dos resíduos e efluentes oriundos da cadeia produtiva (Costa, *et al.* 2009).

Diante desse problema, fez-se necessário criar métodos capazes de atenuar os danos ambientais causados, com o desenvolvimento de técnicas apresentadas de tratamento de efluentes (Costa, *et al.* 2009). No Brasil, o órgão responsável por regulamentar os parâmetros de qualidade dos efluentes despejados em corpos d'água é o CONAMA. Através da Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011 (Brasil, 2011) é possível avaliar a qualidade dos efluentes comparando o resultado das análises físico-químicas e biológicas (quantidade de metais presentes, cor, turbidez e classificação dos microorganismos no efluente) com os limites estabelecidos.

Em relação à indústria coureira, Kanth *et al.* (2008) relatam que diferentes tipos de corantes mostram diferentes tipos de desgaste, o que pode provocar problemas na obtenção do tom e nivelamento do couro. A principal razão para esse fenômeno se deve à afinidade entre o substrato (couro) e o corante que não ocorre de forma linear. Embora existam ajudantes de tingimento que possam melhorar a fixação do corante na superfície do produto uma certa quantidade deste corante não é fixada e, portanto, permanece no efluente. Essa quantidade ainda é desconhecida, pois depende de vários fatores como o tipo de corante, as características do couro do animal curtido, as afinidades do corante com o substrato e os parâmetros do processo.

Alguns autores confirmam os impactos negativos do despejo destes corantes nos corpos de água sem tratamento adequado. Rodriguez-Couto, (2006 e 2015), Taskin e Erdal, (2010) explicam que estes fragmentos coloridos na água impedem que a luz solar atinja camadas mais profundas, o que reduz a fotossíntese impede a difusão do gás oxigênio, afeta o pH, aumenta a DBO (demanda biológica de oxigênio), DCD (demanda química de oxigênio e toxicidade), afetando animais e plantas. Baccar *et al.*, (2011) e Rodríguez-Couto, (2015) relatam preocupações com a saúde humana decorrentes da possibilidade de que a ligação azo possa reduzir aminas aromáticas. Esses compostos têm efeitos tóxicos, cancerígenos e mutagênicos. Püntener (2000) explica que os princípios de avaliação de risco de novos corantes são definidos no decreto 2002/61 / EEC da delegação Europeia e incluem: identificação de perigo, avaliação dose-resposta, avaliação de exposição ambiental e caracterização de risco. Gutterres (2008) explica que sob esse

regulamento, couro tingido e materiais têxteis não devem conter nenhuma das 24 aminas aromáticas atualmente no mercado.

Diorio *et al.* (2008) afirmam que devido ao grande número de produtos químicos pouco biodegradáveis utilizados nas diferentes etapas do processo de curtimento do couro, o tratamento de efluentes de curtume representa um grave problema ambiental e tecnológico, pois muitos desses compostos são persistentes em processos químicos e biológicos tradicionais.

Em geral, os efluentes de curtume são tratados em ETEs (estações de Tratamento de Efluentes), que geralmente incluem pré-tratamento, separação físico-mecânica, tratamentos físico-químicos e tratamento biológico em processos físicos e químicos como coagulação, sedimentação e descarga. Gutterres *et al.* (2008 e 2015) e Piccin (2013) afirmam que embora esses métodos sejam eficazes na remoção de cargas orgânicas, eles podem não remover certos materiais mais resistentes, principalmente tensoativos e corantes.

A adoção de novas tecnologias “limpas” não é imediata nas indústrias e, apesar das limitações, ainda se dá preferência às tecnologias mais baratas. No entanto, muitos pesquisadores estão cada vez mais interessados em criar ou aprimorar técnicas avançadas para remover corantes de efluentes de curtume. Alguns exemplos incluem filtração por membrana em uma combinação de vários oxidantes e são caracterizados pela formação de radicais livres altamente reativos em soluções aquosas, como os radicais hidroxila, que possuem alto poder oxidante (Brites-Alves, 2000).

Segundo Mezzari (2002) a adsorção de poluentes de soluções aquosas pode ser um método atraente para o tratamento adjunto de efluentes industriais, pois produz água purificada de alta qualidade. Adsorção é o processo de transferência de um ou mais componentes (adsorvato) de uma fase líquida para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). Durante esse processo, as moléculas presentes na fase líquida são atraídas para a interface devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente.

Foust, (1980) explica que adsorção ocorre por mecanismos físicos e químicos. A adsorção física ocorre quando a atração intermolecular entre as moléculas do líquido e uma superfície sólida é maior do que a atração entre as próprias moléculas do líquido. Moléculas líquidas se ligam à superfície de um sólido, e há um equilíbrio entre o líquido adsorvido e o restante na fase líquida. Durante a quimissorção ocorre uma reação química

entre o líquido adsorvido e o sólido adsorvido, incluindo transferência de elétrons que é equivalente à formação de uma ligação química entre o adsorvente e a superfície sólida.

A adsorção é influenciada por muitos fatores, como a estrutura molecular ou a natureza do adsorvente, solubilidade do soluto, pH e temperatura do meio (Foust *et al.*, 1980). A estrutura molecular ou a natureza do adsorvente é particularmente importante para ajustar a extensão em que a adsorção pode ocorrer, e a natureza e a posição dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção afetam sua capacitância de adsorção. Compostos com um diâmetro molecular menor são mais propensos a se difundir dentro do corpo sólido e, portanto, têm maior capacitância de sorção (Sankar *et al.*, 1999).

O carvão ativado comercial é o adsorvente mais conhecido, no entanto vários pesquisadores relataram nos últimos anos o uso de carvão vegetal alternativo em processos orgânicos e de remoção de metais. Além disso, novos adsorventes são produzidos pela deposição controlada de óxido de metais sobre um suporte poroso, com o objetivo de aumentar a capacitância de sorção superficial (Lai *et al.*, 2000; Nikolaidis *et al.*, 2003; Moreira *et al.*, 2004a; Moreira *et al.*, 2004b; Xu e Ax, 2005).

Em relação ao uso de materiais adsorventes alternativos Cıçek, *et al* (2007), estudaram a eficiência do farelo de trigo como adsorvente para na remoção dos corantes reativos azul 19 (RB19), vermelho 195 (RR195) e amarelo 145 (RR145). Os corantes ficaram em contato com o adsorvente por 246 h e obteve-se uma variação de remoção dos corantes de 45 a 99%, os parâmetros que influenciaram no teor de remoção foram a concentração inicial de corante, que variou de 50 a 150 mg/L; a concentração do adsorvente, variando de 500 a 3000 mg/L; e bem como da granulometria deste adsorvente, utilizado de 50 a 100 MESH.

Ferreira *et al* (2019) realizaram experimentos para avaliar o potencial de adsorção de casca de coco seco, o experimento foi realizado através de adsorção em batelada com três concentrações (10, 20 e 30 mg/L) e tempo de duração 30 min na temperatura ambiente. Foi observado a remoção quase completa em todas as concentrações de interesse no tempo de 30 minutos sendo que, a menor concentração (10 mg/L) apresentou obteve a porcentagem de remoção (99,4 %) quando comparado as concentrações de 20 e 30 mg/L. Tal resultado foi associado a disponibilidade de números dos sítios ativos, não saturando assim o adsorvente.

Chakraborty (2011), avaliou a capacidade de remoção do corante básico violeta cristal, utilizando casca de arroz modificada em NaOH 5%. Neste estudo obteve-se cerca de 97 %. A solução de violeta cristal em estudo foi utilizada em concentração 50 mg/L e

foi observado o equilíbrio após 90 min de contato. A violeta cristal apresentou alto desempenho na redução por se tratar de um corante catiônico e por sua vez possuir maior afinidade pela casca de arroz, a qual estava carregada negativamente em decorrência da impregnação com hidróxido de sódio.

Beltran et al (2020), propuseram o uso de cascas de tangerina como cascas da tangerina, e avaliaram a capacidade adsorptiva bem como e a porcentagem de remoção do corante azul de metileno por adsorção. Através dos dados apresentados foi possível constatar que o bioissorvente apresenta um elevado potencial de remoção, em torno de 90 %, com atingindo máxima de adsorção de 100,73 mg/g. Dessa forma, tem-se adsorvente economicamente viável e menos agressivo ao meio ambiente, o qual reaproveito os resíduos da agroindústria.

3.4. Cinzas de caldeira

A utilização de biomassa como madeira de eucalipto, bagaço da cana-de-açúcar e sabuco de milho como combustível para fornalhas industriais, chamadas de caldeiras, gera resíduos sólidos chamados de cinzas ou fuligem. Essas cinzas possuem composição e morfologia heterogênea, pois suas características variam de acordo com o percentual de material utilizado e parâmetros usados na incineração (temperatura, tempo, umidade). Desta forma, as propriedades de cinzas obtidas de diferentes biomassas, e mesmo aquelas de mesma biomassa, mas obtidas de diferentes parâmetros de queima, podem variar e, conseqüentemente, sua eficiência nas diferentes aplicações (Cacuro; Waldman, 2015).

Atualmente, a disposição final mais comum para as cinzas de caldeira ainda são correção de solo em baixa quantidade ou os aterros industriais, o que implica em um alto custo para a destinação desses resíduos, além de ocupar espaço nesses aterros, sendo que trata-se de um material que poderia ser reaproveitado como material adsorvente, contribuindo para o tratamento de efluentes (Backes *et al.* 2022).

Em relação à morfologia, observa-se principalmente três tipos de partículas nas cinzas: 1) O material orgânico das cinzas, constituído pelo carbono não queimado, é o resíduo dos materiais lignocelulósicos; 2) Partículas de silicatos, dióxido de silício (SiO₂), correspondem a cerca de 60% das cinzas e são derivadas da areia e do quartzo advindos da cultura e que fixaram no material após a lavagem; 3) Óxidos de outros metais, K₂O, MgO, P₂O₅ e CaO, que correspondem a aproximadamente 32 % das cinzas (Maroto – Valer, 2001).

A atividade adsorvente das cinzas ocorre principalmente devido às partículas conhecidas como carbono não queimado, portanto sua capacidade adsorvente está diretamente ligada à quantidade destas partículas nas cinzas. Muitos trabalhos têm sido relatados para retirada de íons metálicos por adsorção em cinzas, mas também a retirada de corantes, ensaios menos usuais, também tem sido bem sucedidos. Estudos têm demonstrado que as cinzas de caldeira são capazes de adsorver diversos corantes orgânicos, como corantes azo e corantes reativos. A eficiência da remoção depende de vários fatores, incluindo a concentração de corante, pH da solução, temperatura e tempo de contato. Além disso, a natureza e as características das cinzas de caldeira, como tamanho de partícula, área superficial e composição química, também influenciam na capacidade adsorvente (Kumar *et al.*, 2005).

4. METODOLOGIA

4.1. Preparo das cinzas

4.1.1. Cinza sem tratamento

Pesou-se 30 g das cinzas de caldeira as quais foram lavadas com água destilada e então filtrou-se o material. Por fim, o material foi colocado na estufa para secarem a temperatura de 105 °C por 2 horas.

4.1.2. Cinza tratada com hidróxido de sódio

Pesou-se 30 g das cinzas de caldeira e transferiu-se para um béquer, em seguida, adicionou-se solução de hidróxido de sódio 1 M e manteve-se sob agitação por 30 minutos a uma temperatura de 80 °C. Por fim, o material foi filtrado e levado para secagem na estufa à 105 °C por 2 horas.

4.2. Caracterização das Cinzas

As medidas de caracterização foram realizadas nas cinzas sem tratamento.

4.2.1. Difração de Raios X

As medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas no CRTI-UFG, em um difratômetro Bruker D8 Discover, utilizando-se radiação monocromática de um tubo com anodo de cobre acoplado a um monocromador Johansson para $K\alpha_1$ operando em 40kV e 40mA, configuração Bragg-Brentano θ - 2θ , detector unidimensional Lynxeye, intervalo de 2θ de 5° a 80°, com passo de 0,01°. As amostras foram mantidas em rotação de 15 rpm durante a medida.

4.2.2. Fluorescência de raios X

-Método de preparo de amostra para análise dos óxidos maiores

Uma alíquota de aproximadamente 5,0 gramas da amostra foi separada por quarteamento. Após, a amostra foi seca à 105 °C por 2 horas. Para a determinação da perda na ignição (LOI) a amostra foi calcinada à 1000 °C por 5 horas em um analisador termogravimétrico Precisa prepASH 340 modelo 212.

-Método de preparo de amostra para análise dos elementos menores

Uma alíquota de aproximadamente 10,0 gramas da amostra foi separada por quarteamento manual. Após, a amostra foi seca em estufa a 105 °C por 12 horas e

destinada a confecção da pastilha prensada. A confecção da pastilha foi realizada pela mistura e homogeneização na proporção de 3,0 gramas do aglutinante para 9,0 gramas da amostra previamente seca. Em seguida, a mistura contendo a amostra foi prensada com uma força de 15 toneladas.

- Medidas Analíticas

As medidas de fluorescência de raios X (FRX) foram realizadas em um espectrômetro Rigaku modelo ZSX Primus IV, equipado com tubo de Rh, no CRTI-UFG. Para análise dos óxidos maiores, a curva de calibração foi construída com padrões de rochas e minerais naturais certificados. Para análise dos elementos menores, os resultados foram obtidos por pacote de curvas de calibração GeoTrace 3 da Rigaku. Os valores obtidos para os óxidos maiores estão representados em porcentagem (%) de massa em base úmida. Os elementos menores estão representados em partes por milhão (ppm).

4.2.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) Jeol JSM7100F com tensão de aceleração de elétrons de 8 kV no modo de detecção de elétrons secundários (SED). As análises composicionais foram realizadas pela técnica de espectroscopia por dispersão de energia (EDS), com um detector de raios-X Oxford Instruments XMax-n 80 acoplado ao microscópio. Ambas realizadas no CRTI-UFG.

4.3. Curvas de calibração

4.3.1. Coriacide Black

Inicialmente preparou-se uma solução do coriacide black em concentração 0,2 g/L em balão volumétrico de 1 L. Em seguida, foram realizadas diluições da solução estoque em balões volumétricos de 25 mL com as seguintes concentrações, 0,005, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04 e 0,045 g/L. A absorbância de cada uma das soluções foi analisada em espectrofotômetro UV-Vis em comprimento de onda 598 nm e com os dados coletados foi possível plotar o gráfico da curva de calibração, descrito através da equação da reta.

4.3.2. Reactive Yellow

Uma solução estoque de reative yellow de concentração 0,2 g/L em balão volumétrico de 1 L foi preparada. Em seguida, fizeram-se diluições da solução estoque

em balões volumétricos de 25 mL, a fim de obter as seguintes concentrações: 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05, 0,07 e 0,1 g/L. As soluções foram analisadas em espectrofotômetro UV-Vis em comprimento de onda 410 nm, para determinação da absorbância.

4.4. Ensaio de adsorção

4.4.1 Escolha da concentração de corante a ser adsorvido

Com base nos ensaios realizados no espectrofotômetro, adotou-se a concentração com valor de absorbância mais próxima ao valor de 1,000 para fazer os ensaios de adsorção. Diante disso, foram selecionadas as concentrações 0,04 g/L de coriáce black e 0,1 g/L de reactive yellow para realizar os ensaios de adsorção

4.4.2 Ensaios de adsorção dos corantes nas cinzas

Scheufele (2015) propôs que os ensaios de adsorção fossem realizados utilizando variações de pH. Diante disso os testes foram realizados em pH característico das soluções dos corantes e em meio ácido. Em relação ao intervalo de tempo de adsorção determinados para os ensaios, seguiu-se a proposta de Lunardi (2014), em cujos ensaios realizou-se coleta de amostra em intervalos de 30min.

- Soluções sem alteração de pH

Com base na metodologia apresentada por Scheufele (2015), pesou-se 1 g das cinzas de caldeira e em seguida transferiu-se para um béquer de 500 mL. Adicionou-se 100 mL da solução do corante de interesse a ser adsorvido. Manteve-se a solução contendo os corantes e as cinzas em agitação pelo período de 2 horas, sendo que a cada 30 minutos foram coletadas alíquotas de 10 mL do béquer, com auxílio de uma seringa com filtro acoplado. Por fim, todas as alíquotas coletadas foram analisadas através do espectrofotômetro UV-Vis nos comprimentos de ondas já especificados para cada corante.

- Soluções acidificadas

Pesou-se 1 g das cinzas de caldeira sem tratamento prévio e em seguida transferiu-se para um béquer de 500 mL. Adicionou-se 100 mL da solução do corante de interesse a ser adsorvido, previamente acidificado com ácido clorídrico 0,1 mol/L, até que o pH da solução estivesse em uma faixa entre 2 e 3. Manteve-se a solução contendo os corantes e as cinzas em agitação pelo período de 2 horas, sendo que a cada 30 minutos foram

coletadas alíquotas de 10 mL do béquer, tendo auxílio de uma seringa com filtro acoplado para análise de absorção por espectrofotometria UV-Vis.

4.5. Análise por Espectroscopia de absorção UV/Vis

A absorção de radiação eletromagnética da região UV-Vis por parte de moléculas e átomos está associada a transições eletrônicas. Elas ocorrem por interação da radiação eletromagnética com o meio absorvente, o elétron é excitado de um estado de baixa energia para outro de maior energia. A aplicação desse tipo de absorção permite a identificação e concentração do analito na amostra pela quantidade de luz absorvida (MARTINHO, 1994).

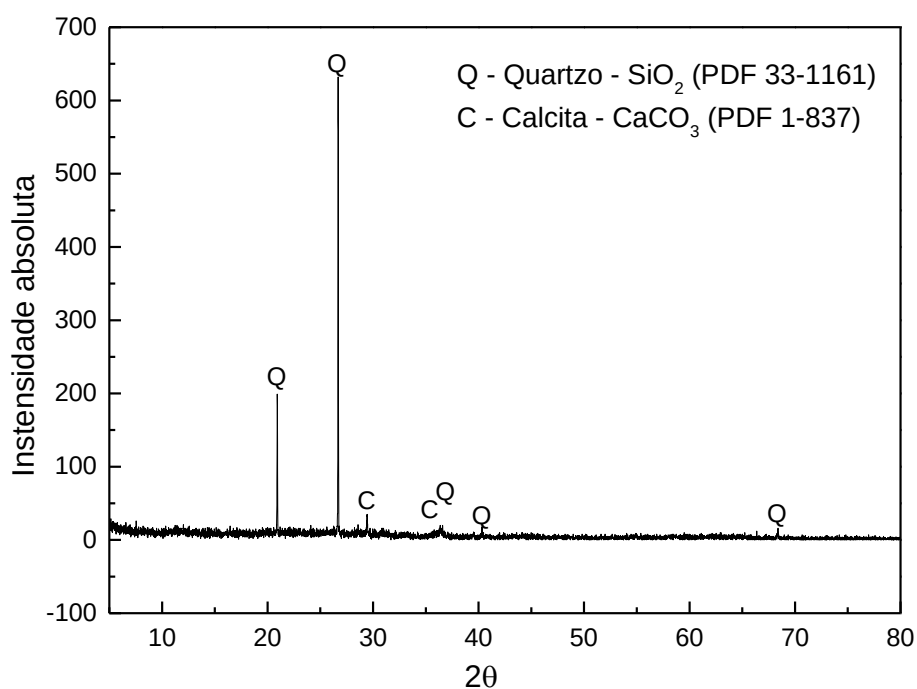
A degradação dos corantes Coriacide Black e Reactive Yellow durante os ensaios foi acompanhada por suas concentrações nas alíquotas, determinadas pela absorção nos comprimentos de onda característicos de cada um, que é de 598 nm para o Coriacide Black (PAPROCKI *et al.*, 2010) e 410 nm para o Reactive Yellow (KUTTNER *et al.*, 2013).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização das cinzas

No difratograma de raios X mostrado na Figura 4 é possível identificar as fases cristalinas presentes nas cinzas. Percebe-se uma alta cristalinidade caracterizada por picos estreitos e bem definidos. A predominância de quartzo (SiO_2), tipicamente produzido durante o processo de combustão da biomassa, foi identificado pela ficha cristalográfica PDF33-1161. Esse quartzo é oriundo do solo da lavoura que se fixam à biomassa e permanecem nele mesmo após a lavagem, persistindo após a incineração (Cacuro; Waldman, 2015). Outra fase presente, a calcita (carbonato de cálcio), foi identificada através da ficha PDF 1-837, é provavelmente proveniente da madeira utilizada na queima, conforme também observado por Cabrera *et al.* (2014).

Figura 4 - Difratograma obtido das cinzas de caldeiras em estudo.



Fonte: autoria própria

A composição das cinzas pode variar de acordo com o material utilizado e com o processo de incineração, como a temperatura, o tempo e a porcentagem de umidade do material. Os resultados da análise composicional da cinza utilizada neste trabalho estão apresentada na Tabela 1.

Tabela 1- Análise química das cinzas

CINZAS	
Óxidos Analisados (%)	Percentual na base úmida (%)
SiO₂	39,70
TiO₂	2,32
Al₂O₃	12,12
Fe₂O₃	8,35
MnO	0,19
MgO	1,48
CaO	7,18
Na₂O	< LQ
K₂O	2,94
P₂O₅	0,77
SO₃	< LQ
LOI	24,21
Soma	99,26

(<LQ) = Abaixo do limite quantificável.

Fonte: autoria própria

Observa-se que podemos dividir a composição das cinzas em três grandes grupos: partículas silicáticas, óxidos metálicos e material orgânico (carbono não queimado), determinado por ensaio de perda na ignição (LOI). Sendo que 39,7% da composição das cinzas constituem-se partículas silicáticas, 35,35% são óxidos metálicos e 24,21% é carbono. Observa-se que a atividade adsorvente das cinzas ocorre principalmente devido às partículas de carbono não queimado, portanto sua capacidade adsorvente está diretamente ligada à quantidade destas partículas nas cinzas. A Tabela 2 ainda mostra outros elementos químicos em menores concentrações presentes na cinza usada na pesquisa.

Tabela 2 - Análise química de outros elementos menores analisados

Elementos Analisados	Concentração (ppm)
Sc	15
V	316
Cr	158
Co	14
Ni	23
Cu	45
Zn	56
Ga	11
As	< LQ
Rb	58
Sr	287
Y	15
Zr	287
Nb	32
Mo	< LQ
Sn	< LQ
Ba	336

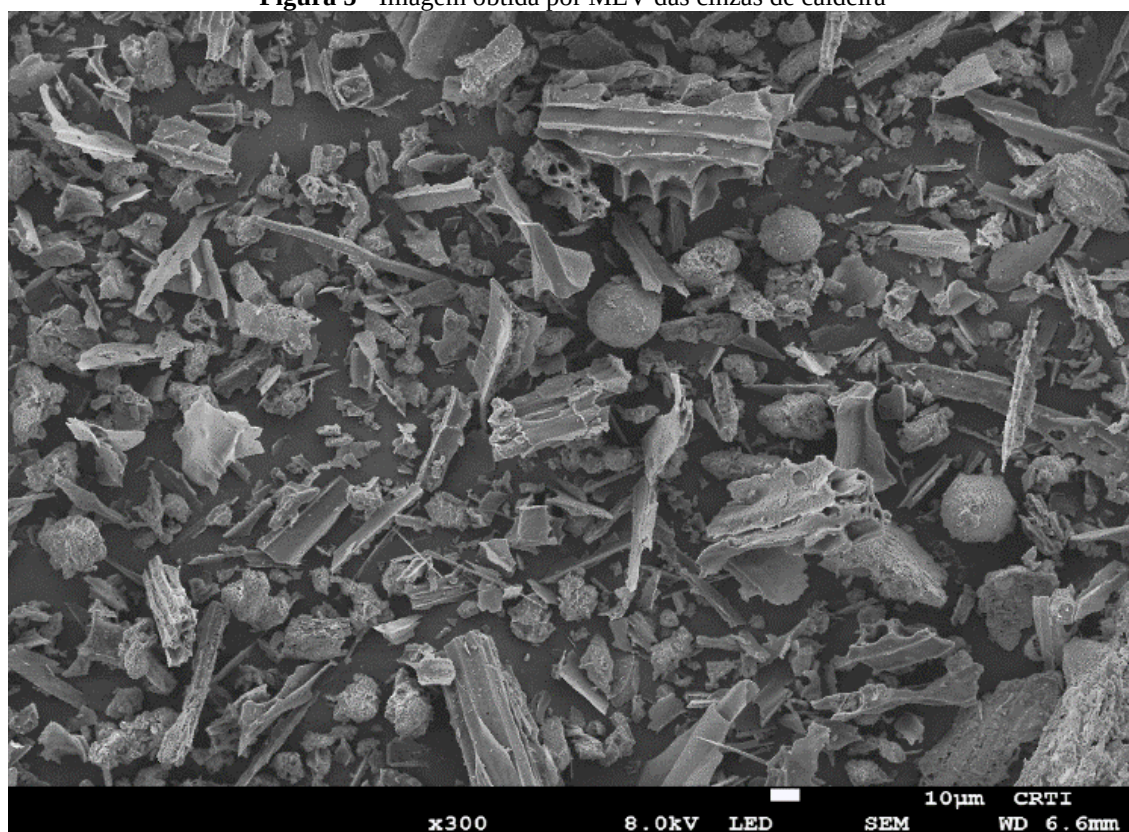
La	33
Ce	79
Pb	< LQ
Th	8
U	< LQ

Fonte: autoria própria

Na Figura 5 pode ser visualizada uma imagem obtida por MEV com ampliação de 300 vezes com partículas em torno de 10µm, variando para mais ou menos. Observa-se a presença de partículas esféricas, conhecidas como cenosferas, que correspondem aos agregados de óxidos metálicos (Cacuro; Waldman, 2015). Como confirmado nos resultados de EDS apresentados na Figura 6.

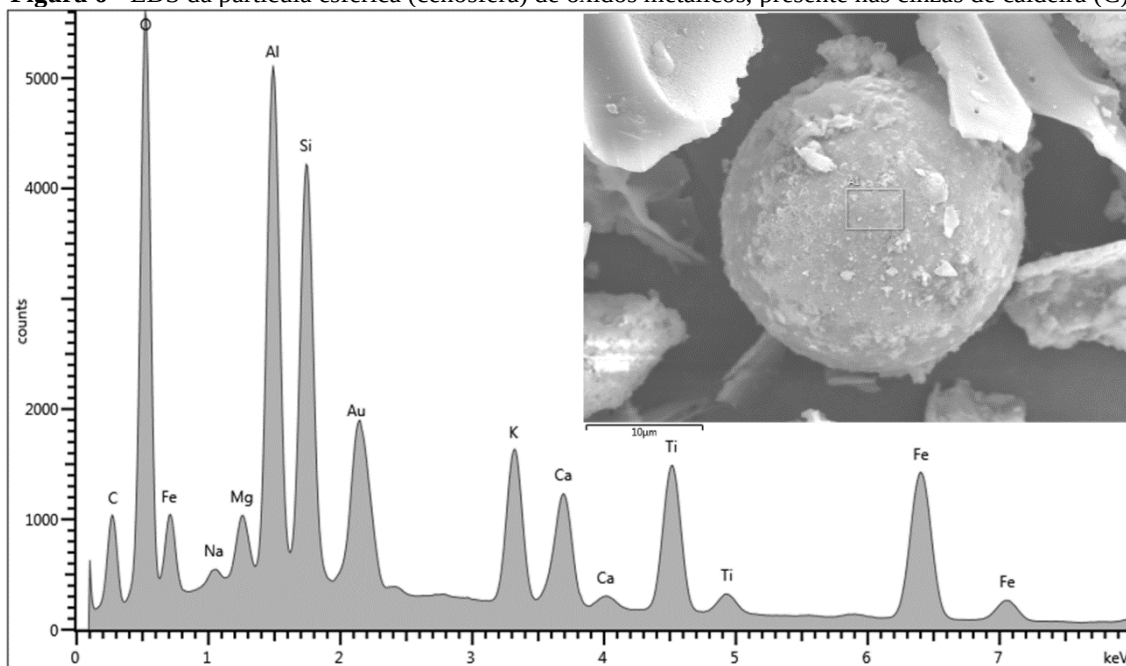
Os outros dois grupos de partículas: sílica e carbono não queimado, podem ser visualizados nos resultados de EDS das Figuras 7 e 8.

Figura 5 - Imagem obtida por MEV das cinzas de caldeira



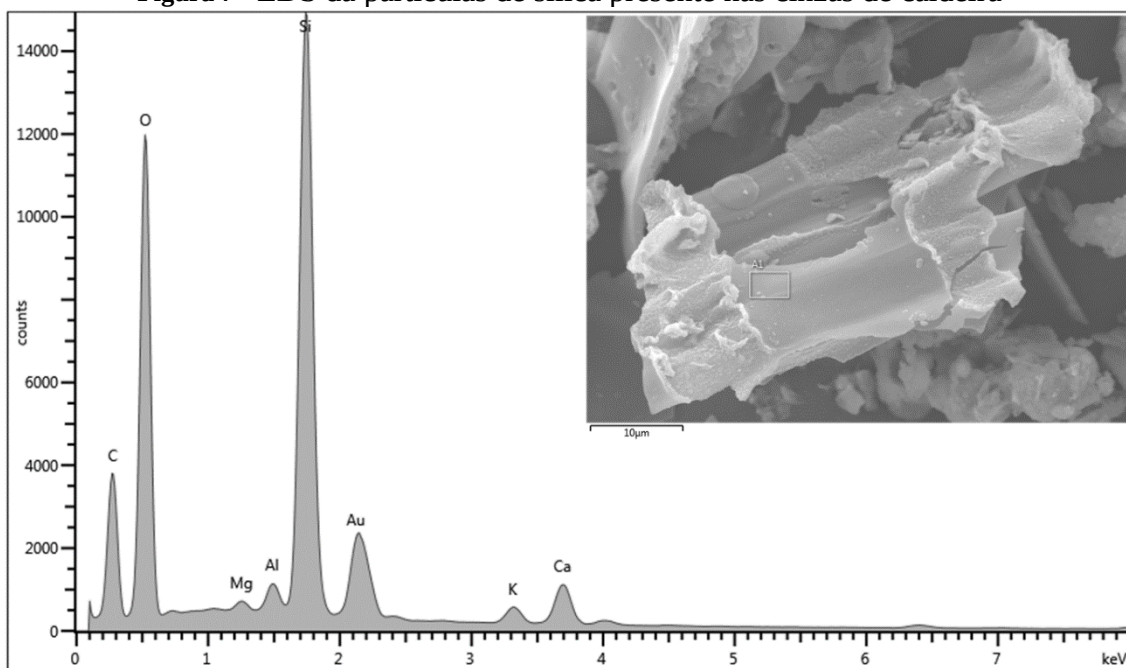
Fonte: autoria própria

Figura 6 - EDS da partícula esférica (cenosfera) de óxidos metálicos, presente nas cinzas de caldeira (C)



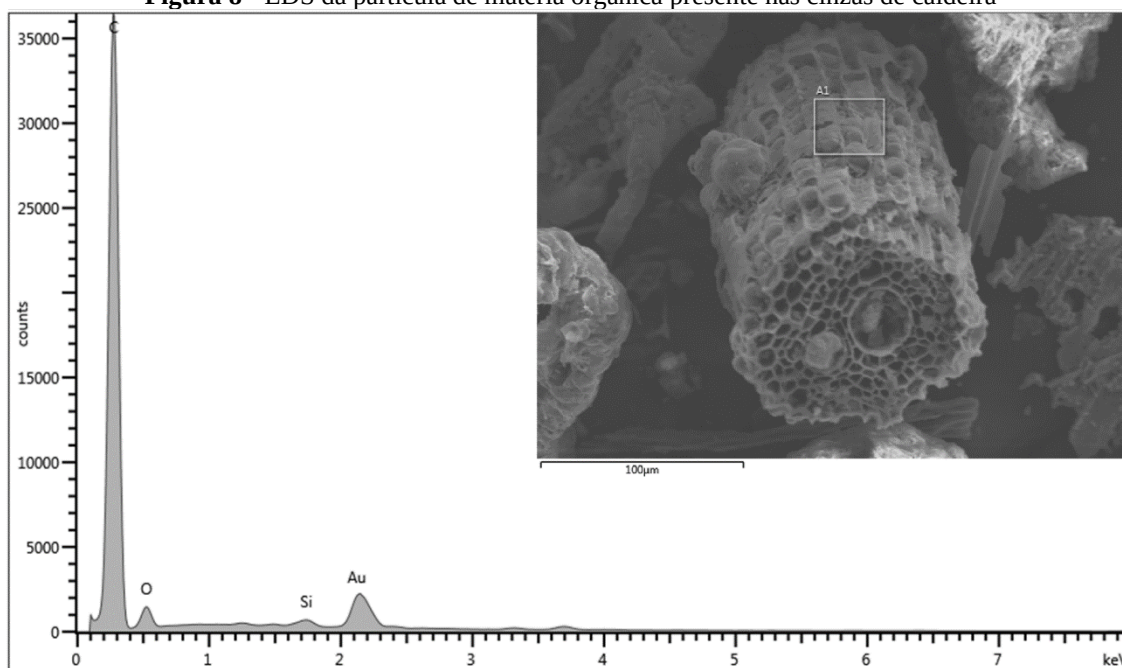
Fonte: autoria própria

Figura 7 - EDS das partículas de sílica presente nas cinzas de caldeira



Fonte: autoria própria

Figura 8 - EDS da partícula de matéria orgânica presente nas cinzas de caldeira



Fonte: autoria própria

5.2. Testes de adsorção para o Corante coriácide black

5.2.1. Curva de Calibração

A Figura 9 mostra as soluções preparadas em diferentes concentrações, variando da menos concentrada, de 0,005 g/L até a mais concentrada, de 0,05 g/L, para construção da curva de calibração.

Figura 9 - Soluções de coriácide black preparadas para construção da curva de calibração.



Fonte: autoria própria.

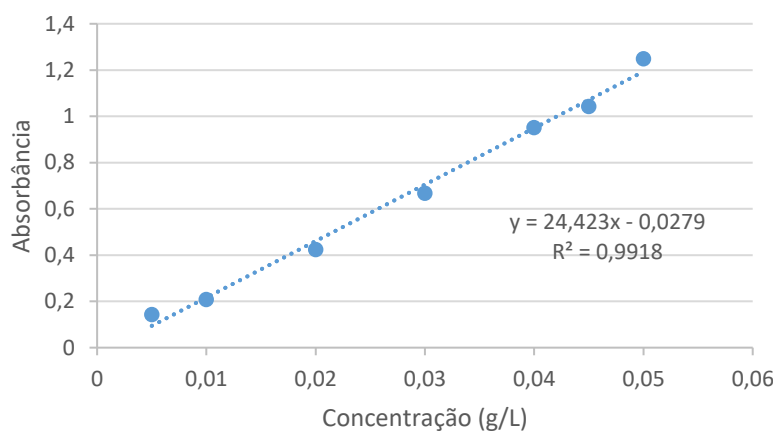
Os resultados das medidas de absorvância das soluções, usando o comprimento de onda de 598 nm, podem ser observadas na Tabela 3. Os dados foram usados para construir o gráfico da curva de analítica, apresentado na Figura 10, do qual obteve-se a equação da reta $y = 24,423x - 0,0279$ com um bom coeficiente de correlação, igual a $R^2=0,9918$, que pôde ser usada para determinação das concentrações das alíquotas coletadas durante os ensaios de adsorção.

Tabela 3 - Resultados para as medidas de absorvância para construção da curva de calibração do corante Coriacide Black

Curva de calibração - Coriacide Black	
Concentração (g/L)	Absorvância
0,005	0,144
0,01	0,208
0,02	0,425
0,03	0,688
0,04	0,952
0,05	1,249

Fonte: autoria própria

Figura 10 - Curva de calibração para o corante coriacide black.



Fonte: autoria própria.

5.2.2. Avaliação da adsorção nas cinzas de caldeira

- Solução natural e Cinzas sem tratamento

Os resultados dos testes de adsorção procedidos na solução de coriacide black em pH 5,0 e com as cinzas também originais, sem nenhum tratamento, estão apresentados na Tabela 4. Observa-se a diminuição da concentração do corante a cada 30 minutos de teste de adsorção. A partir destes dados foi possível plotar o gráfico mostrado na Figura 11 em

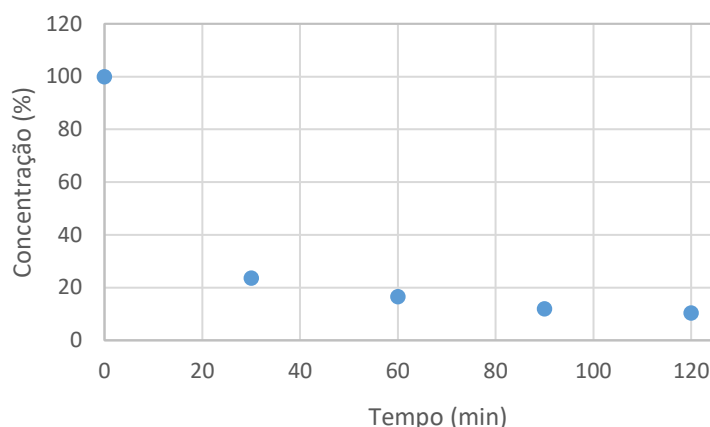
que se observa que a adsorção ocorre de forma exponencial, com uma taxa de adsorção de 76,36% do coriácide black nos 30 minutos iniciais. O processo de adsorção continuou mostrando eficiência até os 120 minutos de adsorção, chegando a uma redução total de 89,68 %.

Tabela 4 - Concentração do corante coriácide black de acordo com o tempo de adsorção em cinzas de caldeiras sem tratamento

Tempo (minutos)	Absorbância	Concentração (g/L)	Concentração (%)
0	0,871	0,0368	100
30	0,187	0,0087	23,64
60	0,121	0,0061	16,57
90	0,078	0,0044	11,96
120	0,064	0,0038	10,32

Fonte: autoria própria

Figura 11 - Concentração de coriácide black (g/L) em função do tempo em contato com as cinzas para processo de adsorção.



Fonte: autoria própria.

- Solução natural e Cinzas tratadas com hidróxido de sódio

Os valores da concentração da solução do corante a cada 30 minutos de contato com as cinzas tratadas com hidróxido de sódio estão apresentados na Tabela 5.

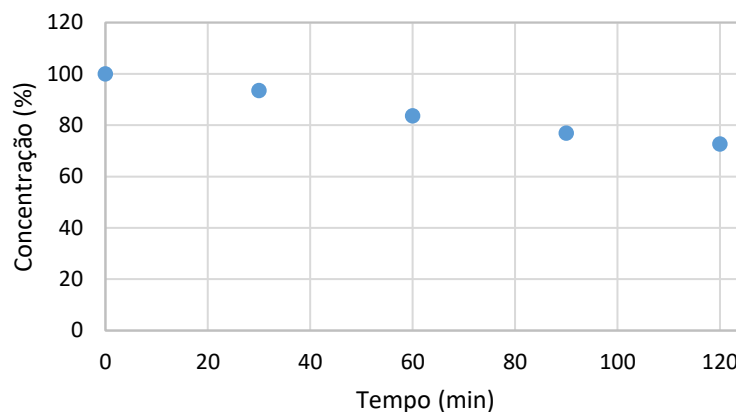
Tabela 5- Concentração do corante coriácide black de acordo com o tempo de adsorção em cinzas de caldeiras tratadas com hidróxido de sódio

Tempo (minutos)	Absorbância	Concentração (g/L)	Concentração (%)
0	0,871	0,0368	100
30	0,813	0,0344	93,56
60	0,724	0,0308	83,66
90	0,663	0,0282	76,87
120	0,625	0,0267	72,64

Fonte: autoria própria

A partir dos dados obtidos na Tabela 5 foi possível plotar o gráfico da Figura 12. Observa-se uma adsorção bem menor com eliminação de somente 27,36% do corante depois de 120min.

Figura 12 - Concentração de coriácide black (g/L) em função do tempo em contato com as cinzas previamente tratadas com NaOH para processo de adsorção.



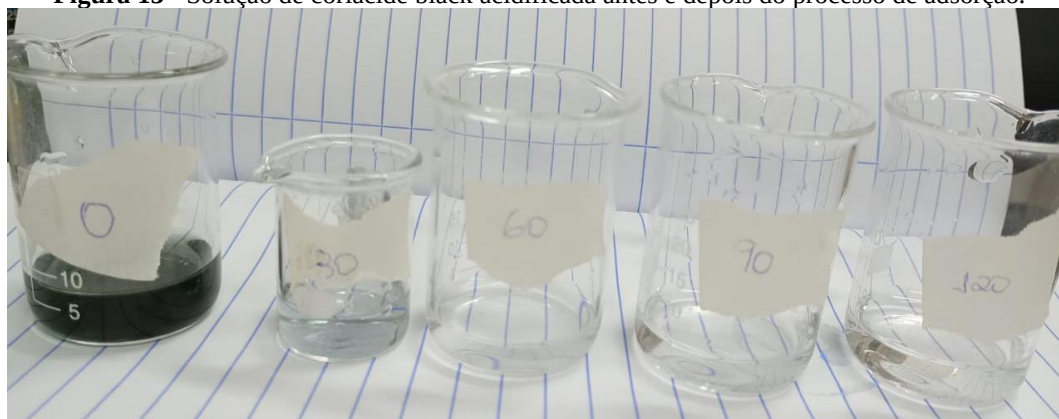
Fonte: autoria própria.

O tratamento das cinzas com hidróxido de sódio promove mudanças na superfície do adsorvente deixando-a carregada negativamente, o que faz com que esse corante aniônico seja adsorvido com menor eficiência (Salleh *et al.*, 2011).

- Solução acidificada e cinzas sem tratamento

Os resultados de adsorção para a solução acidificada, para pH entre 2 e 3 podem ser observados com visualização direta na Figura 13. Verifica-se que todo o corante foi retirado da solução nos 30 minutos iniciais, ou seja, todo o corante foi adsorvido nas cinzas, deixando a solução incolor, com absorbância medida igual a zero.

Figura 13 - Solução de coriácide black acidificada antes e depois do processo de adsorção.



Fonte: autoria própria.

Os resultados da adsorção dos corantes coriácide black em cinzas de caldeira mostraram-se bastante promissores para as cinzas in natura, sem tratamento com hidróxido de sódio, e para as soluções acidificadas em pH próximo de 2,0.

Dallago *et al* (2005) avaliaram a capacidade de adsorção dos corantes indigo carmine, vermelho drimarem, amarelo cibacrone e corante azul procion em resíduos de couro “wet blue”. Assim como nos testes realizados com o coriácide black, observou-se os melhores resultados de adsorção em pH ácido. A acidez do meio afeta o equilíbrio químico dos grupos iônicos que se apresentam na forma dissociada e forma molecular presentes tanto no adsorvente como no adsorvato, influenciando em suas interações de caráter eletrostático.

5.3. Testes de adsorção para o corante Reactive Yellow

5.3.1. Curva de calibração

As soluções do corante reactive Yellow preparadas em diferentes concentrações (de 0,1 a 0,01g/L) para a construção da curva de calibração podem ser observadas na Figura 14.

Figura 14 - Soluções de reactive yellow preparadas para realizar medida de absorvância.



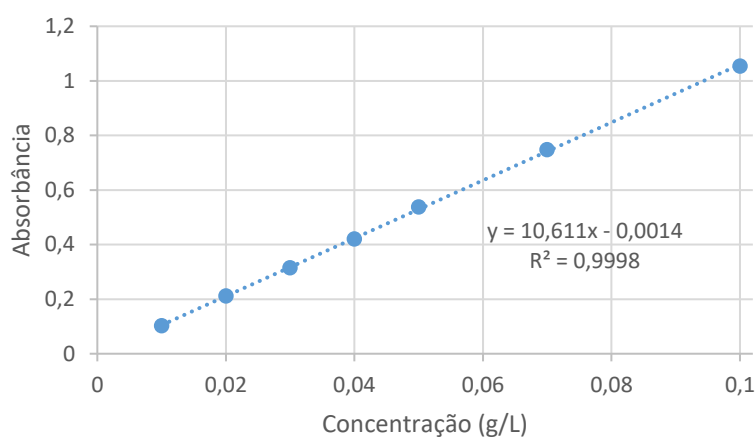
Fonte: autoria própria

Os resultados das medidas de absorvância no comprimento de onda de 410 nm para estas soluções estão apresentados na Tabela 6, com dados plotados no gráfico mostrado na Figura 15.

Tabela 6- Dados utilizados na construção da curva de calibração do corante Reactive Yellow.

Curva de calibração – Reactive Yellow	
Concentração (g/L)	absorbância
0,01	0,102
0,02	0,211
0,03	0,315
0,04	0,42
0,05	0,537
0,07	0,747
0,1	1,054

Fonte: autoria própria

Figura 15 - Curva de calibração para o corante reactive yellow.

Fonte: autoria própria.

A partir do gráfico obteve-se a equação da reta $y = 10,531x + 0,0019$, que expressa a absorbância em função da concentração da solução, com excelente coeficiente de determinação $R^2 = 0,9992$.

5.3.2. Avaliação da adsorção nas cinzas de caldeira

- Solução natural e cinzas sem tratamento

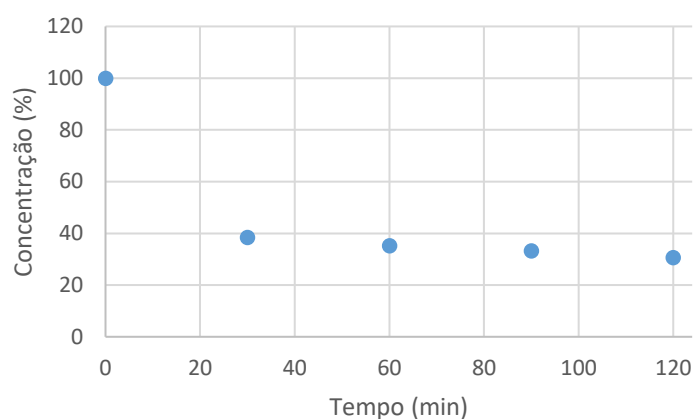
Os resultados dos testes de adsorção do corante Reactive Yellow em solução com pH próprio de 6,3 em cinzas sem tratamento prévio podem ser observados na Tabela 7.

A partir dos dados obtidos na Tabela 7 foi possível plotar o gráfico da Figura 16. Observa-se que a adsorção ocorre de forma exponencial e a maior taxa de adsorção do reactive yellow é observada nos 30 minutos iniciais com eliminação de 61,59% do corante da solução. Depois deste tempo o sistema parece alcançar um equilíbrio de adsorção, chegando a um total de 69,31 % em 120 minutos de adsorção.

Tabela 7- Concentração do corante reactive yellow com o tempo de adsorção

Tempo (minutos)	Absorbância	Concentração (g/L)	Concentração (%)
0	1,052	0,0997	100
30	0,442	0,0383	38,41
60	0,372	0,0351	35,20
90	0,352	0,0332	33,30
120	0,324	0,0306	30,69

Fonte: autoria própria

Figura 16 - Concentração de reactive yellow (g/L) em função do tempo em contato com as cinzas para processo de adsorção.

Fonte: autoria própria.

- Solução natural e cinzas tratadas com hidróxido de sódio

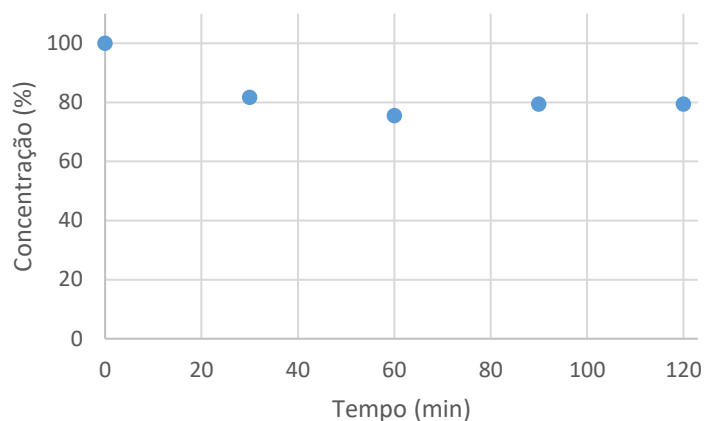
Os resultados para o teste de adsorção do corante reactive Yellow em solução com pH natural de 6,3 usando cinzas tratadas com hidróxido de sódio podem ser observados na Tabela 8 e gráfico da Figura 17. Verifica-se que os resultados seguem a mesma tendência observada para o corante coriácide black, em que o poder de adsorção da cinza tratada com base foi menor, com adsorção de apenas 20,57% depois de 120 min.

Tabela 8- Concentração do corante reactive yellow com o tempo de adsorção em cinzas tratadas com hidróxido de sódio

Tempo (minutos)	Absorbância	Concentração (g/L)	Concentração (%)
0	1,052	0,9971	100
30	0,860	0,0815	81,73
60	0,837	0,0793	75,53
90	0,836	0,0792	79,43
120	0,836	0,0792	79,43

Fonte: autoria própria

Figura 17 - Concentração de reactive yellow (g/L) em função do tempo em contato com as cinzas previamente tratadas com NaOH para processo de adsorção.



Fonte: autoria própria.

- Solução acidificada e cinzas sem tratamento

Ao realizar a acidificação da solução do corante Reactive Yellow até pH aproximadamente 2 e realizar os testes de adsorção com cinzas sem nenhum tratamento prévio os resultados foram visivelmente muito promissores, como observado na Figura 18. O corante presente na solução foi totalmente retirado nos primeiros 30 minutos iniciais, com valor de absorbância medido igual a 0.

De acordo com Salleh *et al.* (2011), a interface da solução aumenta quando em pH baixo, além disso, a superfície do adsorvente fica carregada positivamente, o que faz com que os corantes aniônicos sejam adsorvidos com maior eficiência, como é o caso do reactive yellow. Em contrapartida, quando se têm corantes catiônicos, em pH baixo a redução tende a ser menor, enquanto em pH elevado a adsorção tende a ser maior, decorrente das interações entre o adsorvente e a solução.

Figura 18 - Aspecto da solução do corante reactive yellow antes e após adsorção.



Fonte: autoria própria.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados de caracterização das cinzas indicam a presença de partículas de aproximadamente 10 μ m, que podem ser divididas de acordo com a composição em três grandes grupos: partículas silicáticas, óxidos metálicos e material orgânico (carbono não queimado). Sendo que 39,7% da composição das cinzas constituem-se partículas silicáticas, 35,35% são óxidos metálicos e 24,21% é carbono. Uma vez que atividade adsorvente das cinzas ocorre principalmente devido às partículas de carbono não queimado e partículas silicáticas, destaca-se que a quantidade destas partículas nas cinzas investigadas é muito alta, o que a caracteriza como um resíduo com alta aplicabilidade para adsorção, conforme os resultados apresentados.

A adsorção dos corantes coriácide black e reactive yellow se mostraram mais eficientes quando as soluções foram acidificadas para pH próximo a 2 em cinzas in natura. Isso pode ter ocorrido pelo fato de o sistema ácido aumentar cargas positivas na superfície das cinzas adsorvente e, portanto, melhorado a afinidade pelos corantes de cadeia carbônica longa e grupos aniônicos. No entanto, os valores para as soluções com pH característicos do corante também são muito promissores nas cinzas in natura. Observou-se também que o tratamento prévio das cinzas com a base reduziu a eficiência da adsorção, uma vez que na superfície foi gerada cargas negativas, que por sua vez reduz a afinidade pelos corantes aniônicos.

Visando continuar as pesquisas a respeito das cinzas de caldeira é possível fazer o estudo do ponto isoelétrico do adsorvente, tal análise permite avaliar em quais os pH mais eficientes na adsorção de corantes aniônicos e quais os mais eficientes para catiônicos. Além disso, é possível realizar os testes em coluna de leito fixo a fim de fazer um estudo para a viabilização da aplicabilidade, em conjunto pode ser elaborado as isotermas de Freundlich e Langmuir a fim de compreender melhor como ocorre o equilíbrio termodinâmico das adsorções e de que forma os corantes são adsorvidos pelas cinzas.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS QUÍMICOS E TÉCNICOS DA INDÚSTRIA DO COURO (ABQTIC). **Guia Brasileiro do Couro** - Brazilian Leather Guide. n. 27. Estância Velha, 2020.

BACCAR, R. *et al.* Decolorization of a tannery dye: From fungal screening to bioreactor application. **Biochemical Engineering Journal**, v. 56, n. 3, p. 184–189, out. 2011.

BACCAR, R. *et al.* Descoloração de um corante de curtume: da triagem de fungos à aplicação em biorreator. **Revista de engenharia bioquímica**, v. 56, n. 3, pág. 184-189, 2011.

BACKES, H. S. *et al.* Valorização de cinzas de fundo de caldeira através da produção de alcalinizante: uma proposta de economia circular. **Research, Society and Development**. v. 11, n. 9. 2022. DOI: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v11i9.31312>

BAFANA, A.; DEVI, S. S.; CHAKRABARTI, T. Corantes azo: passado, presente e futuro. **Avaliações Ambientais**, v. 19, n. NA, pág. 350-371, 2011.

BELTRAN L. B. *et al.* Processo de bioadsorção de corante utilizando casca de tangerina (citrus reticulata) / dye bioadsorption process using tangerine shell (citrus reticulata). **Braz. J. of Develop.**, Curitiba, v. 6, n. 6, p.41760-41771, jun. 2020

BHARAGAVA, R. N.; MISHRA, S. Potencial de redução do cromo hexavalente de *Cellulosimicrobium* sp. isolados de estações de tratamento de efluentes comuns de indústrias de curtumes. **Ecotoxicologia e Segurança Ambiental**, v. 147, p. 102-109, 2018.

BRASIL. Resolução Conama n.º 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n.º 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente –

CONAMA. Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, DF, 16 maio 2011. Seção 2, n. 92, p. 89. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/Comama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: dez. 2023.

BRITES-ALVES, A. M.; DE PINHO, M. Ultrafiltration for colour removal of tannery dyeing wastewaters. **Desalination**, v. 130, n. 2, p. 147–154, nov. 2000.

CABRERA, M. *et al.* Characterisation and Technical Feasibility of Using Biomass Bottom Ash for Civil Infrastructures. **Construction and Building Materials**, v. 58, p. 234-244, 2014..

CACURO, T. A.; WALDMAN, W. R. Cinzas da Queima de Biomassa: Aplicações e Potencialidades. **Rev. Virtual Química**, v. 7, n.6, 2154-2165, 2015.

CALANDRO, M. L.; CAMPOS, S. H.. APL Calçadista Sinos-Paranhana: o segmento de calçados de alto valor agregado. **RM da MACADAR, BM de; COSTA (Ed.), Aglomerações e Arranjos Produtivos Locais no Rio Grande do Sul**, p. 444-486, 2016.

CHAKRABORTY, S; CHOWDHURY, S; DAS SAHA, P. Adsorption of Crystal of Violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk. **Carbohydrate Polymers**, v.86, n. 4, p. 1533-1541, 2011

CHRISTIE, R. M. Colour chemistry. 1. ed. **Cambridge: The Royal Society of Chemistry**. p. 24–27, 2001. Coriade Black. Mobalse Chemical, 2013. Disponível em: <https://www.molbase.com/moldata/2853765.html#>. Acesso em 23/05/2023.

CICB. Evolução do emprego na indústria de curtimento e outras preparações de couros até fevereiro de 2023, 2023. Disponível em <<https://www.cicb.org.br/cicb/noticias/evolucao-do-emprego-na-industria-de-curtimentos-e-outras-preparacoes-de-couros-ate-fevereiro-de-2023>>. Acesso em 06/05/2023

CIÇEK, F. *et al.* A. Low cost removal of reactive dyes using wheat bran, **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, p. 408-416, 2007.

COSTA, A.P.J.; SILVA, A.L.; MARTINS, R.S. Um estudo sobre estações de tratamento de efluentes industriais e sanitários da empresa Dori Alimentos LTDA. **Revista de Graduação UNIVEM**, Marília, v. 1, p. 6-22, 2009.

COVINGTON, A. D. Tanning chemistry: the science of leather. **Royal Society of Chemistry**, 2009.

DALLAGO, R. M; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**. v. 28, n. 3, 433-437, 2005.

DIORIO, L. A. *et al.* Development of a bioreactor system for the decolorization of dyes by *Coriolus versicolor* f. antarcticus. **Chemosphere**, v. 72, n. 2, p. 150–156, 2008.

ESPLUGAS, S.; GIMÉNEZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCAL, E.; RODRIGUEZ, M. (2002) Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. **Wat. Res.** 36, 1034-1042 <https://doi.org/10.2298/JSC100603039H>

FERREIRA, I. F.; COSTA, V. H. C. DA; SANTOS, J. B. DOS; ASSIS, G. C. DE. Remoção do corante azul de metileno por adsorção em bagaço de coco (cocos nucifera l.). **Caderno De Graduação - Ciências Exatas E Tecnológicas**. v. 5 n. 2, p. 39, 2019.

FOUST, A. S.; JANICKIS, V. O diânion selenotritonato: estrutura cristalina e molecular de K₂SeS₂O₆. **Química Inorgânica** , v. 19, n. 4, pág. 1063-1064, 1980.

FOUST, D. F.; RAUSCH, M. D.; SAMUEL, E. Estudos de fotodegradação de Di-η⁵-Ciclopentadienildimetilvanádio, Di-η⁵-Ciclopentadienilmetilvanádio, Di-η⁵-Ciclopentadienildimetilnióbio e alguns análogos deuterados. **Journal of Organometallic Chemistry** , v. 193, n. 2, pág. 209-217, 1980.

FUCK, W.; GUTTERRES, M. Produtos químicos perigosos e de uso restrito no couro. **Tecnicouro**, v. 25, p. 108–120, 2008.

GUSTAVSON, K H. **The Chemistry and reactivity of collagen**. New York: Aca. Denie Press Inc, 1992.

GUTTERRES, M. Desenvolvimento Sustentável em Curtumes. **Tecnicouro**, v. 25, n. 9, p. 108–120, 2004.

GUTTERRES, M. *et al.* Reduction of water demand and treatment cost in tanneries through reuse technique. **The Journal of the American Chemists Association**, v. 103, n. 4, p. 138–143, 2008.

HEIDERMAN, E. **Fundamentals of leather manufacture**. Eduard Roether KG, 1993.

HUNGER, K. **Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications**. Freiburg: Wiley, 2003. p. 1–12

HWANG, J. Y.; SUN, X.; LI, Z. Unburned Carbon from Fly Ash for Mercury Adsorption: Separation and Characterization of Unburned Carbon. **Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering** v. 1, p.39, 2002.

k, T. N. M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. **Química Nova**, v. 32, p. 2423–2428, 2009.

KANTH, S. *et al.* Studies on the influence of bacterial collagenase in leather dyeing. **Dyes and Pigments**, v. 76, n. 2, p. 338–347, 2008.

KUTTNER, C. *et al.*, Direct Thiol–Ene Photocoating of Polyorganosiloxane Microparticles, **Langmuir**, v.29, n.52, p.16119–16126, 2013.

LAI, C.H., LO, S.L., CHIANG, H.L. Adsorption/desorption properties of copper ions on the surface of iron-coated sand using BET and EDAX analyses. **Chemosphere**, v. 41, p. 1249–1255, 2000.

LUNARDI, L. M. **Remoção de corantes têxteis por adsorção com pó de serragem de *pinus sp.*** Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Engenharia Civil) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2014.

MARTINHO, J. M. G. Espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível. **Boletim da Sociedade Portuguesa de Química**, [S. l.], v. 52, n. 3, p. 44–46, 1994.

MEZZARI, I. A. *et al.* **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. Dissertação de mestrado, Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2002.

MOREIRA, R. F. P. M; MADEIRA, V. S.; JOSÉ, H. J. **Compósito granular para a remoção de contaminantes em águas e processos para produção dos mesmos**, Patente PI0405916-6, INPI, 2004b.

MOREIRA, R.F.P.M; MADEIRA, V.S.; JOSÉ, H.J.; HUMERES, E. Removal of iron from water using adsorbent carbon. **Separation Science and Technology**, v. 39 n.1, p. 267–281, 2004a.

NIKOLAIDIS, N.P., DOBBS, G.M., LACKOVIC, J.A. Arsenic removal by zerovalent iron: field, laboratory and modeling studies. **Water Research**. v. 37, p. 1417–1425, 2003.

PAPROCKI, A. *et al.* Ozonation of Azo Dye Acid Black 1 under the Suppression Effect by Chloride Ion. **Journal Brazilian Chemical Society**, 21, No. 3, 452-460, 2010.

PICCIN, J. S. **Resíduo sólido da indústria coureira como adsorventes alternativos de corantes**. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2013.

PÜNTENER, A. L. D., FREEMAN, H. S.; PETERS, A. T. Colorants for Non- Textile Applications. **Elsevier Science**, p. 478–484, 2000.

RAJAGOPAL, C.; KAPAOR, J.C. Development of adsorptive removal process for treatment of explosives contaminated wastewater using activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 87, p. 73-98, 2001

Reactive Yellow 4. Chemical Book, 2022. Disponível em: https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB1874851.htm. Acesso em 23/05/2023.

RODRÍGUEZ-COUTO, S. Degradation of Azo Dyes by White-Rot Fungi. In: SINGH, S. N. (Ed.). **Microbial Degradation of Synthetic Dyes in Wastewaters SE - 14. Environmental Science and Engineering**. Springer International Publishing, p. 315–331, 2015.

RODRÍGUEZ-COUTO, S.; ROSALES, E.; SANROMÁN, M. A. Decolourization of synthetic dyes by *Trametes hirsuta* in expanded-bed reactors. **Chemosphere**, v. 62, n. 9, p. 1558–1563, 2006.

SALLEH M. A. M. *et al.* Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, n.1-3, p.1-13, 10/3/2011.

SANKAR, M. *et al.* Remoção de corantes diazo e trifenilmetano de soluções aquosas por processo de adsorção. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology**, v. 74, n. 4, pág. 337-344, 1999.

SANTOS, P. V. S., & DE ARAÚJO, M. A. A metodologia de Produção Mais Limpa (P+L): um estudo de caso em uma indústria de Curtume. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, v.9 n.1, 524-547, 2020.

SCARAFFUNI, L. La vigilancia del escenario teatral independiente: el caso de" El Galpón". **Revista Ensamblés primavera**, v. 2, n. 3, p. 120-123, 2015.

SIVARAM, N.M.; BARIK, D. Energy from Toxic Organic Waste for Heat and Power Generation. **Woodhead Publishing** 2019..

TASKIN, M.; ERDAL, S. Reactive dye bioaccumulation by fungus *Aspergillus niger* isolated from the effluent of sugar fabric-contaminated soil. **Toxicology and industrial health**, v. 26, n. 4, p. 239– 247, 2010.

TEIXEIRA, S. R.; DE SOUZA, A. E.; SANTOS, G. T.A.; PEÑA, A. F. V.; MIGUEL, A. G. Sugarcane bagasse ash as a potential quartz replacement in red ceramic. **Journal of the American Ceramic Society**, v.91, p.1883, 2008

VASQUES, A. R.; *et al.* Adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 16, p. 245-252, 2011,

WEGNER, B.; BASF, A. G. Alquilfenol Etoxilado—um problema europeu. **Revista do Couro**, v. 170, p. 64-69, 2004.

XU, Y., AXE, L. Synthesis and characterization of iron-oxide coated silica and its effect on metal adsorption, **Journal of Colloid and Interface Science**, v.282, p.11-19, 2005

ZANONI, M. B., V.; YAMANAKA, H. **Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. Editora: Cultura Academica. v.1, São Paulo, 2016.

ZEN, S. **Etude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'Est-Algérien. Application à l'adsorption des colorants de tannerie**. L'université 8 Mai 1945. Tese de Doutorado. 2015