UNIVERSIDADE SANTA CECÍLIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SUSTENTABILIDADE
DE ECOSSISTEMAS COSTEIROS E MARINHOS
MESTRADO EM ECOLOGIA

ANTONIO IRIS MAZZA

ADSORÇÃO DE CORANTES CATIÔNICOS EM SOLUÇÃO AQUOSA UTILIZANDO RESÍDUO DE BAGAÇO DE CANA – RBC

Santos/SP
Novembro/2012
ANTONIO IRIS MAZZA

ADSORÇÃO DE CORANTES CATIÔNICOS EM SOLUÇÃO AQUOSA UTILIZANDO RESÍDUO DE BAGAÇO DE CANA – RBC

Dissertação apresentada à Universidade Santa Cecília como parte dos requisitos para obtenção de título de mestre no Programa de Pós-Graduação em Ecossistemas Costeiros e Marinhos, sob orientação do Prof. Dr. Silvio José Valadão Vicente e do Prof. Dr. Rodrigo Brasil Choueri.

Santos/SP

Novembro/2012

Autorizo a reprodução parcial ou total deste trabalho, por qualquer que seja o processo, exclusivamente para fins acadêmicos e científicos.

_____

Antonio Iris Mazza

Santos 29 de Novembro de 2012

Mazza, Antonio Iris
Adsorção de corantes catiônicos em solução aquosa utilizando resíduo de bagaço de cana – RBC / Antonio Iris Mazza. –- 2012.
71 f.

Orientador: Silvio José Valadão Vicente.
Coorientador: Rodrigo Brasil Choueri.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Santa Cecília, Programa de Pós-Graduação em Ecologia, Santos, SP, 2012.

1. Cana de açúcar. 2. Adsorção. 3. Corantes. 4. Resíduos. 5. Efluente têxtil. I. Vicente, Silvio José Valadão, orient. II. Choueri, Rodrigo Brasil, coorient. III. Título.

Elaborada pelo SIBi – Sistema Integrado de Bibliotecas – UNISANTA

ANTONIO IRIS MAZZA

ADOSRÇÃO DE CORANTES CATIÔNICOS EM SOLUÇÃO AQUOSA UTILIZANDO RESÍDUO DE BAGAÇO DE CANA - RBC

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação para obtenção do título de Mestre em Ecologia à Universidade Santa Cecília.

Data da aprovação: 29 /12/2012

Banca Examinadora

_____

Prof. Dr. Silvio José Valadão Vicente
Orientador

_____

Prof. Dr. Rodrigo Brasil Choueri
Co-orientador

_____

Profa. Dra. Luciana Lopes Guimarães

_____

Prof. Dr. Amaury Rezende Carvalho

Dedico este trabalho a minha esposa Vania que me deu o apoio necessário para realizar mais esta fase de minha vida, a minha filha Giovana pela compreensão e ajuda e a minha mãe Francisca por ter me dado a vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por iluminar meu caminho, me fazendo um indivíduo afortunado e feliz com minha família e amigos;

A minha família pelo apoio e ajuda principalmente a minha esposa que, com paciência, sempre permaneceu ao meu lado, não me deixando esmorecer nos momentos mais difíceis;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Silvio Vicente, ao meu co-orientador Prof. Dr. Rodrigo Chouri, aos Engenheiros Renan e Edgard, que me ajudaram tanto para concretização deste trabalho, tornando-se meus amigos;

Aos professores Dr. Walter Barella, Dr. Camilo Pereira, Dr. Aldo Ramos Santos, MSc. Matheus Marcos Rotundo, Dr. Fábio Giordano, Dra. Mara Magenta, e todos os que compartilharam seus conhecimentos, pelas dicas e incentivo;

Ao Sr. José Pilon, conselheiro da ÚNICA e diretor da Usina J. Pilon, ao Gerente de produção da Usina, Sr. Bicudo, e ao grande amigo Dr. Edson Pato, que me deram acesso à Usina J. Pilon, e material RBC com dados relevantes para este estudo;

Aos funcionários do laboratório de Química, dentre eles, Eng[a]. Kátia, técnicos Luiz e Michel e estagiários que colaboraram com o bom andamento do estudo;

Aos componentes do laboratório de ecotoxicologia que tanto me ajudaram nos testes de ecotoxicidade;

Aos amigos Silmara, Fabrício, Mariana, Marina, Vinicius, Fernanda, Zélia, Sr. Antonio (apaixonado pela microscopia) e, em especial, ao José dos Ramos pela amizade sincera, compartilhando seus conhecimentos em prol do nosso grupo, e ainda a Erika pela ajuda junto a minha pesquisa;

À Dra. Geni Sampaio da Faculdade de Saúde Pública da USP, pela preciosa colaboração na obtenção das curvas de absorção dos corantes;

Ao Sr. Daniel, Paloma e aos funcionários da SABESP/Santos - Estação Jesus Neto, pelo auxílio na coleta de materiais e na continuidade do trabalho;

Às empresas Corantes Cambui Ltda, CCI S/A, Lega Comercial Ltda. e Quimisa S/A, pelo fornecimento dos corantes para os testes;

E, principalmente, àqueles que fizeram críticas e que deixaram ser levados por motivos fúteis ao tentar atrapalhar o trabalho alheio, que me fizeram mais forte e determinado em minhas atitudes.

A vida de um homem é feita por momentos que se sucedem aleatoriamente. Esta ordem é determinada por sua perseverança em encontrar o momento seguinte, sem nunca desistir, procurando compartilhar o conhecimento aprendido em momentos passados e sabendo sempre que alguém o acompanha. Nunca estará sozinho pois na vida não existe eu, o que existe é nós e Deus, que nos realiza e nos eleva à sabedoria.

Mazza, 2012

RESUMO

Introdução: A visão atual para a sobrevivência na Terra indica a necessidade da racionalização no uso dos recursos naturais, a redução das contaminações por descartes de poluentes, a recuperação da atmosfera e das biotas. O consenso estabelecido é que esta missão só poderá ser cumprida através da utilização de processos mais limpos, de tecnologias mais desenvolvidas e do reaproveitamento dos resíduos eventualmente gerados. Este estudo visou à utilização do resíduo de bagaço de cana (RBC) para a redução da concentração de corantes em efluentes aquosos. **Objetivos:** a) Avaliar a capacidade de adsorção do RBC em relação aos corantes vermelho neutro, alaranjado crisoidina e azul de metileno; b) Estudar o efeito das variáveis velocidade de agitação, tempo de contato e concentração de material adsorvente na eficiência do processo; c) Calcular as isotermas e as constantes de adsorção, adotando a classe de melhor adequação para o estudo matemático do processo; d) Comparar o desempenho do RBC ao carvão ativado (adsorvente tradicional) utilizando os corantes já citados. **Métodos:** Para a realização dos objetivos descritos, foram desenvolvidos métodos para a homogeneização do RBC, eliminação deste adsorvente após a etapa de retirada dos corantes e quantificação da eficiência do processo através de espectroscopia visível, foram adotados os intervalos tempo de contato entre 5 e 60 minutos, quantidade de RBC entre 0,5 e 5,0 g/L e velocidade de agitação entre 40 e 160 rpm. **Resultados:** Após a otimização dos parâmetros experimentais (tempo de adsorção 20 minutos, concentração do adsorvente 2,0 g/L e velocidade de agitação 100 rpm), foram obtidas as eficiências de adsorção iguais a 75,49 % para o vermelho neutro, 75,24 % para o alaranjado crisoidina e 80,3 % para o azul de metileno. **Conclusões:** após os testes efetuados, foi possível concluir que o RBC apresentou resultados promissores para corantes catiônicos em meio aquoso, podendo ser uma alternativa viável sob os pontos de vista técnicos e econômicos para a redução destes poluentes.

Palavras-chave: Cana de açúcar, adsorção, corantes, resíduos, efluente têxtil.

ABSTRACT

Introduction: The current vision for the survival of Earth indicates the necessity of rationalization of the use of natural resources, the reduction of contaminations through discharge of pollutants and the recovery of biota. The common sense already established is that this mission only will be accomplished through the use of cleaner processes, more developed technologies and the reuse of residues eventually generated. This study aimed to evaluate the use of sugar cane residue (RBC) to reduce the concentration of dyes in aqueous effluents. **Objectives:** a) Evaluate the adsorption capacity of RBC in relation to the dyes neutral red, orange crysoidine and methylene blue; b) Study the effects of the variables speed of agitation, time of contact and concentration of adsorbent on the efficiency of adsorption; c) Calculate the isotherms and adsorption constants, adopting the class better suited for the study of the mathematical process; d) Compare the performance of RBC to active carbon using already cited dyes. **Methods:** To fulfill the mentioned objectives, methods for the homogenization of RBC, elimination of this adsorbent after the adsorption step and quantification of the efficiency of the process were developed, the intervals contact time between 5 and 60 minutes, RBC concentration between 0.5 and 5.0 g/L and agitation speed between 40 and 160 rpm were adopted. **Results:** After the optimization of process (time of adsorption 20 minutes, concentration of adsorbent 2.0 g/L and agitation speed 100 rpm), efficiencies equals to 75.49 % for neutral red, 75.24 % for orange crysoidine and 80.3 % for methylene blue were achieved. **Conclusions:** After the tests, it was possible to conclude that RBC showed promising results for cationic dyes in aqueous media, could being considered an alternative under technical and economical point of view for the reduction of these pollutants.

Key words: Sugar cane, adsorption, dyes, residues, textile effluent.

ÍNDICE

1 INTRODUÇÃO **14**

2 REVISÃO DA LITERATURA **16**

2.1 Cor **16**

2.2 Corantes e pigmentos na história **17**

2.3 Corantes **18**

2.4 Pigmentos **22**

2.5 O segmento no Brasil **23**

2.6 Impactos ambientais relacionados à corantes e pigmentos **24**

2.7 Toxidade dos corantes e pigmentos **25**

2.8 O fenômeno de adsorção **27**

2.9 Área específica **32**

2.10 Produção e propriedades do carvão ativado **32**

2.11 Resíduo de bagaço de cana **34**

3 OBJETIVOS **39**

3.1 Objetivo geral **39**

3.2 Objetivos específicos **39**

4 MATERIAIS E MÉTODOS **40**

4.1 Resíduo de bagaço de cana **40**

4.2 Área específica **41**

4.3 Umidade **41**

4.4 Resíduo mineral fixo **41**

4.5 Origem, preparação e toxicidade dos corantes **42**

4.6 Elaboração das curvas padrão **45**

4.7 Ensaios de adsorção dos corantes no RBC **45**

4.8 Quantificação por espectrofotometria visível **46**

4.9 Construção de isotermas **46**

4.10 Teste comparativo com carvão ativado granulado **46**

4.11 Testes toxicológicos **47**
4.12 Tratamento estatístico **47**
4.13 Fluxograma experimental **47**

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES **49**
5.1 Testes preliminares **49**
5.2 Análise físico-químicas do RBC **48**
5.3 Determinação do comprimento de absorção máxima ($\lambda_{máx}$) **50**
5.4 Obtenção das curvas padrão **50**
5.5. Vermelho neutro **52**
5.6 Alaranjado crisoidina **54**
5.7 Azul de metileno **56**
5.8 Testes comparativos com carvão ativado granulado **58**
5.9 Testes de toxicidade **59**
5.10 Construção das isotermas de adsorção **60**

6 CONCLUSÕES **63**

7 REFERÊNCIAS **63**

LISTA DE FIGURAS

Fig.01	**Espectro visível representando a seqüência das cores conforme seus comprimentos de onda.**	**16**
Fig.02	**Estrutura química do corante Mauve desenvolvido por William H. Perkin em 1856.**	**17**
Fig.03	**Diferentes corantes alimentares dissolvendo-se em água.**	**21**
Fig.04	**Formatos típicos das isotermas sendo H = alta afinidade, C = linear, L = Langmouir e S = sigmoidal ou esférica**	**31**
Fig.05	**Fotografia do carvão ativado com aumento de 50x.**	**34**
Fig.06	**Caracterização e partes da planta de cana-de-açúcar.**	**35**
Fig.07	**Fotografia do RBC utilizado nos testes de adsorção (aumento de 50x).**	**40**
Fig.08	**Soluções contendo 10 mg/L dos corantes vermelho neutro (1), alaranjado crisoidina (2) e azul de metileno (3).**	**42**
Fig.09	**Fórmula estrutural do vermelho neutro.**	**43**
Fig.10	**Fórmula estrutural do alaranjado crisoidina.**	**43**
Fig.11	**Fórmula estrutural do azul de metileno.**	**44**
Fig.12	**Fluxograma para a realização das etapas experimentais do projeto.**	**48**
Fig.13	**Determinação do comprimento de onda de absorção máxima ($\lambda_{máx}$) para os corantes vermelho neutro, alaranjado crisoidina e azul de metileno.**	**50**
Fig.14	**Curva-padrão para o vermelho neutro (n = 3).**	**51**
Fig.15	**Curva-padrão para o alaranjado crisoidina (n = 3).**	**51**
Fig.16	**Curva-padrão para o azul de metileno (n=3).**	**51**
Fig.17	**Eficiência de adsorção (%) versus tempo de contato (min) para o vermelho neutro (n = 3), mantendo-se constantes os parâmetros velocidade de agitação (100 rpm) e concentração de RBC (2,0 g/L).**	**52**
Fig.18	**Eficiência de adsorção (%) versus concentração de RBC (g/L) para o vermelho neutro (n = 3), mantendo-se constantes os parâmetros tempo de contato (20 min) e velocidade de agitação (100 rpm).**	**53**
Fig.19	**Eficiência de adsorção (%) versus velocidade de agitação (rpm) para o vermelho neutro (n = 3), fixando-se as variáveis tempo de contato (20 min) e concentração de RBC (2,0 g/L).**	**54**

Fig.20 **Eficiência de adsorção (%) versus tempo de contato (min) para o alaranjado crisoidina (n = 3), mantendo-se constantes os parâmetros velocidade de agitação (100 rpm) e concentração de RBC (2,0 g/L).** **54**

Fig.21 **Eficiência de adsorção (%) versus concentração de RBC (g/L) para o alaranjado crisoidina (n = 3), fixando-se as variáveis tempo de contato (20 min) e velocidade de agitação (100 rpm).** **55**

Fig.22 **Eficiência de adsorção (%) versus velocidade de agitação (rpm) para o alaranjado crisoidina (n = 3), com tempo de contato (20 min) e concentração de RBC (2,0 g/L) fixos.** **56**

Fig.23 **Eficiência de adsorção (%) versus tempo de contato (min) para o azul de metileno (n = 3), mantendo-se constantes os parâmetros velocidade de agitação (100 rpm) e a concentração de RBC (2,0 g/L).** **56**

Fig.24 **Eficiência de adsorção (%) versus concentração de RBC (g/L) para o azul de metileno (n = 3), fixando-se as variáveis tempo de contato (20 min) e velocidade de agitação (100 rpm).** **57**

Fig.25 **Eficiência de adsorção (%) versus velocidade de agitação (rpm) para o azul de metileno (n = 3), com tempo de contato (20 min) e concentração de RBC (2,0 g/L) fixos.** **58**

Fig.26 **Comparação da toxicidade de amostras de água tratada com RBC em diferentes concentrações.** **59**

Fig.27 **Comparação da toxicidade de amostras de água bruta (sem tratamento) e tratada (após a adsorção em RBC) em diferentes concentrações.** **60**

Fig.28 **Isoterma do tipo sigmóide (ou esférica), característica de porosidade heterogênea e com adsorção cooperativa para o corante vermelho neutro (n = 3).** **61**

Fig.29 **Isoterma do tipo sigmóide (ou esférica), característica de porosidade heterogênea e com adsorção cooperativa para o corante alaranjado crisoidina (n = 3).** **62**

Fig.30 **Isoterma do tipo sigmóide (ou esférica), característica de porosidade heterogênea e com adsorção cooperativa para o corante azul de metileno (n = 3).** **62**

LISTA DE QUADROS

Q.01	**Alguns produtores de corantes/pigmentos e seus produtos.**	**23**
Q.02	**Eficiência de remoção de cor em tratamentos de águas residuárias têxteis industriais.**	**25**
Q.03	**Resultados da caracterização físico-química do RBC.**	**49**
Q.04	**Comparação da eficiência de adsorção entre RBC e CAG (n=3).**	**59**

LISTA DE ABREVIATURAS

RBC	**Resíduo de bagaço de cana**
A.C.	**Antes de Cristo**
ABIQUIM	**Associação Brasileira das Indústrias Químicas**
DBO	**Demanda biológica de oxigênio**
CA	**Carvão ativado**
CTC	**Centro Tecnológico da Cana**
GW	**Gigawatt**
ÚNICA	**União das Indústrias de Cana de Açúcar**
CAS	**Chemical Abstracts Service - American Chemical Society**
UA	**Unidade de absorbância**
λ máx	**Absorbância máxima**
nm	**Nanômetro**
mm	**Milímetro**
mg	**Miligrama**
L	**Litro**
mg/L	**Miligrama por litro**
rpm	**Rotações por minuto**
pH	**Potencial hidrogeniônico**
EMBRAPA	**Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuária**

1. INTRODUÇÃO

As cores sempre exerceram fascínio sobre a humanidade e seu uso, por toda a história, tem sido associada a fatores como sucesso, beleza, perigo, satisfação e harmonia, dentre outros. Os pigmentos e corantes formam, atualmente, um universo de aproximadamente oito mil compostos diferentes, naturais ou sintéticos, utilizados em produtos de consumo como nos segmentos alimentício e têxtil (Mishra & Tripaty, 1993). Nos processos de produção e utilização dos corantes e pigmentos, são utilizadas grandes quantidades de água, gerando efluentes que geralmente apresentam impacto ao meio ambiente. Esta contaminação ambiental têm se tornado um problema cada vez mais crítico e frequente na sociedade, prejudicando os ecossistemas e os recursos hídricos (Correia *et al.*, 1994). Esta crescente preocupação vem incentivando a pesquisa e o desenvolvimento de tecnologias cada vez mais eficientes e de baixo custo, no que se refere ao controle e prevenção da poluição (Kolpin *et al*., 2002). O uso racional da água nos processos produtivos tem sido motivo de atenção das indústrias, principalmente naquelas com uso intensivo, evidenciando que a preocupação com o ambiente é uma questão de sobrevivência em um mercado cada vez mais competitivo (Lambrecht, 2007).

Dentre as indústrias que geram efluentes com alta carga poluidora, destacam-se as indústrias têxteis e lavanderias industriais (Machado, 2003), que totalizam cerca de mil e duzentas unidades instaladas em todo o país segundo a ABIT (2012). A presença de cor no efluente está associada ao tipo de corante utilizado, oriundo das etapas de tingimento e lavagem dos fios. As tonalidades e tipos de tecidos variam de acordo com a moda nas diferentes estações do ano, agravando o problema de remoção dos mesmos, uma vez que cada corante possui um tipo de estrutura química e concentrações de aplicação distintas (Royer *et al*., 2008). Os problemas ambientais oriundos destes efluentes tornam-se ainda mais graves quando se observa a liberação de corantes não fixados ou não degradados nos processos convencionais de tratamento, o que representa elevado potencial de impacto ambiental relacionado à toxicidade e à interferência em processos fotossintizadores nos corpos de água (Zamora *et al*., 2002). Muitos desses corantes permanecem no ambiente de forma inalterada, causando maior dificuldade no tratamento destes efluentes (Kunz *et al*., 2002).

Este estudo apresenta uma alternativa para o tratamento de efluentes contaminados com corantes utilizando o fenômeno da adsorção dos mesmos em resíduo até então sem uso prático gerado pela queima do bagaço e palha da cana nas usinas de açúcar e álcool. Foram testados três corantes, obtendo-se resultados próximos aos carvões tradicionais. Neste estudo foram

avaliadas as variáveis velocidade de agitação, tempo de contato e razão adsorvente/contaminante, identificando-se a melhor condição operacional em sistema por batelada.

A maioria dos trabalhos já publicados sobre adsorção em carvões e cinzas utilizou materiais ativados conforme diversos procedimentos, o que aumenta os custos dos mesmos devido à dificuldade de sua obtenção, restringindo o uso principalmente nos países em desenvolvimento. Desta forma, é necessária a busca por materiais de baixo custo (Soares, 1998), sendo que o material utilizado neste estudo não necessitou qualquer processo de ativação, bem como controles sobre a temperatura ou pH na operação.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Cor

Enquanto que a visão dos seres humanos capta ao redor de 87 % de suas percepções físicas, os demais sentidos combinados (tato, olfato, paladar e audição) captam os 13 % restantes. Daí a grande importância que é atribuída a este sentido. A percepção visual não se refere apenas à habilidade do homem em distinguir a luz, mas é o resultado de um estímulo nervoso produzido no cérebro quando a energia radiante penetra pelos olhos (Constant *et al*., 2002).

A percepção das cores é uma sensação provocada pela ação de um feixe de fótons incidente sobre as células especializadas da retina, as quais transmitem impressões particulares para o sistema nervoso central. A cor de um material é fisicamente definida pelos comprimentos de onda que as suas moléculas refletem (Figura 1). Um objeto apresentará determinada cor se o mesmo não absorver os fótons correspondentes àquela cor. Assim, um objeto é vermelho se absorver qualquer outra frequência luminosa exceto o vermelho (Observatório Nacional, 2012).

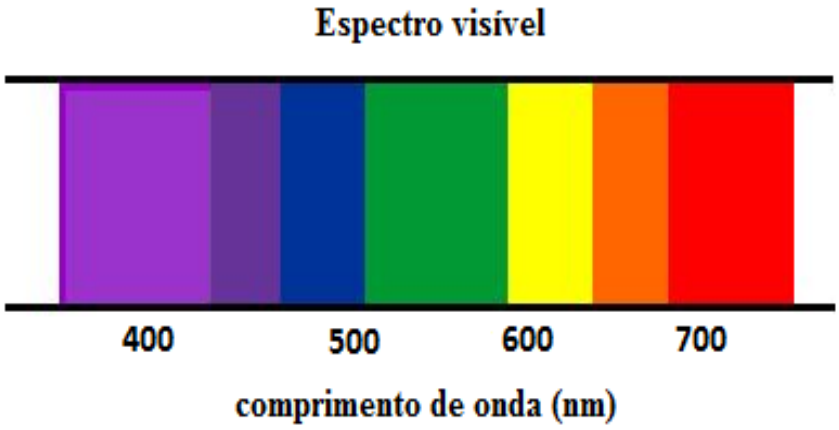

Figura 01. Espectro visível representando a sequência das cores conforme seus comprimentos de onda.
Fonte: Adaptado de Guaratini & Zanoni, 2000

Culturas distintas associam diferentes significados para cada cor. A cor vermelha foi utilizada tanto pelo Império Romano como pelos nazistas e comunistas. Atualmente, é a cor predominante utilizada em redes de alimentação (“fast food”) por provocar uma reação de atenção nos indivíduos (Portal São Francisco, 2012).

2.2 Corantes e pigmentos na história

A humanidade faz uso dos corantes a mais de vinte mil anos, sendo que o corante mais antigo identificado é o negro de fumo. Alguns corantes inorgânicos sintéticos são conhecidos desde antes de Cristo (A.C.) como o azul do Egito. Caçadores do período pré-histórico pintavam as paredes das suas cavernas, criando obras de arte que resistem há milênios, as quais registraram as suas atividades. Estas pinturas foram feitas com tinturas naturais e simples constituídas por fuligem, ocre, terras, argilas, sangue de animais, sumos de frutos e plantas esmagadas (Santos, 2008).

Os egípcios, que desenvolveram a arte da pintura por volta de 1500 A.C., dispunham de um grande número e ampla variedade de cores. Em 1000 A.C., os mesmos descobriram os antecessores dos vernizes atuais, utilizando resinas naturais ou cera de abelha como o ingrediente formador de película. Já o vermelho das capas dos centuriões romanos era obtido de um molusco marinho chamado Murex. Outro corante muito utilizado foi o índigo natural, conhecido desde os egípcios até os bretões e extraído da *Isatis Tinctoria* (Santos, 2008).

Com o desenvolvimento das indústrias químicas, os corantes e pigmentos apresentaram grandes avanços atribuídos à pesquisa científica e à aplicação da química moderna. O primeiro corante orgânico sintetizado através de técnica mais apurada foi o Mauve (malva), obtido em 1856 por William H. Perkin (Figura 2). Ao estudar a oxidação da fenilamina (anilina) com dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), notou o aparecimento de uma coloração avermelhada ao descartar o resultado de uma destas reações (Dallago *et al.,* 2005). Ao repetir a experiência, obteve um corante batizado por ele de Púrpura de Tiro. Perkin patenteou sua descoberta e, ajudado pelo pai e pelo irmão, montou uma indústria para a fabricação da malva. Para apoiar seu empreendimento, os mesmos montaram um amplo laboratório de pesquisa no qual conseguiram sintetizar outros corantes. Com essas descobertas, houve uma corrida dos químicos para sintetizar novos corantes (ABIQUIM, 2012).

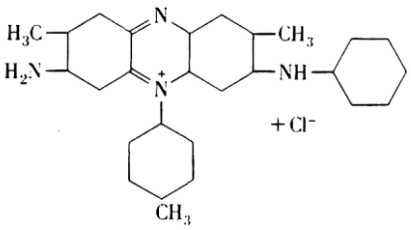

Figura 02. Estrutura química do corante Mauve desenvolvido por William H. Perkin em 1856.

Fonte: Química Moderna, 2011.

2.3 Corantes

Corante é toda substância que, em contato com um substrato, tem a capacidade de alterar sua cor original. Para tal, os corantes se fixam através de algum mecanismo de origem molecular a um substrato como tecidos, papeis ou outras formas de celulose, cabelos humanos, pelos de animais, couros e outros materiais. Dentro de um conjunto de características ideais, os corantes devem ser estáveis à luz inclusive a ultravioleta, aos processos de lavagem e à ação da água. Também devem apresentar fixação uniforme com o material receptor, contribuindo para a diferenciação dos itens, rompendo a linearidade da unicromatização e atribuindo variedade à monotonia (Guaratini & Zanoni, 2000; Dallago *et al.,* 2005). Os corantes são utilizados pela grande maioria das empresas, seja como componente principal ou como coadjuvante.

O químico é capaz de fabricar diferentes corantes graças às variadas reações a que pode submeter alguns intermediários mais frequentes. Através de combinações definidas, podem transformar um ou mais destes intermediários em novas entidades químicas, as quais poderão se tornar novos corantes se apresentarem a estrutura correta (Zanoni & Carneiro, 2001).

Segundo Bridle & Timberlake (1997), as antocianinas compõem o maior grupo de pigmentos vegetais solúveis em água, sendo estudadas e utilizadas em todo o mundo como agentes de coloração para alimentos. As mesmas são responsáveis pelos tons naturais compreendidos entre o vermelho e o azul de muitas frutas, legumes e hortaliças (Mazza & Miniati, 1993). Grupos específicos denominados cromóforos atribuem coloração aos compostos aromáticos mais simples graças ao deslocamento de bandas de absorção no espectro visível ou ao aparecimento destas bandas. Estes grupos são tão importantes que são usualmente utilizados na classificação dos corantes pelo principal cromóforo que possuem. Como os mesmos são capazes de sofrer reações químicas, a cor muitas vezes desaparece pela remoção ou compartilhamento do elétron de ressonância. Embora possa promover a cor, o cromógeno (grupo gerador da cor) pode não ter a afinidade química necessária para promover a adesão do corante ao substrato. Neste caso, é necessária a presença de grupos auxiliares ou auxócromos que, em geral, são formadores de sais como o amínico ($-NH_2$), a hidroxila (-OH) e os seus derivados, ou ainda os radicais solubilizantes, como o carboxílico (-COOH) ou o sulfito ($-SO_3H$), dentre outros (Christie, 2001; Fontenot *et al.*, 2002).

Os corantes podem ser classificados sob o ponto de vista químico ou de acordo com a sua finalidade ou emprego. Os fabricantes costumam classificá-los em grupos com as mesmas conversões químicas e com isto, os corantes acabam sendo agrupados em classes com

cromóforos semelhantes. Geralmente suas sínteses são realizadas em unidades específicas que acabam sendo denominadas conforme a reação química envolvida como, por exemplo, na seção azo ou na seção indigóide (Bridle & Timberlake, 1997). Dentro deste critério e conforme Zanoni & Carneiro (2001) e Bastian (2009), alguns dos tipos de corantes mais utilizados são:

a) Corantes dispersos: são aqueles desenvolvidos para tingir acetato de celulose e outras fibras sintéticas. Podem ser divididos em dois grupos compreendendo os azos simples insolúveis e os de aminoantraquinona insolúveis. Os corantes destes grupos geralmente apresentam o grupo etanolamina ($-NHCH_2CH_2OH$) ou um radical semelhante que contribui para torná-los mais dispersáveis em água, sendo facilmente absorvidos;

b) Corantes ácidos: são geralmente utilizados para tingir as fibras sintéticas e as naturais de origem animal. Os grupos ácidos auxocrômicos ou solubilizantes mais comumente encontrados são o nitro ($-NO_2$), o sulfito ($-SO_3H$) e o carboxílico (-COOH), frequentemente complementados pelo grupo hidroxila (-OH);

c) Corantes azoicos: estes materiais são aplicados especificamente ao algodão. São intermediários incolores contendo o grupo azo, comercializados sob quatro diferentes formas que são as arilaminas simples e seus sais de ácidos minerais (cores básicas), os sais de diazônio estabilizados (sais fixos) obtidos pela combinação de arilaminas diazotadas com um precipitante como o cloreto de zinco, o grupo naftol com o qual se impregna a fibra com um componente de acoplamento e depois se faz a reação com a arilamina diazotada *in situ* e finalmente as misturas de um triazeno e um naftol que resulta num corante azo insolúvel estabilizado. Os corantes azoicos precedem em importância os corantes de cuba, dos quais superam em brilho, especialmente nos vermelhos-vivos;

d) Corantes básicos: são, na sua maioria, derivados amino ou aminossubstituídos da classe dos triarilmetanos ou dos xantenos. São corantes hidrossolúveis catiônicos principalmente aplicados nas fibras acrílicas, mas também encontram algum uso em substratos de lã e seda. Normalmente, ácido acético é adicionado ao banho de tingimento para ajudar na fixação do corante sobre as fibras;

e) Corantes mordentes: são aplicados, sobretudo em lã, na qual a resistência à luz e à lavagem

é muito aumentada mediante o uso de um mordente metálico que pode ser o cromo e, com menor frequência, o alumínio ou o ferro. Estes corantes contêm radicais -OH ou -COOH ligados a complexos azos ou antraceno (antraquinona);

f) Corantes contendo enxofre ou sulfito: tingem os substratos através do uso de um banho de sulfito de sódio, no qual a coloração do enxofre é reduzida a um leuco-derivado incolor ou de coloração leve;

g) Corantes de cuba (incluindo o anil): são utilizados há muito tempo e apresentam solubilidade nos álcalis que impregnam as fibras de origem vegetal como o algodão. Expostos ao ar, suas formas reduzidas sofrem oxidação para as formas coloridas e insolúveis. Estes corantes têm estrutura química bastante complicada, como os indantrenos, mas fornecem tingimento com excepcional resistência à luz, à lavagem cáustica, a transpiração e até ao cloro;

h) Corantes reativos: são aqueles que se ligam quimicamente às fibras celulósicas, tendo sido comercializados pela primeira vez em 1956. Constitui a primeira classe realmente nova introduzida no comércio depois dos corantes para acetato. São compostos solúveis em água, tendo grupos reativos que podem se combinar com os radicais -OH da celulose em condições alcalinas, estabelecendo ligações covalentes entre o corante e a fibra. A resistência a úmido destes corantes é elevada;

i) Agentes abrilhantadores fluorescentes ou óticos: são usados para alvejar têxteis, plásticos, papel, sabões e detergentes a fim de torná-los mais vivos aos tingimentos delicados. A adição de um pigmento refletor branco como o dióxido de titânio (TiO_2) é importante no alvejamento de papéis e plásticos. Exemplos destes corantes são os derivados do diaminoestilbeno e da cumarina, dentre outros;

j) Corantes alimentícios: são substâncias adicionadas aos alimentos com a finalidade de modificar sua cor. Podem ser usados tanto industrialmente quanto na culinária, como é o caso do colorau produzido a partir da semente de urucum. Como as pessoas têm a tendência de associar certas cores com determinados sabores, a cor do alimento tem a capacidade de influenciar na percepção do sabor. Por esta razão, as indústrias alimentícias adicionam colorações específicas em seus produtos (Figura 3). Por exemplo, pode ser adicionado um

corante vermelho a um glacê de cerejas, o qual na realidade teria a cor bege. Outras vezes, o corante é utilizado como diferencial mercadológico como, por exemplo, o utilizado na goma de mascar que propositadamente deixa a língua azul (Blanco *et al.*, 1996). Enquanto a maioria dos consumidores associa cores brilhantes aos corantes alimentares, poucas pessoas percebem que alimentos naturais como a laranja e o salmão às vezes são tingidos para mascarar as variações naturais de suas cores devido às estações do ano e as consequências de seu processamento e armazenagem. A segurança no uso de corantes alimentares é atestada por diversos órgãos ao redor do mundo e, às vezes, diferentes órgãos possuem diferentes pontos de vista sobre a segurança dos mesmos. Nos Estados Unidos da América, as certificações são emitidas pela FFDCA ("Federal Food, Drug, and Cosmetic Act") com números específicos para os corantes alimentares sintéticos aprovados. Já na Comunidade Europeia, a letra E é utilizada para todos os aditivos aprovados para aplicação em alimentos. Neste sistema de classificação, os corantes são enquadrados nas categorias compreendidas entre E100 até E199 (Salinas, 2002). Um dos exemplos mais conhecido é o caramelo que pode ser uma extração à base de extrato de noz-de-cola, mas que também pode ser obtido da caramelização do açúcar. O colorau é um pó laranja-avermelhado extraído da semente do urucuzeiro, árvore natural dos países da América tropical como o Brasil. Bastante utilizado é o corante verde extraído da *Chlorella* que é uma alga. O carmim é derivado da cochonilha, um inseto popularmente conhecido como pulgão. O suco de beterraba, a cúrcuma, o açafrão e as plantas do gênero *Capsicum* são também utilizados como corantes naturais. Já o dióxido de titânio, citado anteriormente, é um corante natural de origem mineral que confere a coloração branca aos alimentos (Salinas, 2002).

Figura 03. Diferentes corantes alimentares dissolvendo-se em água.

Fonte: Ebah, 2012

2.4 Pigmentos

Pigmentos são compostos químicos comumente responsáveis pelas cores exibidas em estruturas biológicas de vegetais, animais (peles, olhos etc.) além de fungos, protozoários, cianobactérias etc. Sua utilização é destinada a colorir, individualizar, proteger ou isolar as superfícies (Guaratini & Zanoni, 2000).

Na coloração de tintas, plásticos, tecidos e outros materiais, o pigmento é um material seco (geralmente um pó insolúvel) que pode ser de origem natural (orgânicos e inorgânicos) ou sintética. Os pigmentos agem absorvendo seletivamente frações do espectro da luz visível e refletindo as outras. A distinção tradicional entre pigmento e tintura é que o primeiro é um sólido insolúvel enquanto que a segunda é líquida e solúvel. Desta forma, um corante pode ser tanto um pigmento quanto uma tintura, dependendo do solvente utilizado. Em alguns casos, o pigmento será preparado pela precipitação da tintura solúvel na forma de sal metálico (Guaratini & Zanoni, 2000).

Os pigmentos são substâncias coloridas, orgânicas ou inorgânicas, insolúveis, sendo amplamente utilizados nos recobrimentos de superfície, em tintas de escrever, em plásticos, nas borrachas, nas cerâmicas e nos papel e linóleos, tendo a função de atribuir coloração a estes materiais. É grande a variedade de pigmentos consumida, pois diferentes produtos exigem escolhas especiais para se atingir máxima cobertura, maior economia, opacidade, cor, durabilidade e a refletância desejada (Downham & Collins, 2000).

Antigamente, os principais pigmentos brancos eram o alvaiade, o óxido de zinco e o litopônio enquanto que os pigmentos coloridos eram o azul da Prússia, o cromato de chumbo, diversos óxidos de ferro e algumas lacas. Hoje em dia, o dióxido de titânio é quase que o único pigmento branco utilizado e os pigmentos de chumbo, outrora de grande importância, estão proibidos por lei para muitas aplicações (Kunz *et al*., 2002).

A partir da idade média, a palavra pigmento passou a ser utilizada para todos os tipos de extratos vegetais, especialmente os utilizados para colorir. A palavra é ainda usada neste sentido na terminologia biológica, além de referir-se aos corantes de plantas ou de animais que ocorrem como grãos muito pequenos no interior das células ou membranas, bem como depositados nos tecidos ou suspensos nos fluídos no corpo. Segundo Heine (1993), o significado atual da palavra pigmento originou-se neste século. De acordo com os padrões aceitos, esta palavra significa uma substância constituída de pequenas partículas que são praticamente insolúveis no meio aplicado, sendo utilizado conforme suas propriedades de coloração, proteção ou magnética.

2.5 O segmento no Brasil

Para uma análise das relações mercadológicas dos corantes e pigmentos no Brasil, é importante que se compreenda o parque industrial desse setor. Para tanto, pode-se afirmar que persiste como principal característica uma acentuada competitividade, a produção de vários corantes e pigmentos em unidades fabris que possuem grande flexibilidade de produção e uma grande dependência de matérias-primas e tecnologias importadas (ABIQUIM, 2012). Alguns dos principais produtores no país estão relacionados no Quadro 01.

Produtor	Produtos
A Chimical	Corantes ácidos, básicos e diretos
Bann Química	Corantes à tina
Basf	Pigmentos orgânicos, corantes básicos e agentes de branqueamento ótico
Brancotex	Pigmentos orgânicos
Cabot	Negro de fumo
Clariant	Agentes de branqueamento óptico, corantes ácidos e básicos, à cuba, diretos, dispersos, ao enxofre, mordentes, pré-metalizados, reativos e pigmentos orgânicos
Columbian Chemicals	Negro de fumo
Dry Color	Pigmentos orgânicos
DuPont	Dióxido de titânio
DyStar	Corantes azoicos, brancos óticos e dispersão de pigmentos
Millennium/Cristal	Dióxido de titânio

Quadro 01. Alguns produtores de corantes/pigmentos e seus produtos

Fonte: ABIQUIM, 2012

Dependendo de suas propriedades e estruturas químicas, os corantes e pigmentos podem ser utilizados nas indústrias alimentícias, nas ciências biológicas (citologia, histologia, análises clínicas, citopatologia etc.), em processos têxteis e de tingimentos (tecidos, papeis etc.), indústria automobilística e de bens variados, dentre outros (Mazza & Miniati, 1993).

2.6 Impactos ambientais relacionados a corantes e pigmentos

A composição média dos efluentes da indústria têxtil inclui, dentre outros parâmetros, sólidos totais (ST) na faixa entre 1.000 e 1.600 mg/L, demanda biológica de oxigênio (DBO) de 200 a 600 mg/L, alcalinidade total entre 300 e 900 mg/L e sólidos em suspensão (SS) entre 30 e 50 mg/L (Braile & Cavalcanti, 1979; Leão *et al*., 2002). Esta caracterização define apenas valores médios, mas a composição de cada unidade depende muito do processo e do tipo de fibra tingida.

Desta forma, o setor têxtil necessita de atenção especial devido ao grande parque industrial instalado e à geração de grandes volumes de efluentes, os quais, quando não corretamente tratados ou impropriamente descartados, levam a uma redução da penetração da luz solar por serem altamente coloridos (Zanoni & Carneiro, 2001). Estes efluentes têm sido extensivamente estudados, sendo classificados dentre aqueles com maior toxicidade e riscos ao ambiente aquático, podendo afetar a atividade fotossintética e, consequentemente, todo o ecossistema em efeito cascata (Undén, 1994; Vandevivere *et al*., 1998; Constan *et al*., 2002). Os mesmos podem conter compostos orgânicos persistentes (POP), corantes e/ou pigmentos, agentes sequestrantes, defloculantes, antiestáticos para fibras sintéticas, agentes fixadores para fibras de algodão, preservantes, surfactantes, orgânicos halogenados adsorvíveis (AOX), nutrientes e íons metálicos (UNESCO/WHO/UNEP, 1996; Vandevivere *et al*., 1998). Estes compostos podem conferir toxicidade aos efluentes para organismos de diferentes níveis tróficos, como alterações nas comunidades micro e macrobentônicas, estrutura e funcionalidade do biofilme epipélico, estrutura do perifíton, diminuição do crescimento de microalgas e macrófitas aquáticas, além de toxicidade para diferentes espécies de crustáceos e peixes (Ammann & Terry, 1985; Haniffa & Selvan, 1991; Rutherford *et al*., 1992; Giorgi & Malacalza, 2002; Graça *et al*., 2002; Tolcach & Gomez, 2002; Gomes *et al*., 2008).

A contaminação dos corpos de água por efluentes têxteis pode não se limitar a afetar a biota aquática. Umbuzeiro *et al*. (2004, 2005) e Lima *et al*. (2007) observaram que efluentes de uma indústria têxtil, mesmo após passagem por uma unidade de tratamento de azocompostos, ainda mostraram significativo potencial carcinogênico e mutagênico, podendo afetar a saúde da população humana que utiliza a água do corpo receptor, tanto para recreação como para consumo. Por isto, novas tecnologias têm sido pesquisadas para a degradação ou imobilização destes compostos (Dellamatrice, 2005; Royer, 2008; Vasques, 2008; Yamamura *et al*., 2008), coagulação/floculação (Hassemer & Sens, 2002), eletrofloculação (Ferreira *et al*., 2008), degradação fotoquímica (Rajkumar *et al*., 2007), degradação química (Kusvuran *et*

al., 2005), ozonização (Jozwiak *et al*., 2007) e biodegradação (Dellamatrice, 2005). No entanto, a remoção da cor e dos compostos orgânicos dissolvidos apresenta deficiências não equacionadas até o presente (Silva, 2005), sendo que os processos de tratamento com carvão ativado exibem uma eficiência significativa apenas para corantes aniônicos em função da superfície do carvão ser positiva. Algumas informações associadas à remoção de coloração em tratamentos de águas podem ser vistas no Quadro 2.

Operação	Remoção de cor (%)
Tratamento primário	
Gradeamento, equalização e neutralização	Variável
Coagulação química	0 a 20
Floculação	Variável
Tratamento secundário	
Lodo ativado convencional e clarificação	0 a 20
Aeração prolongada, lagoa de aeração e clarificação	Variável
Filtro biológico	Variável
Tratamento terciário	
Coagulação química	0 a 70
Filtração em meio misto	Variável
Adsorção	80 a 90
Cloração	0 a 5
Ozonização	70 a 80

Variável = depende da natureza do corante/pigmento e das condições operacionais.

Quadro 02. Eficiência de remoção de cor em tratamentos de águas residuárias têxteis industriais.

Fonte: Adaptado de Peres & Abraão, 1998.

Deve ser destacado que o consumo de água no segmento têxtil se refere a grandes volumes, sendo avaliado como um dos componentes nas planilhas de custo das empresas e não somente como um item do processo de tingimento (Zanoni & Carneiro, 2001).

2.7 Toxidade dos corantes e pigmentos

Além de adicionar cor gerando poluição visível, os corantes e pigmentos têm a tendência de sequestrar vários metais, resultando na microtoxicidade para peixes e outros

organismos aquáticos (Nassar *et al*., 2007). Tais substâncias apresentam alto grau de persistência devido à sua composição química que normalmente possui anéis aromáticos, ligações azóicas, aminas ou grupos sulfônicos (Furlan, 2008).

Alguns corantes e pigmentos podem apresentar toxicidade aguda, causando a morte após curto tempo de exposição aos organismos expostos, sendo que os riscos variam de acordo com o tipo e o tempo de exposição. Os riscos podem advir do contato com a pele podendo causar dermatites, através das vias respiratórias causando problemas como asma e rinite alérgica, ou através da ingestão, quando os efeitos se fazem com maior intensidade e gravidade (Zanoni & Carneiro, 2001).

Os riscos crônicos dos corantes e pigmentos estão relacionados às etapas de biotransformação que são as rotas do metabolismo desses compostos nos organismos. As mesmas são catalisadas por enzimas específicas, podendo gerar substâncias com propriedades carcinogênicas e mutagênicas como aminas aromáticas, toluidinas, benzidinas e radicais livres, dentre outras. Estudos recentes têm associado alguns corantes ao câncer de bexiga e do fígado em humanos e a anomalias nucleares e aberrações cromossômicas em animais (Zanoni & Carneiro, 2001).

No entanto, correlações entre os resultados dos testes de mutagenicidade e carcinogenicidade obtidas em experimentos com azo corantes em animais são pouco conclusivas. A baixa correlação é devida a complexa via metabólica desses corantes nos mamíferos, sendo que a maior parte dos azo corantes requer ativação metabólica com redução e clivagem das ligações azo e aminas aromáticas para exibir mutagenicidade em testes *in vitro*. Porém, muitos dos azo corantes comercializados possuem um alto grau de impurezas como contaminação de aminas aromáticas e, devido a este fato, podem apresentar atividade mutagênica *in vitro* (Magdalena, 2010).

Segundo Oliveira (2005), com todos esses problemas associados à toxicidade dos corantes em recursos hídricos, os maiores desafios são o controle efetivo sobre sua eliminação dos efluentes e o descarte sem o devido tratamento. No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabeleceu na Resolução n° 357 de 17 de março de 2005 que não é permitida a presença em corpos de água das classes 1, 2 e 3, de corantes provenientes de fontes antrópicas.

Segundo Knackmuss (1966), os grupos azo são eletrofílicos possuindo deficiência de elétrons na molécula, fazendo com que os mesmos sejam menos suscetíveis ao catabolismo oxidativo. Como conseqüência, muitos desses produtos tendem a persistir no ambiente. Além disso, o alto grau de estabilidade química e fotolítica dos corantes e pigmentos tende a

preservar estes compostos, aumentando sua meia-vida ambiental (Bronw *et al*., 1988).

A avaliação da toxicidade de efluentes têxteis tem sido realizada com microcrustáceos como *Artemias*, *Daphnias*, *Ceriodaphnias* e *Mysidopsis*, que são utilizados como indicadores biológicos em estudos de controle da qualidade da água. Estes testes consistem em expor estes organismos a diferentes concentrações de uma ou mais substâncias durante um determinado período, verificando-se o desenvolvimento dos mesmos (Rand, 1980; Siqueira *et al*., 1998).

A toxicidade aguda para os corantes azos, tal como definido pelos critérios da União Européia para a classificação de produtos perigosos, é bastante baixa. Apenas alguns corantes azo apresentam CE_{50} < 250 mg/kg de peso corporal, enquanto que a maioria destes compostos apresenta valores de CE_{50} entre 250 e 2.000 mg/kg de peso corporal. Segundo Olligaard *et al*. (1998), vários corantes azóicos podem causar sensibilização da pele humana assim como eczemas e alergias. A explicação mais provável para esta toxicidade é que a fixação destas moléculas nos substratos aplicados é fraca, tornando-se então mais disponíveis para a interação com a pele.

A exposição a aminas aromáticas pode causar meta-hemoglobinemia, pois as mesmas oxidam o Fe^{2+} da hemoglobina a Fe^{3+}, impedindo sua ligação com o O_2 e resultando em sintomas característicos como cianose nos lábios e nariz, fraqueza e tonturas (Olligaard *et al*., 1998).

2.8 O fenômeno da adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico no qual o componente a ser adsorvido de uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorvatos enquanto que a fase sólida que retém o adsorvato é chamada adsorvente. Antagonicamente, a remoção das moléculas do adsorvato da superfície do adsorvente é chamada dessorção (Chandra *et al*., 2006).

A migração destes componentes de uma fase para outra ocorre pela força motriz produzida pela diferença de concentrações entre o fluído e a superfície do adsorvente. Usualmente, o adsorvente é composto de partículas que são mantidas em um leito fixo pelo qual passa continuamente a fase fluída até que não haja mais transferência de massa. Como o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por este motivo, os adsorventes são sólidos que apresentam partículas porosas (Chandra *et al*., 2006).

A adsorção de moléculas em um adsorvente pode ser representada na forma de uma

reação química descrita como

$$A + B \Leftrightarrow A.B$$

na qual A é o adsorvato, B é o adsorvente e A.B representa o composto A adsorvido na superfície de B (Coelho & Vazzoler, 2005).

Uma vez adsorvido, os compostos permanecem ligados à superfície do adsorvente pela ação de diversos tipos de forças químicas como pontes de hidrogênio, interações dipolo-dipolo ou forças de London também denominadas forças de Van der Waals. Quando as moléculas do adsorvato presentes na fase fluída atingem a superfície do adsorvente, a força residual resultante do desequilíbrio das forças que agem na superfície da fase sólida cria um campo que atrai e aprisiona a molécula (Perin *et al*., 2005).

O tempo que a molécula de adsorvato fica ligada à superfície do adsorvente depende diretamente da energia com qual a molécula é segura, ou seja, é uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas (Chandra *et al*., 2006).

Existem, basicamente, dois tipos de adsorção que são a adsorção física (ou fisiosorção) e a adsorção química (ou quimiosorção). No entanto, em certas situações, os dois tipos podem ocorrer simultaneamente (Owoyokum, 2009).

A adsorção física ocorre por uma diferença de energia e/ou forças de atração que aprisionam as moléculas do adsorvato ao adsorvente. Estas interações têm um longo alcance, porém são fracas. A energia produzida quando uma partícula é fisicamente adsorvida é da mesma ordem da entalpia de condensação, sendo sempre um processo exotérmico e reversível. O equilíbrio na superfície é estabelecido rapidamente, a menos que ocorra a difusão através da estrutura porosa. A fisiosorção corresponde a uma interação de natureza puramente eletrostática entre o adsorvato e os átomos superficiais do adsorvente (Won & Yun, 2008).

A quimiosorção corresponde a uma interação química na qual os elétrons de enlace entre as moléculas a serem adsorvidas e o sólido experimentam reordenamento e os orbitais respectivos mudam de forma, de modo similar a uma reação química. Mas nem sempre a alteração eletrônica é completa no sentido dos enlaces químicos comuns (covalentes ou iônicos), podendo ocorrer somente uma modificação ou deformação parcial dos orbitais (Ohlweiler, 1988; Santos *et al*., 2008). A entalpia de adsorção química é muito maior que a da adsorção física.

A determinação da cinética de adsorção é o primeiro passo para investigar a favorabilidade de um processo de separação sólido/líquido. Os modelos cinéticos representados em isotermas envolvem a relação de eficiência de adsorção em relação ao tempo de agitação, velocidade de adsorção e volume de adsorvente, até o ponto de equilíbrio dinâmico da interação adsorvente/absorvato. A interação entre o meio fluído e o sólido poroso envolve fenômenos de adsorção citados neste item, cuja magnitude varia com o tempo e a energia empregados na agitação, a quantidade de adsorvente, a entalpia da reação e a afinidade entre o absorvente e o absorvato (Soares, 1998).

A velocidade da adsorção pode ser determinada pela expressão de pseudo-primeira-ordem descrita por Lagergren (1898) para a adsorção em sistemas sólido/liquido, na qual são utilizados os dados obtidos empiricamente nos experimentos. Então,

$$Vm = \Delta_{[A]} / \Delta_t$$
$$\Delta_{[A]} = [C_o - C_e]$$

na qual Vm = velocidade média da reação em cada ponto, C_o = concentração inicial do adsorvato (mg/L), Ce = concentração final do adsorvato no equilíbrio (mg/L) e t = tempo de adsorção (tn-to). Esta equação é a mais utilizada para a representação do adsorvato em uma solução aquosa em processos por batelada (Ho & McKay, 1999).

Como o fator $[C_o - C_e]$ apresenta sinal negativo, verifica-se que a concentração A diminui em função do tempo. Pode-se obter a equação da reta para a velocidade de adsorção utilizando-se a expressão

$$y = mx + b$$

na qual y = log A, x = tempo e m é o coeficiente linear da reta. Substituindo-se estes valores e desenvolvendo-se esta equação onde K_1 = velocidade de reação de adsorção (mg/g), é obtido

$$\log A = (-K_1/2{,}303) \cdot t + \log [A_0]$$

Os dados cinéticos também podem ser analisados pela equação pseudo-segunda-ordem (Ho & McKay, 1999), na qual a velocidade de adsorção é diretamente dependente da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade não adsorvida no ponto de equilíbrio. Este modelo pode ser representado pela equação

$$(t/q) = [1/(K_2 q_e^2)] + (1/q_e) \cdot t$$

na qual K_2 = constante de velocidade de pseudo-segunda-ordem e q e q_e são relacionadas as quantidades de corante no adsorvente e no fluído em equilíbrio.

Ao contrário da expressão de pseudo-primeira-ordem, na de segunda-ordem não há a necessidade do conhecimento de parâmetros empíricos, podendo ser previsto se o comportamento no período da adsorção está de acordo com o mecanismo responsável pela etapa reguladora da velocidade (Ho & McKey, 1999).

As isotermas representam a forma gráfica quantitativa da adsorção. Estes modelos são importantes para dimensionamento de processos e análise de resultados para uma melhor eficiência de processo. Os dados de equilíbrio são representados na isoterma e utilizados para avaliar a capacidade de diferentes adsorventes ou absorvatos em relação ao seu desempenho e afinidade. As isotermas de adsorção fornecem dados sobre a favorabilidade de um processo, prevendo seu desempenho na remoção de um contaminante específico durante o tratamento de efluentes (Dizge, 2007). Também podem ser desenvolvidas para avaliar a capacidade de um adsorvente na adsorção de uma molécula específica. Elas constituem a primeira informação experimental que é geralmente utilizada como um indicador para discriminar entre diferentes adsorventes e permitir a escolha do mais apropriado para uma determinada aplicação (Moreno & Castilla, 2004). Dentre outras podem ser citadas:

a) A isoterma linear que é característica de superfícies homogêneas e, por isso, menos comum nos fenômenos de adsorção;

b) A isoterma de Langmuir que ocorre freqüentemente, até quando as próprias premissas desta teoria não são plenamente satisfeitas;

c) O tipo de Freundlich, obtido para superfícies heterogêneas, sendo um dos fenômenos mais comuns;

d) As isotermas de alta afinidade caracterizadas por um aumento inicial muito agudo, seguido de uma pseudo-plataforma;

e) As isotermas com perfis sigmóides obtidas em superfícies heterogêneas como os carvões carbonáceos.

Giles *et al*. (1960) classificaram as isotermas em quatro classes principais exibidas na Figura 4 conforme suas inclinações iniciais. Por sua vez, cada classe pode ser subdividida em vários subgrupos, com base nos formatos da secção superior da curva e das áreas de início do equilíbrio cinético.

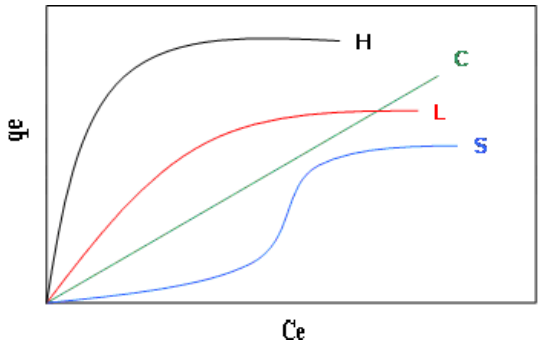

Figura 4. Formatos típicos das isotermas sendo H = alta afinidade, C = linear, L = Langmouir e S = sigmoidal ou esféricos. Fonte: Aptado de Baggio, 2007

A isoterma de Langmuir é bastante útil para adsorções em monocamadas superficiais contendo um número finito de sítios idênticos. O modelo assume que a energia é semelhante na sorção e dessorção, é uniforme na sorção superficial e que há transmigração do absovato no plano da superfície. Esta isoterma é definida a partir das expressões

$q_e = (q_{max} \times b \times C_e) / (1 + b \times C_e)$ (fenômeno não linear)

$C_e / q_e = 1 / (q_{max} \times b) + 1 / (Ce / q_{max})$ (fenômeno linear)

na qual q_e é a massa do adsorvato adsorvida por unidade de massa do adsorvente, C_e é a concentração no equilíbrio do adsorvato após a adsorção, q_{max} é a constante empírica que indica a capacidade de adsorção na monocamada e b a constante relacionada à energia livre de adsorção. A isoterma de Lagmuir é derivada a partir das considerações teóricas que assume que as superfícies são homogêneas, que todos os sítios ativos têm igual afinidade pelo adsorvato e que a adsorção em um sítio não vai afetar a adsorção no sítio adjacente a este. Foi desenvolvida assumindo-se que um número fixo de sítios acessíveis (microporos e masoporos) ficam disponíveis na superfície do adsorvente, todos com a mesma energia e com adsorção reversível (Owoyokun, 2009). O equilíbrio é alcançado quando a velocidade de adsorção das moléculas na superfície é similar à velocidade de dessorção a partir da superfície.

A isoterma de Freundlich vista a seguir é empírica, mas muito utilizada porque descreve

com precisão os dados de ensaios de adsorção na maioria dos sistemas aquosos, além de descrever o equilíbrio em superfícies heterogêneas (Chaves, 2007).

$$Q_e = K_f.C_e^{\ 1/n}$$

onde $Ce^{1/n}$ = concentração residual do adsorvato, Kf = constante de Freudlich e Q_e = massa soluto/massa adsorvente.

Para valores de 1/n muito pequenos, a capacidade de adsorção é independente de C_e e a isoterma de adsorção (relação entre q_e e C_e) se aproxima da horizontal com q_e aproximadamente constante. Se o valor de 1/n for elevado, as ligações nas adsorções serão fracas, com q_e variando significativamente para pequenas variações de C_e. Ao se atingir a saturação, q_e se torna constante e independente do aumento de C_e de modo que a equação de Freundlich não pode mais ser utilizada.

Os modelos propostos por Langmuir e Freundlich são os mais utilizados para descrever isotermas nas aplicações de tratamento de águas e de efluentes (Owoyokun, 2009).

2.9 Área específica

Área específica é a relação entre a área de exposição de um sólido e a massa do mesmo, sendo que quanto maior for a porosidade do material, maior sua área específica e mais eficiente será o material como adsorvedor. Em 1935, Brunauer, Emmett e Teller estabeleceram o método denominado BET para determinação da área superficial de sólidos porosos e finamente subdivididos (Gouveia, 2012).

Os carvões ativados são exemplos típicos destes materiais, podendo ser obtidos de várias fontes. Podem ser citados o de coco (739,7 m^2/g), de osso (127,5 m^2/g) e o mineral (93,7 m^2/g), todos medidos pelo método BET (Soares, 1998).

2.10 Produção e propriedades do carvão ativado

A princípio, qualquer material com alto teor de carbono pode ser transformado em carvão ativado (CA) como cascas de coco, carvões minerais (antracito, betuminosos, linhito etc.), turfas, madeiras ou resíduos de petróleos. Atualmente, são utilizados como agentes precursores os caroços e cascas de oliva, bagaços de frutas como cereja, damasco e pêssego, sobras de azeitonas e ossos de animais. Em torno de um terço da produção mundial de CA é

de origem vegetal, sendo esta proporção muito maior nos Estados Unidos da América e na Europa (Ho & McKay, 1999; Tsai *et al*., 2001; Sanches *et al*., 2005).

No Brasil, empregam-se principalmente a madeira, os carvões betuminosos e sub-betuminosos, além de osso e casca de coco. Uma vez selecionada a granulometria desejada, a produção envolve a carbonização e ativação para o desenvolvimento dos poros internos de adsorção. Cerca de 400.000 toneladas de CA são produzidas anualmente no mundo a partir de um milhão de toneladas de diferentes precursores (Rodrigues, 2003).

A etapa de carbonização consiste na pirólise do material na ausência de ar. Nesta etapa, são removidos os componentes voláteis e gases leves como CO, H_2, CO_2 e CH_4, sendo produzida uma massa de carbono fixo com estrutura porosa primária que posteriormente irá favorecer a ativação (Chaves, 2007). A taxa de aquecimento, a temperatura final, o fluxo de gás de arraste e a natureza de matéria prima são parâmetros importantes que irão determinar a qualidade e o rendimento do CA. A carbonização ou pirólise é feita na ausência de ar, em temperaturas entre 500 e 800 °C, enquanto que a ativação é realizada com o uso de gases oxidantes em temperaturas de 800 a 900 °C (Hayashi *et al*., 2005).

Uma vez ativado, o carvão apresenta porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se derivam em canais menores e assim sucessivamente. Esta porosidade é classificada, segundo o tamanho, em macro, meso e microporosidades. No processo de adsorção, o tamanho e a forma dos poros podem influenciar na seletividade através do efeito de peneira molecular (Kerkhof, 1996; Perin *et al*. 2005).

Os CA são preparados ou manufaturados por uma variedade de métodos, podendo ou não envolver o uso de ácidos, bases e outras substâncias dissolvidas em um fluxo de gases ativadores tais como vapor de água (H_2O), nitrogênio (N_2) ou dióxido de carbono (CO_2). Seu rendimento e qualidade podem ser melhorados pela remoção da umidade. Microondas também podem ser usadas para a pirólise da fonte de carvão (Gomez *et al*., 2005a).

Os CA podem ser utilizados como adsorvente, catalisador ou suporte de catalisador. Na área de tratamento de efluentes, é utilizado na adsorção em fase líquida de moléculas orgânicas que podem causar sabor, cor, odor e toxicidade (Su *et al*., 2003; Gomez *et al*, 2005b). Os CA geralmente são fornecidos na forma pulverizada (CAP) ou granulada (CAG) sendo que os pulverizados possuem tamanho predominantemente menor que 80 mesh (0,18 mm) e os granulados são fornecidos com granulometria maior que esta malha.

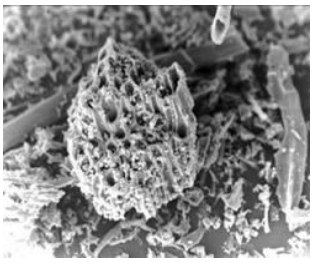

Figura 05. Fotografia do carvão ativado com aumento de 50x.

Fonte: Moreno & Castilla 2004

Como alguns exemplos, podem ser citados as áreas de alimentos (purificação de óleos, clarificação de glicose, açúcar e gelatinas etc.), bebidas (purificação da vodka, clarificação de vinhos e sucos etc.), farmacêutico (fabricação de medicamentos, antibióticos e anestésicos, purificação de insumos, processos de descoramento, descontaminação e separação), químico (adsorção de subprodutos, purificação de matérias-primas etc.), tratamento do ar (adsorção de contaminantes, remoção de produtos indesejáveis, máscaras de proteção, filtros industriais etc.) e tratamento de águas (eliminação de cor, odor, mau gosto, remoção de substâncias orgânicas dissolvidas) dentre outros (Boonamnuayvitaya *et al*., 2005).

Recentemente, materiais alternativos têm sido avaliados para o emprego na remoção de cor como a cinza do bagaço de cana (Gupta & Ali, 2000), amido de milho (Valência, 2001), material carbonáceo produzido por tratamento de microondas em grãos de café (Hirata, 2002), carvão ativado a um custo baixo derivado da fibra de coco (Singh *et al*., 2007) ou ainda a quitosana (Kumar & Majeti, 2000; Chiou, 2003; Wong 2003; Chiou, 2004).

2.11 Resíduo de bagaço de cana

Originária do sudeste da Ásia onde é cultivada desde épocas remotas, a exploração canavieira baseou-se no início, sobre a espécie *Saccharum officinarum*. O aparecimento de várias doenças e de tecnologias mais avançadas exigiu o desenvolvimento de novas variedades, as quais foram obtidas pelo cruzamento da *S. officinarum* com outras quatro espécies do mesmo gênero e, posteriormente, através de cruzamentos com as ascendentes. Os trabalhos de melhoramento persistem até os dias atuais pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA, e conferem a todas as variedades em cultivo uma mistura das cinco espécies originais e a existência de cultivares ou variedades híbridas (CTC, 2012).

A importância da cana-de-açúcar pode ser atribuída a sua múltipla possibilidade de emprego, podendo ser utilizada *in natura*, sob a forma de forragem para alimentação animal

ou como matéria prima para a fabricação de diversos derivados como rapadura, melaço, aguardente, açúcar e álcool. A indústria sucroalcooleira no Brasil é considerada uma das mais importantes por sua influência na matriz energética mundial. Inicialmente utilizada apenas para a produção de açúcar, hoje a mesma está também vinculada à produção de biocombustível, o etanol (Paula *et al*., 2009).

Conforme a EMBRAPA (2012), palha de cana é a denominação popular para as partes aéreas não colmos da cana-de-açúcar, ou seja, toda parte aérea da planta excetuando-se os colmos industrializáveis. A palha é composta pelas folhas verdes (lâmina foliar e bainha), folhas parcialmente secas (mortas) e pelos ponteiros de cana formados pelos entrenós imaturos do topo (palmito) juntamente com as folhas novas enroladas ao redor do meristema apical.

Para cada 100 toneladas de cana-de-açúcar (base úmida), aproximadamente 80 toneladas são compostas pelos colmos industrializáveis e as restantes 20 toneladas são compostas por folhas e ponteiros (Figura 6). Essa relação é bastante variável no decorrer da safra em função da variedade, estágio de desenvolvimento vegetativo e clima. Os colmos da cana na época de colheita apresentam umidade ao redor de 70 %, enquanto que as folhas verdes apresentam entre 60 e 80 %, dependendo da quantidade de ponteiros. A umidade das folhas mortas pode variar até 30 %, dependendo das condições climáticas na ocasião da amostragem. Durante a colheita da cana-de-açúcar, parte das folhas e ponteiros pode ser eliminada pela limpeza das colhedoras ou pela queima no corte manual, processo a ser eliminado até 2014. Esse material também pode ser deixado no campo como cobertura vegetal ou recolhido parcialmente e transportado para a usina (CTC, 2012).

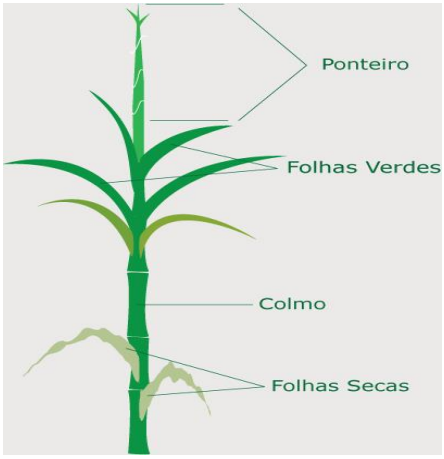

Figura 06. Caracterização e partes da planta de cana-de-açúcar.

Fonte: CTC, 2012

Ao contrário do que muitos países apregoam, a produção da cana-de-açúcar vem contribuindo com o meio ambiente, observando a sustentabilidade em sua cadeia produtiva. Sua utilização sistemática pode promover o progresso técnico e induzir o advento de mudanças positivas no impacto ecológico e nas condições de trabalho. Além do mais, a cana-de-açúcar sequestra CO_2 da atmosfera, diminuindo o efeito do aquecimento global (CTC, 2012).

Nas últimas décadas, o Brasil dobrou sua área cultivada de cana, principalmente em função da produção de álcool combustível, sendo que essa expansão ocorreu principalmente em regiões de solo fértil e climas favoráveis (Tsai, 2001). Conforme a União Nacional das Indústrias de Açúcar e Álcool (UNICA, 2012), no Brasil, existem mais de 450 usinas sucroalcooleiras em operação, sendo que na matriz energética brasileira, a safra de 2009 foi equivalente a mais da metade de todo o óleo e gás consumidos no país.

A partir de 1990, a maioria das usinas de açúcar e álcool brasileiras tornou-se auto-suficiente em energia, operando em regime de co-geração. A melhor eficiência de combustão e o emprego de equipamentos mais adequados com maior rendimento operacional possibilitaram o uso de apenas metade do bagaço produzido para manter a auto-suficiência energética. A partir de 2001, algumas usinas passaram a operar com geração de excedentes significativos de energia elétrica, comercializados com as concessionárias locais (Souza, 2003).

No campo, a palha apresenta alguns benefícios agronômicos e algumas desvantagens como o excesso de biomassa e a proliferação de fungos (CTC, 2012). Na indústria, a palha pode se tornar fonte de energia, o que exige tecnologia e investimentos. Esse é o desafio atual do setor: encontrar a melhor alternativa para o uso eficiente da palha de cana com benefícios agronômicos, industriais e ambientais.

O Brasil tem o maior setor sucroalcooleiro do mundo, tendo como meta operar em harmonia com o meio ambiente. A produtividade média brasileira de cana-de-açúcar tem apresentado significativa elevação nos últimos 20 anos (de 44 para 67 toneladas de cana por hectare), observando-se que muito ainda pode ser melhorado. O estado de São Paulo, maior produtor brasileiro, apresenta produtividade média de 78 toneladas de cana por hectare, mas possui diversas áreas produtoras que ultrapassaram a média de 90 a 95 toneladas de cana por hectare (UNICA, 2012).

Estudos mostram que, embora os parâmetros econômicos variem muito de usina para usina, a energia elétrica por elas produzida é competitiva com a gerada nas centrais a gás. As usinas têm como fator importante a localização próxima às regiões consumidoras, propiciando

redução de custos de transmissão e distribuição. Uma usina que processa dois milhões de toneladas de cana por ano e que necessita 24 GW/ano para atender as suas necessidades poderá vender ao sistema até 300 GW/ano com a tecnologia já dominada no país (Souza *et al.*, 2004).

Na cadeia produtiva, a cana é colhida e encaminhada para a indústria, passando pela moenda ou difusor para a extração da garapa, obtendo-se como subproduto o bagaço da cana que é composto de lignina, celulose e outras substâncias. A constituição química do bagaço é função do tipo de cana-de-açúcar cultivada, tipos de fertilizantes e herbicidas, além de fatores naturais como clima, solo e sais dissolvidos na água. A densidade do bagaço seco é de aproximadamente 490 kg/m^3 (Gupta, 2009). Este subproduto pode ser queimado em caldeiras, produzindo vapor que é utilizado nas turbinas para ser transformado em energia mecânica e posteriormente em eletricidade (Souza *et al.*, 2004). Mesmo com a queima nas caldeiras, ainda há grande excedente de bagaço de cana, o qual acaba sendo utilizado como ração animal, em forragem ou descartado em aterros.

De acordo com a Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL, 2008), o bagaço de cana é, atualmente, o recurso de maior potencial de energia elétrica no país, sendo previsto o desenvolvimento de diversos projetos que contemplam a geração de energia elétrica através da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar (Coelho, 1999).

A co-geração de energia nas usinas de açúcar e álcool produz um resíduo predominantemente mineral denominado cinzas. Como os resíduos de casca de arroz, carvão vegetal e folhas de milho, estas cinzas apresentam características pozolânicas, podendo ser empregadas na construção civil (Dafico, 2003).

De acordo com Malavolta (2001), para cada tonelada de cana-de-açúcar são gerados 550 kg de bagaço e 16,5 kg de cinzas, tratado atualmente como resíduo a ser descartado visto que nenhuma destinação útil foi identificada para o mesmo. Deste modo, o mesmo acaba gerando custos para sua destinação, agregando despesas para o processo produtivo. Este material, denominado neste estudo como resíduo de bagaço de cana ou RBC, será objeto de estudo para a verificação de possível utilização prática. Segundo os dados da UNICA (2012) e considerando uma moagem de 533 milhões de toneladas de cana, a produção nacional de RBC é estimada em 15 milhões de toneladas por ano.

A remoção de corantes e pigmentos de efluentes, de forma econômica, é considerada um importante desafio sendo que vários materiais têm sido sugeridos como adsorvedores tais como carvão ativado, sílica gel, bauxita, madeira, derivados de celulose e quitosana, além de resíduos vegetais como casca de frutas (laranja, bananae maracujá), casca de coco, palha de

arroz etc. (Gupta, 2000; Kumar & Majeti, 2000; Valência, 2001; Singh *et al*., 2003; Wong 2003; Chiou, 2003; Chiou, 2004). A maioria dos trabalhos já publicados sobre adsorção em carvões ou cinzas utilizou materiais ativados conforme diversos procedimentos, o que aumenta os custos dos mesmos devido à dificuldade de obtenção, restringindo o seu uso principalmente nos países em desenvolvimento. Desta forma, é necessária a busca por materiais de baixo custo (Soares, 1998), sendo que o material utilizado neste estudo não necessitou qualquer processo de ativação.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Avaliar a utilização de material alternativo obtido pela queima de bagaços e folhas de cana-de-açúcar (RBC ou resíduo de bagaço de cana) para remoção de corantes em efluentes aquosos.

3.2 Objetivos específicos

a) Avaliar a capacidade de adsorção do RBC em relação aos corantes vermelho neutro, alaranjado crisoidina e azul de metileno;
b) Estudar o efeito das variáveis velocidades de agitação, tempo de contato e concentração do material adsorvente na eficiência da adsorção, em sistema por batelada;
c) Calcular as isotermas e as constantes de adsorção, adotando a classe de melhor adequação para o estudo matemático do processo;
d) Comparar o desempenho do RBC em relação ao carvão ativado (adsorvente tradicional) utilizando os corantes já citados;
e) Efetuar testes de toxicidade do RBC em água marinha.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Serão apresentados os materiais que foram utilizados no trabalho experimental e a metodologia aplicada para avaliar a eficiência do RBC na adsorção de três corantes catiônicos em meio aquoso.

4.1 Resíduo de bagaço de cana

O RBC utilizado neste estudo foi obtido na Usina J. Pilon instalada na cidade de Cerquilho/SP. Após a extração da garapa por processo de moagem, é gerado o bagaço de cana de açúcar (gênero *Saccharum* espécie *officinarum*) ao qual são adicionadas as palhas compostas principalmente pelas folhas da planta. Este material possui potencial energético, sendo queimado em caldeira para a geração de vapor que é utilizado no processo de fabricação de açúcar e álcool (CTC, 2012). Após a queima, o RBC é retirado da câmara de combustão, sendo descartado em aterros industriais, utilizado para compostagem ou como estabilizante de solo. Como o material apresenta partículas de tamanho bastante variável (Figura 7), o que certamente afetaria os resultados experimentais por se tratar de fenômeno de adsorção superficial, sua classificação granulométrica foi efetuada, sendo o material separado conforme as frações grossa (mesh 14, maior que 1,19 mm), intermediária (mesh 20, entre 1,19 e 0,84 mm) e fina (fundo, menor que 0,84 mm). O RBC coletado para os testes (cerca de 10 kg) foi separado segundo estas frações e estocado em frascos plásticos individuais. Previamente à realização dos testes, as três frações foram recombinadas seguindo rigorosamente a relação obtida para assegurar a uniformidade granulométrica do material. Antes da separação por tamanho, as pedras existentes na amostra foram eliminadas manualmente.

Figura 07. Fotografia do RBC utilizado nos testes de adsorção (aumento de 50x) obtida pelo autor.

4.2 Área específica

A análise microestrutural foi realizada pela medição da área de superfície específica (S_{BET}), que consiste na adsorção do gás inerte N_2 a baixas temperaturas. Através da isoterma de BET, é feita a determinação da área superficial dos materiais de adsorção, catalisadores e suportes inertes. A equação de BET permite conhecer não somente a forma da isoterma de adsorção, mas também o volume de gás (V_m) necessário para formar uma monocamada (Gouveia, 2012). Para as análises de área de superfície específica, as amostras foram previamente tratadas visando a remoção dos gases adsorvidos, principalmente vapor de água, que prejudicariam os resultados. Esta etapa foi realizada à baixa pressão (aproximadamente 60 mTorr) e a uma temperatura de 200 °C no equipamento VacPrep 061 da Micromeritics. O gás N_2 foi usado como adsorvato, sendo a amostra mantida à -196 °C através da imersão do tubo porta-amostra em N_2 líquido (Webb, 1977). O vácuo foi obtido utilizando-se bomba turbomolecular Edward (LQESS-UFRGS), calculando-se a medida do S_{BET} pela variação do volume do N_2 (Teixeira *et al*., 2001; Yenisoy *et al*., 2004; Gouveia, 2012). As análises foram feitas em condição "multi-point" no Laboratório de Processos Cerâmicos da Escola Politécnica da USP.

4.3 Umidade

Para a determinação da umidade, foi utilizado método gravimétrico como descrito pelo Instituto Adolfo Lutz (1985). Aproximadamente 10 g de amostra representativa foram pesados em uma cápsula de porcelana com precisão de 0,1 mg e mantidos em estufa a temperatura de 105 ± 5 ^{o}C por 3 horas. Após resfriamento em dessecador contendo sílica-gel, o material foi novamente pesado e a umidade foi calculada utilizando-se a equação

$$\text{Umidade (\%)} = (m_i - m_f)/m_i) \times 100$$

onde m_i = massa inicial antes da estufa e m_f = massa final após a estufa

4.4 Resíduo mineral fixo

A determinação do resíduo mineral fixo (cinzas) foi realizada conforme o Instituto Adolfo Lutz (1985). A amostra do RBC já isenta de umidade foi pesada em cadinho de

porcelana com precisão de ± 0,1 mg e colocada em mufla a 550 ^{o}C durante 5 horas. Após o resfriamento da cápsula com a amostra já calcinada em dessecador contendo sílica-gel, a amostra foi novamente pesada e o resíduo foi calculado através da equação

$$\text{Cinzas (\%)} = (m_i - m_m)/m_i) \times 100$$

onde m_i = massa inicial antes da mufla e m_m = massa final após a mufla.

4.5 Origem, preparação e toxicidade dos corantes

Para os estudos de adsorção em RBC, foram utilizados os corantes vermelho neutro, alaranjado crisoidina e azul de metileno, todos em soluções aquosas. Estes corantes possuem caráter catiônico, sendo que este tipo de estrutura apresentou resultados promissores nos testes prévios de laboratório quando foram estudas as características solubilidade em água, adsorção no RBC e quantificação por espectroscopia visível. Todos os corantes foram utilizados na concentração de 10 mg/L (ou 10 ppm) para possibilitar a comparação dos resultados finais entre eles. Para a preparação das soluções de teste, foram inicialmente formuladas as respectivas soluções-estoque contendo 100 mg/L de cada corante em água destilada (precisão de ± 0,1 mg) a fim de minimizar os erros de pesagem. Estas soluções foram cuidadosamente diluídas na razão 1:10 (v/v), produzindo as amostras utilizadas nos testes (Figura 8).

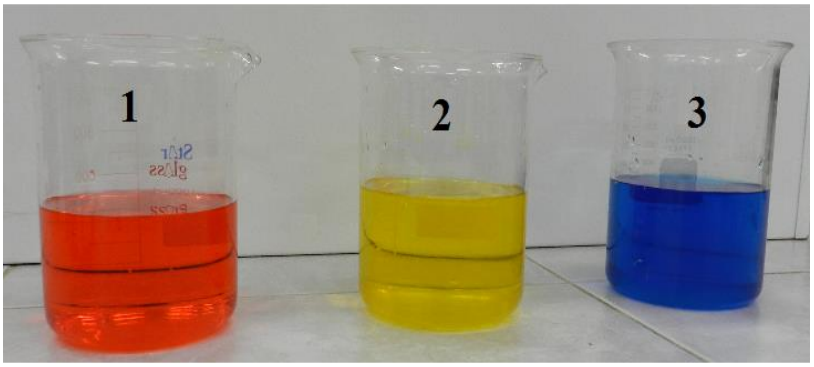

Figura 8. Soluções contendo 10 mg/L dos corantes vermelho neutro (1), alaranjado crisoidina (2) e azul de metileno (3).

a) Vermelho neutro: também denominado vermelho toluileno ou vermelho básico 5, é um corante heterocíclico, marrom quando sólido, solúvel em água (entre 4,0 a 5,6 g/100 mL) e em etanol (entre 2,3 a 3,1 g/100 mL), inodoro, com fórmula molecular $C_{15}H_{17}ClN_4$ e massa

molecular de 288,8 g/mol. O produto foi obtido junto a firma Lega Comercial Ltda. (CAS:553-24-2), apresentando a fórmula estrutural a seguir (Figura 9).

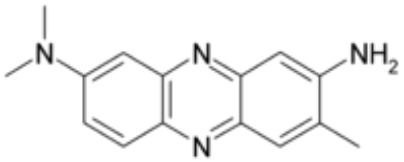

Figura 09. Fórmula estrutural do vermelho neutro.

Este corante apresenta DL50 intraperitoneal para ratos igual a 432 mg/kg e DL50 intravenoso para ratazanas igual a 112 mg/kg. Não há dados disponíveis para irritação cutânea, lesões oculares e sensibilização respiratória. Com relação à mutagenicidade em células germinativas, foi observada genotoxicidade *in vitro* com reversão da histidina, genotoxicidade *in vitro* em linfócitos humanos e genotoxicidade *in vitro* para ratazanas por administração intraperitoneal. Foram observadas genotoxicidade *in vivo* para frango por administração parenteral e troca de cromatídeos homólogos. O produto não foi identificado como carcinógeno provável. Não há dados disponíveis para toxicidade reprodutiva ou para órgãos-alvo específicos (dose única ou repetida). Pode ser perigoso se for inalado, podendo causar irritação do aparelho respiratório. As propriedades toxicológicas deste composto ainda não foram minuciosamente investigadas. Quanto ao campo ecológico, ainda não são disponíveis dados de persistência no ambiente, degradabilidade, bioacumulação, mobilidade no solo ou outros efeitos adversos (Sigma-Aldrich, 2011a).

b) Alaranjado crisoidina: também denominado laranja básico 2, crisoidina G ou crisoidina Y, foi um dos primeiros corantes azóicos utilizado comercialmente, sendo comercializado desde 1875. Trata-se de uma substância heterocíclica, com coloração bordô a púrpura quando sólido, solúvel em água, inodoro, com fórmula molecular $C_{12}H_{12}N_4$.HCl e massa molecular 248,7 g/mol. Este corante foi adquirido da firma Lega Comercial Ltda (CAS: 532-82-1), cuja fórmula estrutural é vista na Figura 10.

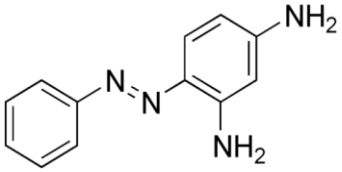

Figura 10. Fórmula estrutural do alaranjado crisoidina.

Apresenta toxicidade aguda oral DL50 para ratazanas igual a 6,67 mg/kg, causando excitação, debilidade muscular, podendo provocar irritação gastrointestinal, náuseas, vômitos e diarreia. Apresenta mutagenicidade em células germinativas causando reversão da histidina e carcinogenicidade oral para ratos causando oncogenia nos pulmões e fígado. Não apresenta resultados claros de toxicidade sistêmica para órgãos-alvo específicos (dose única ou repetitiva). Pode apresentar efeitos nocivos pela inalação, ingestão, via dermal ou aos olhos (Sigma-Aldrich, 2011b).

c) Azul de metileno: é um composto aromático heterocíclico, verde escuro quando sólido, solúvel em água, inodoro, com fórmula molecular $C_{16}H_{18}ClN_3S$ e massa molar 319,9 g/mol. Foi utilizado produto adquirido da Dinâmica Química Contemporânea Ltda. (CAS: 122965-43-9), cuja fórmula estrutural é vista na Figura 11.

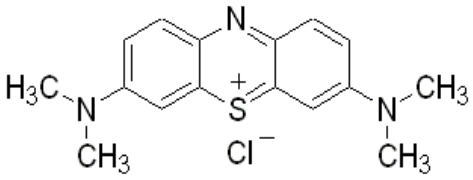

Figura 11. Fórmula estrutural do azul de metileno.

Este corante tem sido utilizado por via intravenosa para avaliações de metahemoglobinemia, vasoplegia e nas avaliações de paratireoidectomia em doses entre 1,0 e 7,5 mg/kg. Recentemente foi verificado que pode causar severos danos ao sistema nervoso central, causando a precipitação da serotonina nos tecidos. Estudos relatam casos de toxicidade da serotonina, inibindo a monoamina oxidase (MAO). Recentes avaliações mostraram que uma dose intravenosa de apenas 0,75 mg/kg de azul de metileno produziu pico de concentração plasmática de 500 ng/mL (1,6 µM), indicando que sua concentração no sistema nervoso central alcançou níveis suficientes para inibir a MAO. Esta substância é nociva por ingestão, devendo ser evitada a aspiração do produto sólido. Evitar o contato do produto com os olhos e com a pele. A substância é estável em condições ambientais, não requerendo maiores cuidados. Não estão disponíveis os valores críticos para a ingestão desta substância. Danos ao meio ambiente são esperados, comprometendo principalmente os animais (Cetus, 2005; Gillman, 2010).

Verifica-se nas informações descritas que a disponibilidade de dados toxicológicos e

ambientais dos corantes utilizados é bastante restrita, sendo que em muitos casos, apenas resultados preliminares estão disponíveis.

4.6 Elaboração das curvas padrão

Inicialmente, foram determinados os comprimentos de onda de absorção máxima ($\lambda_{máx}$) de cada corante dentro do intervalo visível (360 a 760 nm). A partir da solução estoque de 100 mg/L, foram preparados seis padrões com concentrações conhecidas entre 0 e 8,0 mg/L para o vermelho neutro e o alaranjado crisoidina, e entre 0 e 5,0 mg/L para o azul de metileno. O critério para o limite superior de concentração de cada corante foi o valor da sua absorbância, o qual não ultrapassou 1,00 UA para evitar perda da linearidade do detector por saturação em altas concentrações, causando desvios na lei de Lambert-Beer. Para cada padrão e cada concentração, foram preparadas três soluções e suas absorbâncias foram medidas nos respectivos $\lambda_{máx}$ (n = 3), zerando-se o equipamento com água destilada. A partir destas medidas, foram calculadas a média e o desvio-padrão para cada concentração, sendo preparado o gráfico de absorbância (UA) versus concentração (mg/L) para cada corante.

4.7 Ensaios de adsorção dos corantes no RBC

Para os testes de adsorção dos corantes no RBC, foram separadas alíquotas de 500 mL na concentração de 10 mg/L de cada corante. As amostras foram transferidas para béqueres de 1.000 mL, adicionou-se o RBC e promoveu-se a agitação em equipamento "jar-test" modelo 305-D-16 (Quimis Aparelhos Científicos Ltda.). O tempo de agitação, a concentração de RBC e a velocidade de agitação foram variáveis e encontram-se descritas na parte experimental deste estudo. Terminada a etapa de adsorção, o RBC foi retirado das soluções através de filtração inicial em peneira de aço inoxidável com malha de 100 mesh para a eliminação das partículas maiores, seguida de centrifugação por 5 minutos a 3.000 rpm em centrífuga modelo C-215 (Fanem do Brasil) para a eliminação das partículas menores. Considerando que após os testes de adsorção a concentração remanescente dos corantes foi quantificada por espectroscopia visível, a limpidez das amostras foi mandatória para evitar interferências indesejáveis. Durante a realização dos testes prévios, foram verificados os resultados de adsorção em função das variáveis tempo de contato, quantidade de RBC e velocidade de agitação. A partir dos resultados prévios, definiu-se que os intervalos a serem avaliados seriam entre 5 e 60 minutos de contato, 0,5 a 5,0 g/L de RBC e 40 a 160 rpm. Estas condições

foram estimadas a fim de obter a melhor eficiência, maximizando o tempo de contato, a concentração do adsorvedor e a agitação para cada um dos corantes.

4.8 Quantificação por espectrofotometria visível

A concentração remanescente dos corantes após a etapa de adsorção e a retirada do RBC foi determinada por espectroscopia visível utilizando-se equipamento modelo E-225-D (Celm) equipado com cubeta de vidro com 10 mm de caminho ótico. Para cada corante, foi feita a leitura de sua absorbância no $\lambda_{máx}$ e, com o auxílio das curvas padrão, suas contrações foram determinadas, possibilitando o cálculo da respectiva eficiência.

4.9 Construção de isotermas

Para se avaliar o processo de adsorção dos três corantes no RBC, foram construídas as isotermas para classificação de melhor caracterização. A partir das mesmas, foram obtidas informações sobre a favorabilidade, equilíbrio cinético e velocidade média de adsorção, calculando-se a relação adsorvato/adsorvedor na temperatura ambiente (25 ± 3 °C) e sem variação de pH (Moreno & Castilla, 2004). Foram preparadas soluções com concentrações diferentes dos três corantes e deixadas em contato com o RBC até atingir o equilíbrio do processo nas condições estabelecidas como ideais ao longo do trabalho, definidas no Item 5. Uma vez atingido o equilíbrio, foram determinados os valores de C_e (concentração de corante após o equilíbrio) e q_e (massa removida de corante por massa de RBC após o equilíbrio), valores estes determinados por espectroscopia visível conforme as metodologias descritas nos itens 4.7 e 4.8. A partir destas determinações, foram realizados os cálculos e construídas as curvas correspondentes de C_e/q_e versus q_e.

4.10 Teste comparativo com carvão ativado granulado

Após a obtenção dos resultados finais e o estabelecimento das condições ideais de operação para o RBC, foram realizados testes equivalentes para os três corantes utilizando como agente adsorvente o carvão ativado a fim de se verificar o desempenho comparativo entre os dois materiais. Considerando a granulometria do RBC e visando uma comparação mais equitativa, foi escolhido o carvão com tamanho de partículas o mais próxima possível do RBC, recaindo a escolha no carvão granulado ativado, o qual foi obtido através da firma

Filtrali (São Bernardo do Campo/SP). As amostras de CAG tiveram suas granulometrias determinadas à semelhança do RBC, como descrito no item 4.1 desta dissertação. O carvão ativado foi separado nas frações grossa (mesh 14, maior que 1,19 mm), intermediária (mesh 20, entre 1,19 e 0,84 mm) e fina (fundo, menor que 0,84 mm).

4.11 Testes toxicológicos

As soluções de teste com 10 mg/L de cada um dos corante e aquelas obtidas após os respectivos tratamentos com RBC nas condições ideais do processo tiveram a suas toxicidades para ambientes marinhos determinadas conforme a norma NBR 15.350 (ABNT, 2012) através do teste de desenvolvimento embrio-larval de ovos recém-fertilizados de ouriços-do-mar (*Lytechinus variegatus*, L). Para estes testes, animais adultos foram coletados na Ilha das Palmas (Guarujá-SP, Brasil) e mantidos sob condições controladas conforme a norma mencionada. A liberação dos gametas foi induzida através da injeção de 1,5 mL de KCl 0,5 molar na cavidade abdominal dos animais. Os gametas foram coletados separadamente, analisados e a fertilização foi feita adicionando-se a suspensão de esperma sobre a suspensão de ovócitos, ambos diluídos em água do mar. Cerca 500 ovos recém-fertilizados foram adicionados a cada amostra a ser avaliada e à solução controle (água do mar isenta de contaminantes). A seguir, os tubos de testes foram incubados a 25 ± 2 °C por um período de 12:12 horas (claro/escuro). Após 24 a 28 horas de desenvolvimento, os embriões foram avaliados, fixados pela adição de formaldeído (metanal) e observados ao microscópio em célula de Sedgewick-Rafter para a contagem do número de embriões normais em 100 indivíduos observados. A toxicidade foi determinada comparando os resultados das amostras com a solução controle usando o teste t de Student ($p = 0,05$). Os testes foram realizados em quadruplicata no laboratório de Ecotoxicologia da Universidade Santa Cecília. As amostras foram testadas puras (100 %) e em diluições múltiplas e progressivas utilizando-se um fator de diluição igual a 2.

4.12 Tratamento estatístico

As médias, os desvios-padrão e a obtenção das curvas padrão com suas equações e respectivos coeficientes de explicação (R^2) foram determinados utilizando-se o programa Microsoft Excel® for Windows® versão 2007. Após a finalização dos testes, foi aplicado o teste t de Student para a comparação entre as médias obtidas nos diversos ensaios. Todos os

ensaios foram realizados em triplicata exceto os testes de toxicidade que foram realizados em quadruplicata. Quando adequado, os resultados obtidos foram relatados como média ± desvio padrão.

4.13 Fluxograma experimental

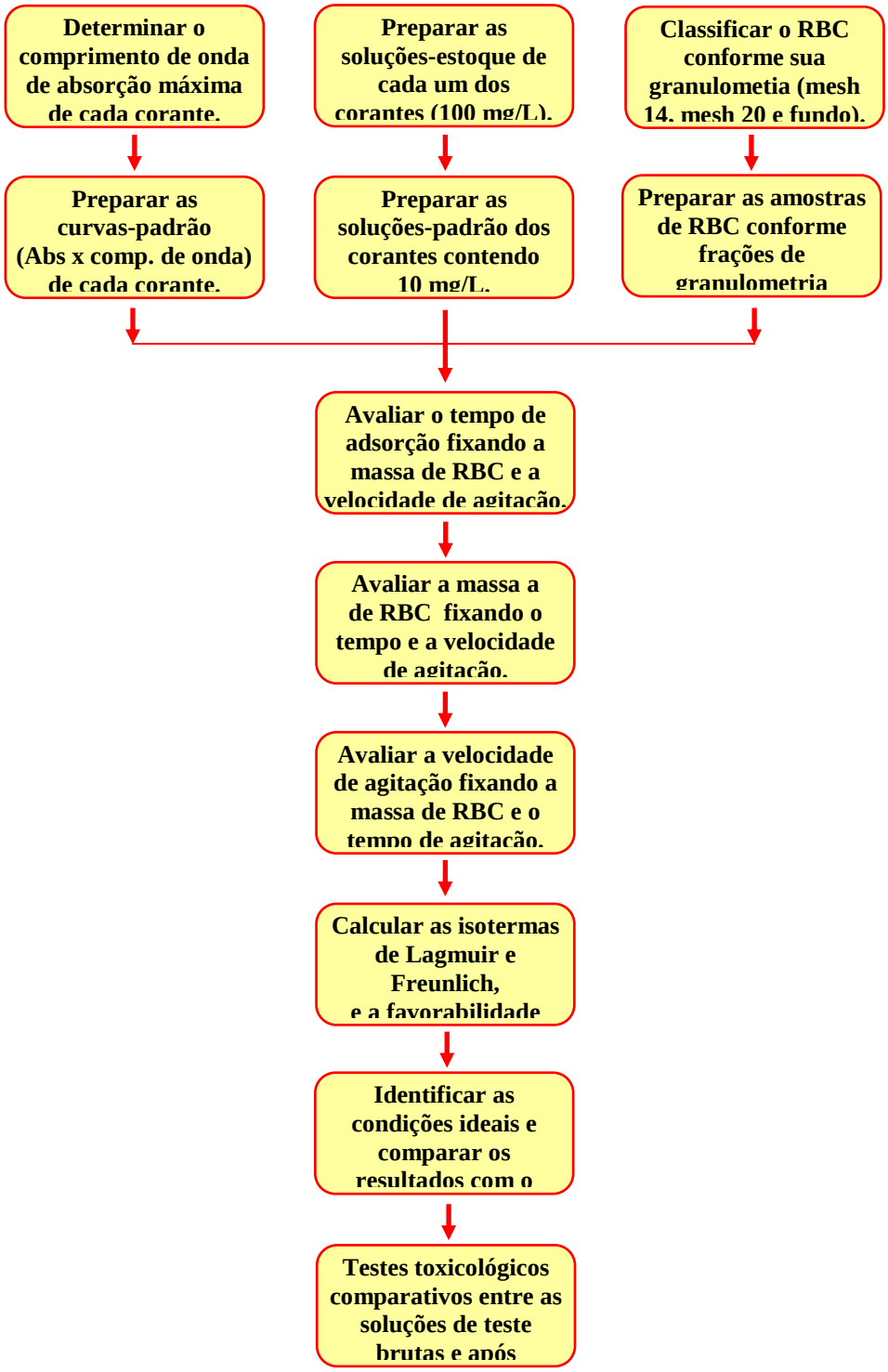

Figura 12. Fluxograma para a realização das etapas experimentais do projeto.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Testes preliminares

Conforme os objetivos do item 3, deveriam ser identificados diferentes corantes que apresentassem solubilidade em água e que possuíssem estrutura química que propiciasse sua adsorção no RBC. Foram avaliados corantes diretos, ácidos, reativos e catiônicos, sendo observado que aqueles com característica catiônica atendiam aos requisitos citados. Outro critério importante foi verificar se os corantes apresentavam utilização em escala industrial, de modo que os eventuais benefícios obtidos neste estudo tivessem maior aplicabilidade. Dentro destes critérios, foram escolhidos os corantes vermelho neutro, alaranjado crisoidina e azul de metileno já citados no item 4.5 desta dissertação. Nos testes preliminares, foram observadas grandes variações nos resultados, as quais estavam em desacordo com os cuidados analíticos e operacionais padronizados. Após a análise crítica dos experimentos, foi identificado que a granulometria do RBC era um fator importante, pois o fenômeno da adsorção depende da área específica. A partir da padronização granulométrica das amostras de RBC conforme descrito no item 4.1, os resultados passaram a apresentar a homogeneidade desejada. Desta forma, o material previamente fracionado por tamanho de partículas foi sempre utilizado nas proporções 28 % (grossa), 69 % (intermediária) e 3 % (fina) em todos os testes (Quadro 3).

5.2 Análises físico-químicas do RBC

No início dos testes, foram feitas diferentes análises para a caracterização do RBC. Os valores obtidos durante estas análises estão relacionados no Quadro 3. Os resultados a seguir refletem a média de 03 (três) ensaios.

Umidade e resíduo mineral fixo	0,02 % (m/m) e 3,1 % (m/m)
Distribuição granulométrica (grossa, intermediária e fina)	28 % maior que 14 mesh, 69 % entre 14 mesh e 20 mesh, 3 % menor que 20 mesh.
Área superficial média do RBC e de cada uma das suas frações	média do RBC = 104,78 m^2/g, grossa = 12,09 m^2/g, intermediária = 134,03 m^2/g, fina = 297,08 m^2/g
Densidade aparente (g/mL)	0,24 g/mL (natural), 0,28 g/mL (10 “taps”)
Condutividade e pH (a 2 g/L)	11,20 $\mu S/cm^2$ e 7,93

Quadro 03. Resultados da caracterização físico-química do RBC (n = 3).

5.3 Determinação do comprimento de absorção máxima ($\lambda_{máx}$)

Após os estudos preliminares, ficou decidido que as determinações da eficiência de adsorção seriam realizadas por espectroscopia visível por se tratar de técnica simples, eficiente, rápida e haver disponibilidade do equipamento na UNISANTA. Outro aspecto considerado é que todos os compostos avaliados apresentam coloração, sendo passíveis de serem detectados através da técnica escolhida.

Como primeira etapa dos testes, verificou-se a necessidade de se determinar o $\lambda_{máx}$ para cada um dos corantes, a fim de tornar o método o mais sensível possível. Deste modo, foram preparadas soluções individuais de cada corante na concentração de 2,0 mg/L, sendo feita a varredura em todo o intervalo visível (360 e 760 nm). Através destes testes, verificou-se que os $\lambda_{máx}$ foram de 512 nm para o vermelho neutro, 453 nm para o alaranjado crisoidina e 664 nm para o azul de metileno, conforme visto na Figura 13.

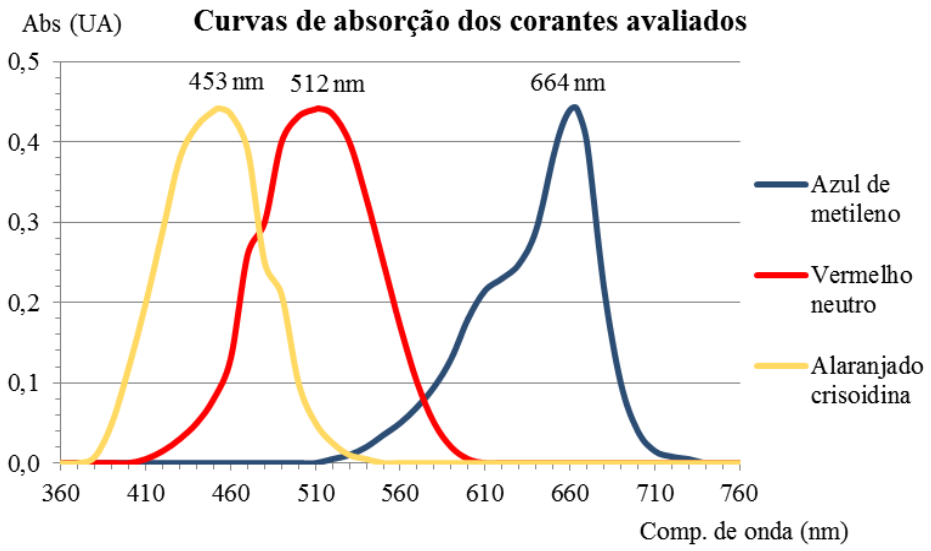

Figura 13. Determinação do comprimento de onda de absorção máxima ($\lambda_{máx}$) para os corantes vermelho neutro, alaranjado crisoidina e azul de metileno.

5.4 Obtenção das curvas padrão

Uma vez identificados os valores de $\lambda_{máx}$, foram preparadas as curvas padrão para cada um dos corantes conforme o item 4.6, a serem utilizadas nas determinações das eficiências de adsorção do RBC. Para cada padrão, foram preparadas e analisadas três amostras, determinando-se sua média e desvio padrão representados nas Figuras 14, 15 e 16.

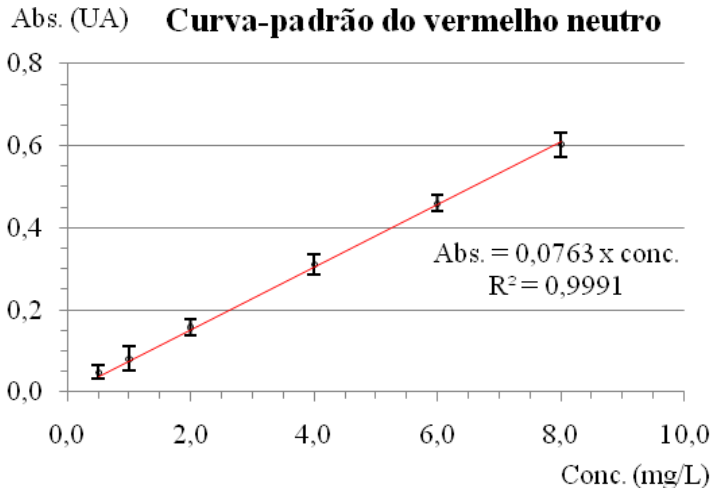

Figura 14. Curva-padrão para o vermelho neutro (n = 3).

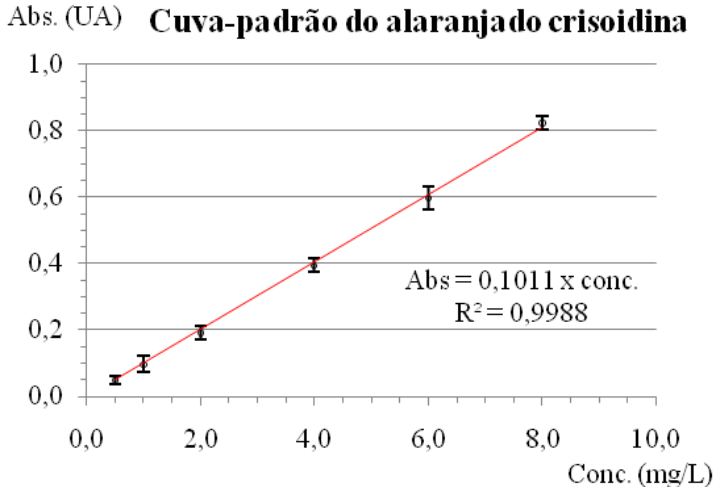

Figura 15. Curva-padrão para o alaranjado crisoidina (n = 3).

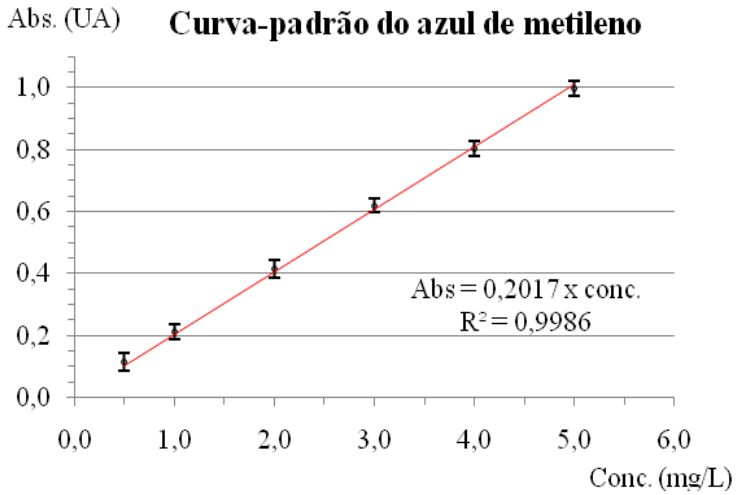

Figura 16. Curva-padrão para o azul de metileno (n = 3).

Com o uso do programa Excel® for Windows® 2007, foram traçadas as curvas, obtidas as equações lineares e seus respectivos coeficientes de explicação (R^2) todos acima de 0,998 o que indica a homogeneidade dos valores obtidos.

5.5 Vermelho neutro

Neste item foram determinadas as condições operacionais ideais, dentro dos intervalos propostos para este estudo, para a adsorção do corante vermelho neutro em RBC. Inicialmente foi estudado o comportamento de adsorção em relação ao parâmetro tempo de contato entre o adsorvato (corante) e o adsorvente (RBC).

Amostras de 500 mL de solução contendo 10 mg/L do corante foram preparadas de acordo com o item 4.5, sendo os testes de adsorção realizados sob velocidade de agitação de 100 rpm e concentração de 2,0 g/L de RBC (valores preliminares). O tempo de contato variou entre 5 e 60 minutos que foi a faixa ideal determinada nos testes prévios. Para cada condição experimental de tempo, foram executados três ensaios, sendo que as médias e seus respectivos desvios padrão estão expressos no gráfico de eficiência de adsorção versus tempo de contato visto na Figura 17.

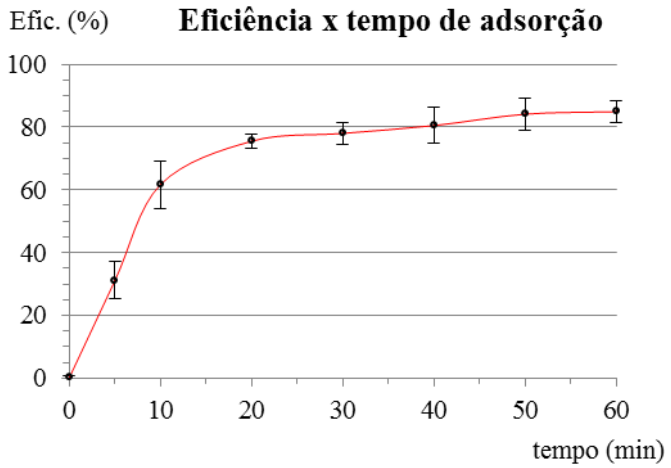

Figura 17. Eficiência de adsorção (%) versus tempo de contato (min) para o vermelho neutro (n = 3), mantendo-se constantes os parâmetros velocidade de agitação (100 rpm) e concentração de RBC (2,0 g/L).

Na Figura 17 é possível observar que em apenas 10 minutos, a eficiência de adsorção já ultrapassou 60 %, tendendo a se estabilizar após 20 minutos na faixa entre 75 e 85 %. Nesta primeira série de ensaios, foi possível verificar que tempos superiores a 20 minutos não aumentavam de forma significativa a eficiência de adsorção, sendo então fixado este intervalo

para os ensaios seguintes.

Na continuação, foi avaliada a eficiência de adsorção em função da concentração de RBC, utilizando-se o tempo de contato (20 minutos) como parâmetro já definido e a velocidade de agitação (100 rpm) como parâmetro ainda preliminar. Nestas condições, variou-se a concentração de RBC entre 0,5 e 5,0 g/L e, após a realização dos ensaios, foi elaborada a Figura 18.

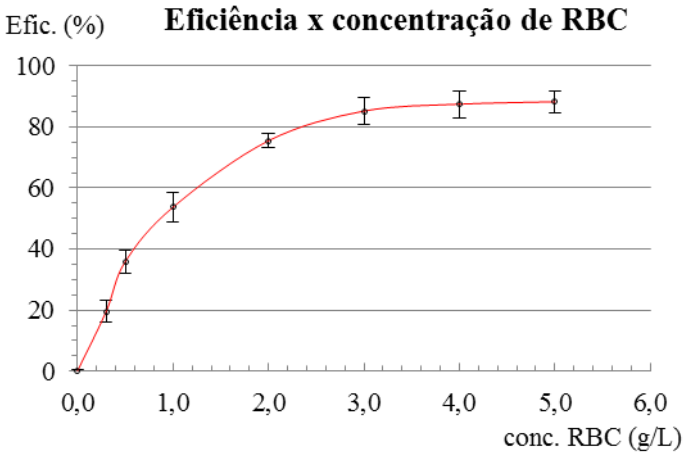

Figura 18. Eficiência de adsorção (%) versus concentração de RBC (g/L) para o vermelho neutro (n = 3), mantendo-se constantes os parâmetros tempo de contato (20 min) e velocidade de agitação (100 rpm).

Na Figura 18 pode ser verificado que o aumento da eficiência é bastante acentuado com a variação da concentração de RBC, ultrapassando 75 % com 2,0 g/L e estabilizando-se entre 85 e 88 % para concentrações entre 3,0 e 5,0 g/L. Desta forma, decidiu-se fixar este parâmetro em 2,0 g/L e finalmente avaliar a variação da eficiência de adsorção em relação a velocidade de agitação no "jar-test".

Para finalizar os testes com este corante, foram executados os ensaios para velocidade de agitação, definindo-se o intervalo de teste entre 40 e 160 rpm e fixando-se o tempo de contato em 20 min e a concentração de RBC em 2,0 g/L (valores finais). Terminada esta série de testes, verificou-se que a partir de 90 rpm, inicia-se a estabilização da eficiência de adsorção, sendo que acima de 100 rpm o processo fica constante na faixa entre 75,5 e 77,8 % como visto na Figura 19.

Após os testes para o vermelho neutro, verificou-se que nas condições 20 min de contato, concentração de 2,0 g/L de RBC e velocidade de agitação de 100 rpm foi obtida uma eficiência de adsorção de 75,49 ± 2,32 %, bastante satisfatória considerando-se que o RBC é um produto atualmente sem uso e com custo irrisório.

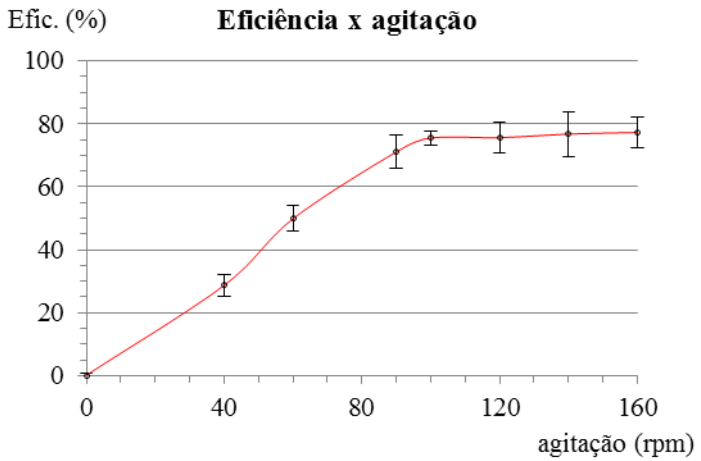

Figura 19. Eficiência de adsorção (%) versus velocidade de agitação (rpm) para o vermelho neutro (n = 3), fixando-se as variáveis tempo de contato (20 min) e concentração de RBC (2,0 g/L).

5.6 Alaranjado crisoidina

Nesta série, foram duplicados os procedimentos realizados no item 5.5 substituindo-se o vermelho neutro por alaranjado crisoidina. A partir do conhecimento adquirido com o primeiro corante, a mesma sequência de testes foi executada, iniciando-se pelo estudo da eficiência de adsorção em função do tempo de contato. Verificou-se comportamento similar ao vermelho neutro, com estabilização da adsorção após 20 min de contato. Estes resultados podem ser vistos na Figura 20.

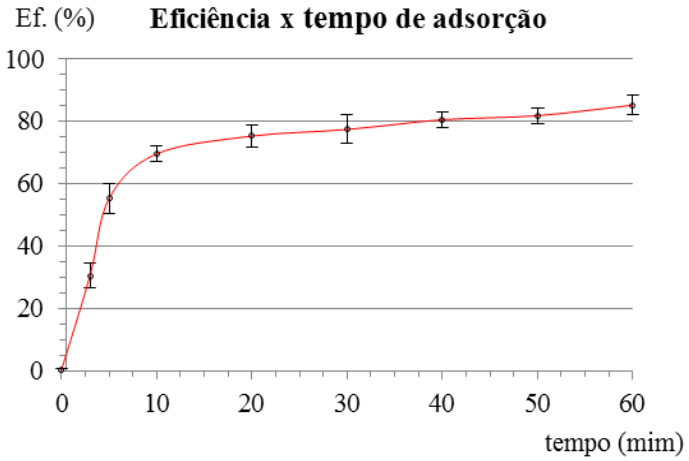

Figura 20. Eficiência de adsorção (%) versus tempo de contato (min) para o alaranjado crisoidina (n = 3), mantendo-se constante os parâmetros velocidade de agitação (100 rpm) e concentração de RBC (2,0 g/L).

O acentuado aumento da eficiência de adsorção em função do tempo de contato exibido

na Figura 20 sugeriu uma boa afinidade entre o alaranjado crisoidina e o RBC. Pode ser verificado que aos 10 minutos a eficiência já atingiu 70 % e, a partir de 20 minutos, tendeu a ocorrer a estabilização do processo com valores oscilando entre 75 e 85 % de eficiência. Deste modo, ficou padronizado o tempo de 20 minutos para a sequência dos ensaios com o alaranjado crisoidina, valor este também obtido para o vermelho neutro, permitindo uma melhor comparação experimental entre os dois corantes. Esta similaridade pode ser justificada pelo fato que estes dois corantes possuem características químicas bastante similares (ambos têm natureza catiônica) e, provavelmente, apresentem o mesmo mecanismo de adsorção no RBC.

Na sequência, foi fixado o parâmetro tempo em 20 min (valor definitivo) e a velocidade de agitação em 100 rpm (valor ainda preliminar) e variada a concentração de RBC na faixa entre 0,5 e 5,0 g/L, obtendo-se os dados da Figura 21 que exibe os valores médios dos testes feitos em triplicata.

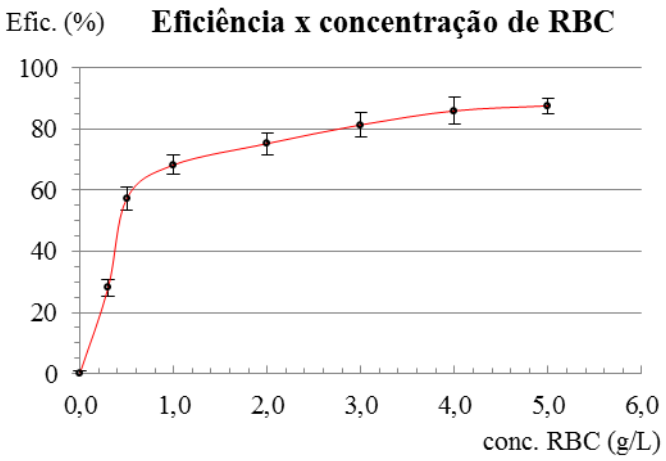

Figura 21. Eficiência de adsorção (%) versus concentração de RBC (g/L) para o alaranjado crisoidina (n = 3), fixando-se as variáveis tempo de contato (20 min) e a velocidade de agitação (100 rpm).

Assim como obtido para o vermelho neutro, o alaranjado crisoidina também apresentou boa eficiência de adsorção, a qual se estabilizou na faixa entre 75 e 87 % para concentrações acima de 2,0 g/L de RBC.

Uma vez fixada a concentração de RBC em 2,0 g/L, foi realizado o teste final para avaliar o efeito da velocidade de agitação, o qual repetiu os passos já descritos no item 5.5. Pode ser verificado na Figura 22 que, a partir da velocidade de agitação de 80 rpm, a eficiência tendeu a se estabilizar em valores entre 71 e 79 %, considerado bastante efetivos para o tempo de contato escolhido de apenas 20 min.

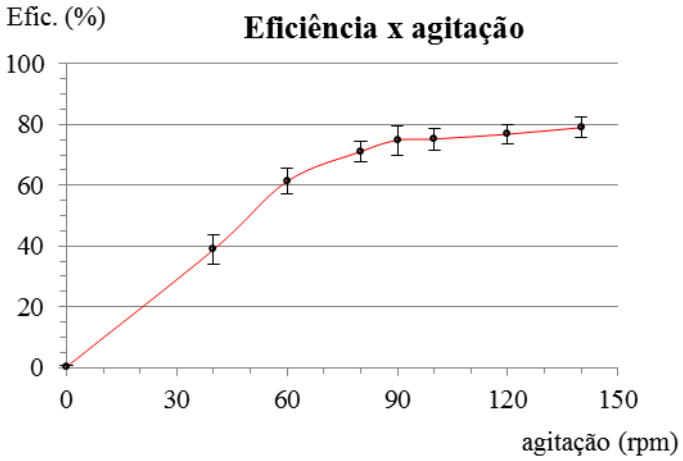

Figura 22. Eficiência de adsorção (%) versus velocidade de agitação (rpm) para o alaranjado crisoidina (n = 3), com tempo de contato (20 min) e concentração de RBC (2,0 g/L) fixos.

5.7 Azul de metileno

Na terceira série de testes, foram avaliados os mesmos parâmetro operacionais dos corantes anteriores, sendo utilizado o azul de metileno. Partindo do conhecimento já adquirido nos outros experimentos, inicialmente foram preliminarmente fixadas a concentração de RBC (2,0 g/L) e velocidade de agitação (100 rpm), sendo avaliado o efeito do tempo de contato na eficiência da adsorção.

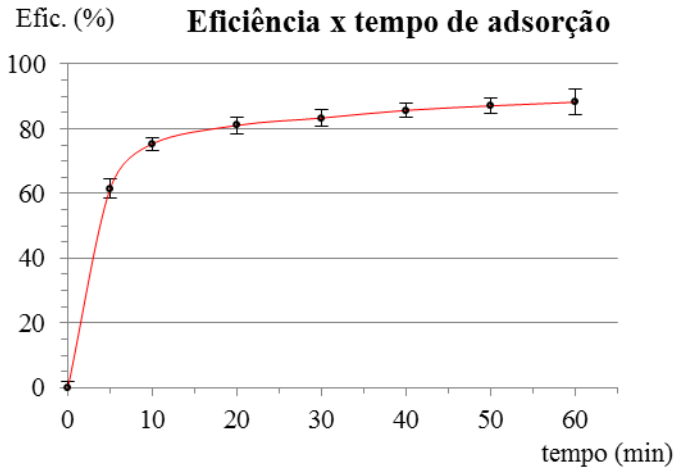

Figura 23. Eficiência de adsorção (%) versus tempo de contato (min) para o azul de metileno (n = 3), mantendo-se constante os parâmetros velocidade de agitação (100 rpm) e a concentração de RBC (2,0 g/L).

Observa-se que a inflexão da curva apresentada na Figura 23 é mais acentuada do que

para o vermelho neutro e o alaranjado crisoidina, sugerindo uma afinidade superior para este corante. Após o tempo de 20 minutos, foram obtidas eficiências de adsorção na faixa entre 81 e 88 %, evidenciando o bom desempenho do RBC também para este corante.

Dentro da sequência experimental já utilizada para os outros corantes, o tempo de adsorção foi fixado em 20 minutos (valor final) e foi avaliada a eficiência de adsorção em função da concentração de RBC, utilizando-se a velocidade de agitação provisória de 100 rpm. Os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 24.

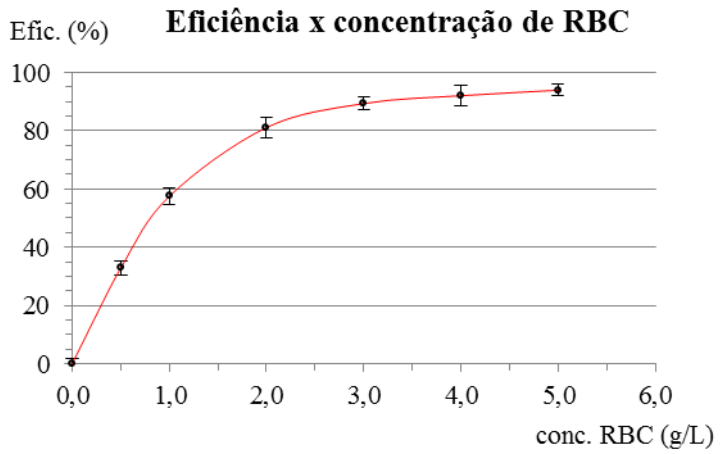

Figura 24. Eficiência de adsorção (%) versus concentração de RBC (g/L) para o azul de metileno (n = 3), fixando-se as variáveis tempo de contato (20 min) e a velocidade de agitação (100 rpm).

Nota-se que para concentrações de RBC acima de 2,0 g/L, as eficiências do processo de adsorção apresentaram valores acima de 80 %. Esta concentração foi fixada em 2,0 g/L para facilitar a comparação com os outros corantes avaliados. Para finalizar este item, foram fixadas as variáveis concentração de RBC (2,0 g/L) e tempo de contato (20 min), passando-se a estudar a dependência da eficiência de adsorção em relação à velocidade de agitação. Após a realização dos testes em triplicata, foram obtidos os resultados exibidos na Figura 25.

Assim como para os outros corantes avaliados neste estudo, foram obtidos resultados positivos para as condições tempo de contato de 20 minutos, concentração RBC 2,0 g/L e velocidade de agitação de 100 rpm.

Após a discussão dos resultados apresentados nos itens 5.5, 5.6 e 5.7, foi possível verificar que o RBC é um eficiente adsorvedor de corantes catiônicos em meio aquoso, podendo ser utilizado com a finalidade de reduzir contaminações por estes materiais em efluentes industriais, colaborando com o atendimento das normas regulatórias vigentes a um custo marginal, uma vez que grandes quantidades deste material são descartados em aterros

industriais. A eventual utilização do RBC nas aplicações previstas neste estudo também irá contribuir na redução de impactos ambientais pelo menor descarte do RBC em aterros.

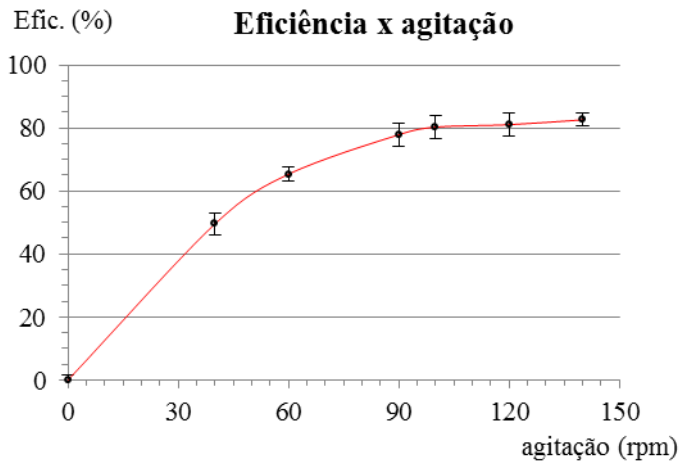

Figura 25. Eficiência de adsorção (%) versus velocidade de agitação (rpm) para o azul de metileno (n = 3), com tempo de contato (20 min) e concentração de RBC (2,0 g/L) fixos.

5.8 Testes comparativos com carvão ativado granulado

Uma vez definidos os parâmetros ideais para o processo de adsorção dos corantes catiônicos em RBC, foram realizados testes comparativos utilizando carvão ativado granulado que é um dos materiais mais utilizados em processos industriais de grande escala. Antes do teste comparativo, foi realizada a determinação do tamanho de partículas do CAG utilizado, obtendo-se 46 % maior que 14 mesh, 9 % entre 14 mesh e 20 mesh, e 45 % menor que 20 mesh, o que indica que a média ponderada do CAG é similar a do RBC (1,05 mm para o RBC, 1,01 mm para o CAG).

Para estes dois adsorventes, foram realizados três ensaios utilizando-se as condições identificadas como ideais para o RBC, ou seja, 2 g/L de material adsorvente, 20 min de tempo de adsorção e 100 rpm de velocidade de agitação. Deve ser frisado que estas condições podem não ser as ideais para o CAG, mas como o objetivo deste trabalho é a verificação da viabilidade do RBC como material adsorvente, foi utilizada a melhor situação para o RBC e efetuada a comparação RBC x CAG nas mesmas condições.

Como visto no Quadro 4, as eficiências de adsorção dos corantes vermelho neutro e alaranjado crisoidina foram um pouco superiores no CAG mas, para o azul de metileno, o RBC foi mais eficiente. Estes resultados corroboram os indicadores obtidos nos itens 5.5 a 5.7 nos quais foi verificado que o RBC possui melhor afinidade ao azul de metileno em

comparação aos outros dois corantes.

Material adsorvente	Eficiência (%)		
	alaranjado crisoidina	vermelho neutro	azul de metileno
RBC	81,3	86,0	95,9
CAG	92,2	90,0	93,3

Quadro 4. Comparação da eficiência de adsorção entre o RBC e o CAG (n = 3).

5.9 Testes de toxicidade

Como a proposta deste estudo é utilizar o RBC para a redução de corantes em efluentes industriais, faz-se necessário verificar se este material não apresenta toxicidade própria, o que poderia agredir o meio ambiente prejudicando seu uso. Para tanto, foram comparados os dados de desenvolvimento de embriões de ouriços-do-mar no controle (água marinha isenta de poluentes) e em água marinha após o contato com o RBC nas condições padrão (2 g/L, 20 min e 100 rpm) mas sem a utilização de corantes.

Observou-se que na concentração 100 %, a água tratada com RBC apresentou desenvolvimento embrio-larval igual 78 % em comparação ao controle, resultando em diferença estatisticamente significativa através do teste t de Student (p = 0,001). Para as demais diluições (de 50,0 até 3,1 %), não foram encontradas diferenças estatisticamente significativas em relação ao controle (p > 0,05), obtendo-se inclusive resultados superiores ao controle nas diluições entre 12,5 e 3,1 %. Estes resultados incluindo os respectivos desvios padrão podem ser vistos na Figura 26.

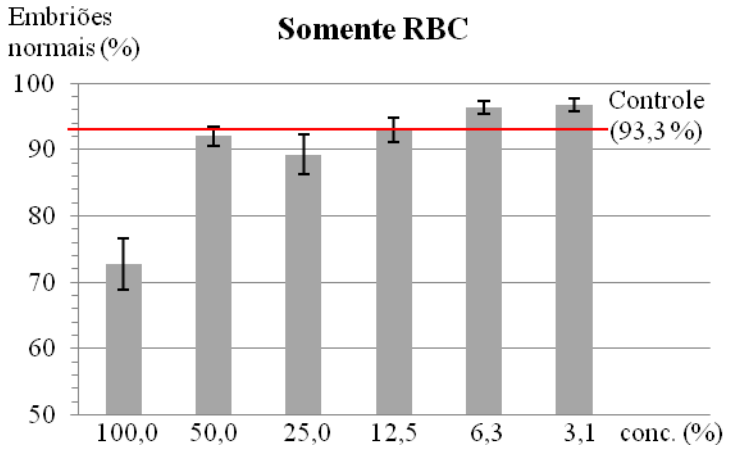

Figura 26. Comparação da toxicidade de amostras de água tratada com RBC em diferentes concentrações.

Verifica-se que na maioria das diluições, a água tratada com RBC não apresentou diferenças em relação ao padrão, sugerindo que este material apresenta toxicidade muito baixa. Caso algum efluente tratado com RBC venha a ser descartado em algum corpo receptor, mesmo com uma baixa diluição há indícios estatisticamente significativos que não haverá prejuízos ambientais.

Para confirmar estes dados, foi preparada uma solução contendo 10 mg/L de azul de metileno dissolvido em água marinha isenta de outros poluentes. Testes de desenvolvimento embrio-larval realizados para esta amostra em diferentes concentrações (entre 25,0 e 0,4 %) apresentaram resultados tóxicos e estatisticamente diferentes do controle (água marinha isenta de poluentes). Na sequência, a água marinha contendo 10 mg/L de azul de metileno foi tratada com RBC nas condições de melhor desempenho (2,0 g/L, 20 min e 100 rpm) e posteriormente submetida ao teste com embriões, observando-se toxicidade estatisticamente significativa apenas nas diluições 25,0 e 12,5 % e resultados comparáveis ao controle em todas as amostras entre 6,3 e 0,4 %. Desta forma, há indícios estatisticamente significativos que o tratamento com RBC reduziu a toxicidade das amostras pela adsorção do composto tóxico (azul de metileno). Estes dados e seus respectivos desvios padrão podem ser vistos na Figura 27.

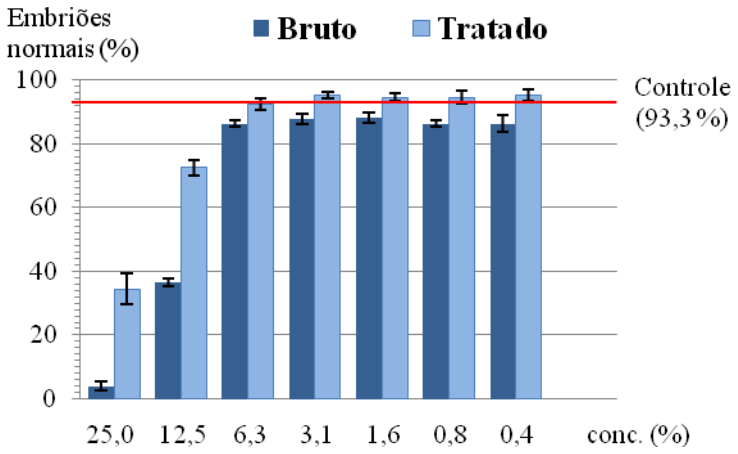

Figura 27. Comparação da toxicidade de amostras de água bruta (sem tratamento) e tratada (após a adsorção em RBC) em diferentes concentrações.

5.10 Construção das isotermas de adsorção

Para a obtenção das informações relativas à favorabilidade do processo de adsorção dos três corantes no RBC, foram feitos testes utilizando-se concentrações diferentes destes materiais na faixa entre 1,0 e 10,0 mg/L. Os corantes ficaram em contato com o RBC nas

condições ideais (2,0 g/L e 100 rpm) mas o tempo de contato foi estendido até se atingir o equilíbrio, o que ocorreu após cerca de 120 min. Após a exposição das soluções ao RBC, foram calculadas as variáveis qe (quantidade de corante adsorvido por grama de adsorvente) e Ce (concentração do corante ainda presente na solução ao se atingir o equilíbrio), dados estes que permitiram obter os gráficos de qe versus Ce para cada material.

Verificou-se que para os três corantes, foram obtidas isotermas com o formato sigmóide ou esférica que melhor se adaptaram a cinética da reação, sugerindo que os sítios de sorção são energeticamente heterogêneos, que a adsorção inicial é baixa e que a mesma aumenta rapidamente à medida que o número de moléculas adsorvidas se amplia, mostrando uma associação denominada cooperativa. A semelhança obtida para os três corantes pode ser atribuída ao fato de que todos possuem estruturas catiônicas.

Para o corante vermelho neutro, pode ser verificado na Figura 28 que a velocidade inicial é pequena, mas aumenta conforme curva sigmóide polinomial de 2ª ordem para maiores concentrações iniciais do corante. O formato sigmóide (R^2 = 0,9255) sugere que o processo é favorável e não reversível, sendo que após a formação da monocamada, o material ainda apresenta capacidade para adsorver o corante.

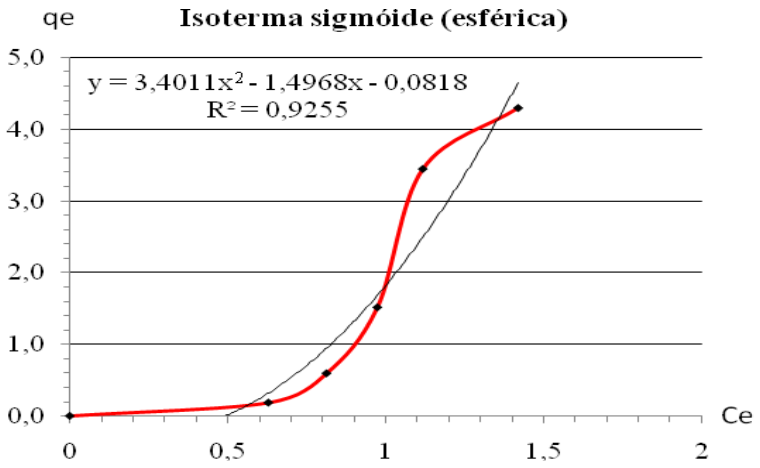

Figura 28. Isoterma do tipo sigmóide (ou esférica), característica de porosidade heterogênea e com adsorção cooperativa para o corante vermelho neutro (n = 3).

Seguindo a mesma tendência do corante anterior, o alaranjado crisoidina apresentou isoterma sigmóide polinomial de 2ª ordem (Figura 29), sugerindo que esta adsorção também tem característica favorável e não reversível, com velocidade inicial pequena e aumentado rapidamente para maiores concentrações. Foi obtido coeficiente de explicação (R^2) igual a

0,9023, indicando boa adesão dos pontos à curva.

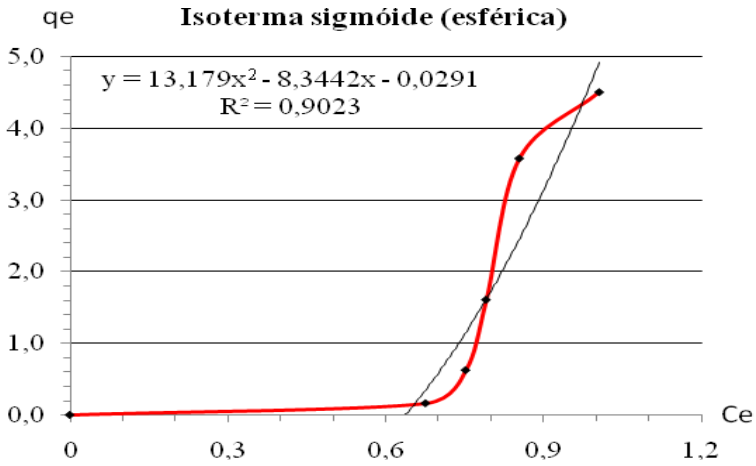

Figura 29. Isoterma do tipo sigmóide (ou esférica), característica de porosidade heterogênea e com adsorção cooperativa para o corante alaranjado crisoidina (n = 3).

Finalmente para o azul de metileno, obteve-se a mesmo aspecto para a curva qe versus Ce, observando-se característica sigmóide polinomial de 2ª ordem, exatamente como ocorrido para os corantes anteriormente citados. A Figura 30 mostra um aumento inicial da curva intermediária aos outros dois corantes, acelerando a partir de valores de Ce maior que 0,3. O valor do coeficiente de explicação (R^2) foi igual a 0,9089 indicando uma boa adesão dos pontos à curva, típicos para o processo avaliado.

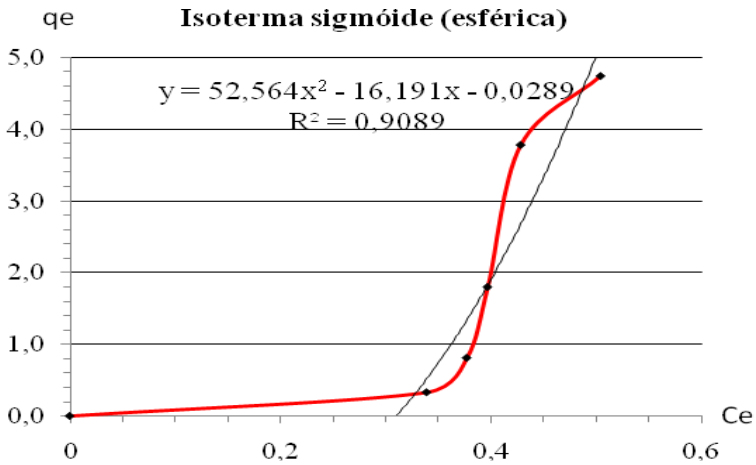

Figura 30. Isoterma do tipo sigmóide (ou esférica), característica de porosidade heterogênea e com adsorção cooperativa para o corante azul de metileno (n = 3).

6. CONCLUSÕES

Após os testes realizados e descritos no item 5 da presente dissertação, foi possível se obter as seguintes conclusões:

a) O RBC mostrou alta eficiência para os corantes catiônicos testados dissolvidos em meio aquoso, apresentando eficiência entre 75,2 e 81,1 % em apenas 20 minutos, na concentração de 2,0 g/L e rotação de 100 rpm;

b) O RBC mostrou ser passível de utilização como material adsorvedor, substituindo materiais tradicionais que requerem altas quantidades de energia, produzem gases poluentes e agravam o consumo de recursos naturais;

c) A área superficial de adsorção do RBC mostrou-se equivalente ao carvão ativo granulado sem passar por processos de ativação;

d) O RBC apresentou baixa toxicidade ao ambiente marinho e reduziu a toxicidade de solução contendo corante, pela adsorção deste material tóxico;

e) A simplicidade de utilização, a velocidade de adsorção e o custo marginal são os resultados mais significativos deste trabalho;

f) As isotermas sigmóides polinomiais de 2ª ordem sugerem que o processo de adsorção é favorável e não reversível.

7. REFERÊNCIAS

1. ABIQUIM – Associação Brasileira de Indústrias Químicas. Fabricantes de corantes e pigmentos. Disponível em: www.abiquim.or.br. Acesso em: Abril/2012.
2. ABIT – Associação Brasileira das Indústrias Têxteis e Confecção. Entidade representativa das indústrias de toda cadeia do setor têxtil e do vestuário. Notícias, serviços, dados e fotos. Acesso em: Abril/2012.
3. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 15.350: Ecotoxicologia aquática – toxicidade crônica de curta duração – método de ensaio com ouriços-do-mar. Rio de Janeiro: 2012.
4. Ammann, H.M.; B. Terry. Effect of aniline on Chlorella vulgaris. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 1985. 35, 234–239.
5. ANAEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica. Cogeração de energia. Disponível em www.anael.gov.br. Acesso em: Junho/2012.
6. A.O.A.C., Official Methods of Analyses of the Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, 1990.
7. Baggio, A. Proposta para Remoção de Fenóis e Aplicação de Análises Quimiométricas no Estudo de Subproduto Líquido de Indústria Petroquímica. Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, Brasil, 2007. Dissertação de Mestrado.
8. Bastian, E.Y.O. Guia técnico ambiental da indústria têxtil. São Paulo: CETESB-SINDITEXTIL, 2009
9. Blanco, C.C.; Campana, A.M.G.; Barreto, F.A. Derivative spectrophotometric resolution of mixtures of the food colorants Tartrazine, Amaranth and Curcumin in a micellar medium. Talanta. 1996; 43: 1019-1027.
10. Braile, P.M.; Cavalcante, J.E.W.A. Manual de tratamento de águas residuais. São Paulo, CETSB, 1979. p.764.
11. Briddle, P.; Timberlake, C.F. Anthocyanins as natural food color-selected aspects, Food Chemistry. 1997. 58, 103-109.
12. Boonamnuayvitaya V. *et al*. Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde. Separation and purification technology. 2005. 42, 159-168.
13. Bronw, D.; ANLIKER, R. Dyetuffs and the environment – A risk assessment. Risk assessment of chemical in the environment. The Royal Soc. of Chem. 1988. 398 – 413.
14. Cetus Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda. Ficha de informações de segurança de produtos químicos – Azul de metileno. 2005. Acesso em: Outubro/2012.

15. Chandra, T.C. et al. Adsorption of basic dye onto activated carbon prepared from durian shell: Studies of adsorption equilibrium and kinetics. Chemical Engineering Journal, 2006.
16. Chaves, K.O. Cinética de adsorção de corantes índigo carmim em biomassa fungica morta de *Aspergillus niger* tratado alternadamente com soluções ácida e alcalina. II Congresso de pesquisa de Inovação de Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica, João Pessoa, PB, 2007.
17. Chiou, M.S.; Li, H.Y. Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solutions and chemical cross-linked chitosan beads. Chemosphere. 2003. 50, 1095-1195.
18. Chiou, M.S.; Ho, P.Y.; Li, H.Y. Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. Dyes and Pigments. 2004. 60, 69-84.
19. Christie, R. Color chemistry. Cambridge, United Kingdom: The Royal Society of Chemistry. 2001.
20. Coelho, E.R.C.; Vazzoler, H. Capacidade de adsorção frente às isotermas de Langmuir e Freundlich para atrazina em materiais zeolíticos e carbonosos utilizados em tratamento de água na remoção de matéria orgânica natural e sintética. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES, 2005.
21. COELHO, S. T., Mecanismos para implementação da co-geração de eletricidade a partir de biomassa. Um modelo para o Estado de São Paulo. Tese de D.Sc., Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil. 1999.
22. CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, Publicada no DOU nº 053, de 18/03/2005, págs. 58-63, Alterada pela Resolução 410/2009 e pela 430/2011, disponível em http://www.mma.gov.br. Acesso em: Abril/2012.
23. Constant, P.B.L.; Strigheta, P.C.; Sandi, D. Corantes alimentícios - Boletim CEPPA. 2002. 20, 203-220.
24. Correia, V.M.; Stephenson, T.; Judd, S.J. Characterization of textile wastewaters – A review. Environmental Technology. 1994. 15, 917-929.
25. CTC – Centro Tecnológico da Cana. Descrição da espécie. Disponível em: www.ctc.org.sp. Acesso em: Maio/2012.
26. Dafico, D.A. Método de produção de cinza de casca de arroz para utilização em concretos de alto desempenho. 2003.
27. 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 2005. 28, 433-437.

28. Dellamatrice, P.M. Biodegradação e toxicidade de corantes têxteis e efluentes de estação de tratamento de águas residuárias de Americana, SP. Tese de doutorado em Ecologia de Agroecossistemas da Universidade de São Paulo, USP, 2005.
29. Dizge, N.C.; Memirbras, M.; Kobia, S. Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: kinetic and equilibrium studies. J. Hazard. Mater. 2007 v.150.
30. Downham A.; Collins P. Coloring our foods in the last and next millennium International Journal of Food Science and Technology. 2000. 35, 522.
31. Ebah. Rede social para o compartilhamento academic. Corantes alimentares. Disponívem em www.ebah.com.br. Acesso em: Fevereiro/2012.
32. EMBRAPA- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Cana de Açucar. Disponível em www.embrapa.br. Acesso em: Fevereiro/2012.
33. Ferreira, L.O. *et al*. Aplicação das técnicas de eletrofloculacão e adsorção química no tratamento do corante azul de metileno. FAPEMIG, 2008.
34. Fontenot, E. J.; M. I. Beydilli, Y.; H. Lee; Spyros, G. P. Kinetics and inhibition during the decolorization of reactive anthraquinone dyes under methanogenic conditions. Water Science and Technology. 2002. 45, 105-111.
35. Furlan, F.R. Avaliação da eficiência do processo de coagulação-floculação e adsorção o tratamento de efluentes têxteis.– Universidde Federal de Santa Catarina, Santa Catarina. Dissertação (Mestrado). 2008.
36. Giles, C.H.; MacEwan, T.H.; Nakhwa, S.N.; and Smith, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. Chemical Society Journal. 1960. 3973-3993.
37. Gilmman, PK. CNS toxicity involving methylene blue: the exemplar for understanding and predicting drug interactions that precipitate serotonin toxicity. PsychoTropical Research, Bucasia, Queensland, Australia. Journal Psychopharmacol. 2010. 25, 429-436
38. Giorgi, A.; Malacalza, L. Effect of an industrial discharge on water quality and periphyton structure in a pampean stream. Environmental Monitoring and Assessment. 2002. 75, 107 -119.
39. Gomes, P. B.; Mata, V. G.; Rodrigues, A. E. Production of rose geranium oil using supercritical fluid extraction. Journal of Supercritical Fluids, 2008, 41, 50-60.
40. Gomez, C. J. et al. Further applications of a revisited summative model for kinetics of

biomass pyrolysis. Ind. Eng. Chem. Res., Washington. 2005a. 43(4), 901-906.

41. Gomez, V.S. et al. Preparation of activated carbons from chestnut wood by phosphoric acid-chemical activation. Study of microporosity and fractal dimension. Materials Letters. 2005b, 59, 846–853.
42. Gouveia D. Politécnica Engenharia Metalúrgica. Analise de Área superficial de material poroso, USP-SP. 2012
43. Guaratini, C. C. I.; Zanoni, M. V. B. Corantes Têxteis. Química Nova. 2000. 23, 71-78.
44. Gupta, V.K.; Suhas, A. Application of low-cost adsorbents for dye removal. A review. Journal of Environmental Management. 2009.
45. Gupta, V. K.; Ali, I. Utilization of bagasse of fly ash (a sugar industry waste) for the removal of copper and zinc from wastewater. Sep. Purif. Technol. 2000. 18, 131-140.
46. Graça, L. R.; A. Puzzi; E. Severino R,; A.S. Bartolotto; D.S.F. Guerra e K.T.B. Figueiredo. Comparação entre a produção de camarão sete-barbas e de fauna acompanhante pela frota de pequeno porte sediada na Praia de Perequê, Estado de São Paulo, Brasil. Boletim do Instituto de Pesca, São Paulo. 2002. 28(2), 189-194.
47. Haniffa M. A.; Selvan S.A. Relative toxicity of bleaching, dyeing and mixed textile-mill effluents to the freshwater fish Dreochormis mossambicus (Trewaves), Journal Environmental Biologic. 1991. 12, 359-362.
48. Hassemer, M.E.N.; Sens, M.L. Tratamento do efluente de uma indústria têxtil. Processo físico-químico com ozônio e coagulação/floculação. Engenharia Sanitária e Ambiental. 2002.
49. Hayashi, J., Yamamoto, N., Horikawa, T., Muroyama, K. & Gomes, V. Preparation and characterization of high-specific-surface-area activated carbons from K2CO3 treated waste polyurethane. Journal of Colloid and Interface Science. 2005. 281(2), 437-443.
50. Heine, B. Auxiliaries: Cognitive forces and grammaticalization. Oxford University Press. New York, 1993.
51. Hirata, M. et al. - Journal Science, of Colloid and Interface 2002, 254, 17.
52. Ho, Y.S.; McKay, G.A. kinetic study of sorption by biosorbent waste product pith. Resources, Conservation and Recycling, 1999.
53. Instituto Adolfo Lutz. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v.1: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos, edição 3. São Paulo: IMESP. 1985.
54. Jozwiak, W.K. *et al*. Oxidative decomposition of Acid Brown 159 dye in aqueous solution by H_2O_2./Fe^{+2} and ozone with GC/MS analysis. Dyes and Pigments. 2007.
55. Kerkhof, P. J. A. M. Fluid Bed Drying: Basics and Challenges. Proceedings of the 11th

International Drying Symposium. Keynote Lecture. Poland, 1996.

56. Knackmuss, H.J. Basic knowledge and perspectives of bioelimination of xenobiotic compounds. Journal of Biotechnology. 1966. 51, 287-295.
57. Kolpin, D. W.; Furlong, E. T.; Meyer, M. T.; Thurman, E. M.; Zaugg, S. D.; Barber, L. B., Buxton; H. T. Pharmaceuticals, hormones, and other Organic wastwater contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: a national reconnaissance. Environmental Science Technology. 2002. 36, 1202-1211.
58. Kumar, R.; Majeti, N.V. A review of chitin and chitosan applications. Reactive & Functional Polymers. 2000. 46, 1-27.
59. Kunz, A.; Peralta-Zamora, P.; Moraes, S. G.; Duran, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. Química Nova. 2002. 25(1), 78-82.
60. Kusvuran, E. *et al*. Comparison of the treatment methods efficiency for decolorization and mineralization of Reactive Black 5 azo-dye. Journal of Hazardous Materials. 2005.
61. Lagergren S. Bil. K. Sven. Vatenskapasad. Handl. 1898.
62. Lambrecht, R. Adsorção do corante azul 5G em carvão ativado e em xisto retortado. Paraná: Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá. 2007. Tese (Mestrado).
63. Leão, M.M.D.; Carneiro, E.V.; Schwabe, W.K.; Ribeiro, E.D.L.; Torquetti, Z.S.C.; Soares, A. F. S.; Neto, M. L. F. Controle Ambiental na Indústria Têxtil: Acabamento de Malhas. Belo Horizonte, SEGRAC Editora e Gráfica. 2002. 356.
64. Machado, C.J.S. Adsorção de corantes. Ciência Cultura. 2003. 22-26.
65. Magdalena, C.P. Adsorção de corante reativo remazol vermelho RB de solução aquosa usando zeólita de cinza de carvão e avaliação da toxicidade aguda com Daphinia similis. Instituto de Pesquisas Enérgicas e Nucleares – USP. São Paulo. SP. 2010. Dissertação (Mestrado).
66. Malavolta, E. Sobre a utilização agrícola do resíduo de cinza de caldeira, CNA- Centro de Energia Nuclear na Agricultura, USP, In: Parecer para a Cargill Citrus Ltda, Piracicaba. 2001, 17.
67. Mazza, G.; Miniati, E. Anthocyanins in fruits, vegetables and grains, Boca Raton-Florida USA. CRC Press. 1993.
68. Mishra, G.; Tripathy, M. A critical review of the treatments for decolourization of textile effluent. Colourage. 1993. 35-38.
69. Moreno - Castilla, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, Carbon. 2004. 42, 83-94.

70. Nassar, M.M.; MAGDAY, Y.H. rem oval of different basic dyes from aqueous solution by adsorption by pal-fruit bunch particles. J. Chem. Eng. 2007. 66, 223 – 226.
71. Observatório Nacional. Decomposição de cores. Disponível em www.on.br. Acesso em: Abril/2012.
72. Ohlweler, O.A. Química Analítica Quantitativa. Editora Livros Técnicos e Científicos. 4a edição. 1998. 2, 226.
73. Olligaard, H.; Frost, L.; Galster, J.; Hansen, O.C. Survey of azo- colorants in Denmark: consumption, use, health and environmental aspects. Danish Environmental Protection Agency, 1998.
74. Oliveira, D. P. Corantes como importante classe de contaminantes ambientais – um estudo de caso. FC Farmac, USP- Ribeirão Preto. 2005. Dissertação (mestrado)
75. Owoyokun, T.O. Biosorption of methylene blue dye aqueous solutions on *Delonix regia* (Flamboyant tree) pod biosorbent. The Pacific Journal of Science and Technology. 2009. 10.
76. Paula, M.O. *et al*., Potencial da cana-de-açúcar como material de substituição de cimento Portland. Revista Brasileira de Agricultura Ambiental. Campina Grande, 2009. 13, 3.
77. Peres, C.S.; Abraão, A.J. Características e sistemas de tratamento de águas residuais das indústrias têxteis. Revista Química Têxtil. 1998. 21, 22–39.
78. Perin, P. *et al*. Remoção do corante reativo azul 5G pela adsorção em carvão ativado. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. 2005.
79. Portal São Francisco. Cores e espectros, corantes e pigmentos, Disponível em http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/cores/cores-6.php. Acesso em: Maio/2012.
80. Química Moderna. Corantes e pigmentos, 2011, Disponível em: www.quimicamoderna.com.br. Acesso em: Maio/2012.
81. Rajkumar, D.; Song, B.J.; Kim, J.G. Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds. Dyes and Pigments. 2007. 72.
82. Rand, G.M. Detection bioassay In: Guthrie, F.E. & Perry, J.J. Introduction to environmental toxicology. Elsevier. 1980. 390 – 401.
83. Rodrigues, T.A. Estudo da interação biosortiva entre o corante Reativo Procion Blue MXG e as linhagens CCB004, CCB010 e CCB650 de *Pleurotus ostreatus Paramorfogênico*. Programa de Pós-Graduação em Ciências Biológicas. Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2003. Dissertação de Mestrado
84. Royer, T.V.; David, L.E.; Gentry, C.A.; Mitchell, K.M.; Starks, H.T.; Whiles M.R.

Assessment of chlorophyll-a as a criterion for establishing nutrient standards in the streams and rivers of Illinois. Journal of Environmental Quality. 2008. 37, 437-447.

85. Rutherford, R.B.; Niekrsh, C.E.; Kennedy, J.E.; Charetto, M.F. Platelet-derived and insulin-like growth factors stimulate regeneration of periodontal attachment in monkeys. Journal Periodontal. 1992. 27, 285-290.
86. Salinas, R.D. Alimentos e nutrição – Introdução à bromatologia. Artmed Editora. Porto Alegre, RS. 2002
87. Sanchez M.L.L. *et al.* Preparation of activated carbons previously treated with hydrogen peroxide: Study of their porous texture. Applied Surface Science. 2005.
88. Santos, S.C.R.; Vilar, V.J.P.; BoaVentura, R.A.R. Waste metal hydroxide sludge as adsorbent for a reactive dye. Journal Hazardous Materials. 2008. 153.
89. Santos, E.B. Caracterização de escamas de peixe Piau (*Leporinus elongates*) e sua aplicação para remoção de íons Cu (II) em meio aquoso. Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão, 2008. Dissertação de mestrado em Química.
90. Sigma-Aldrich. Ficha de dados de segurança – corante vermelho neutro. 2011a. Acesso em: Setembro/2012.
91. Sigma-Aldrich. Ficha de dados de segurança – corante crisoidina G. 2011b. Acesso em: Setembro/2012.
92. Silva, G.L. Avaliação da remoção de cor dos efluentes de indústrias têxteis em colunas empacotadas com argilas esmectitas da região do Araripe, PE. 23° Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitaria e Ambiental. Campo Grande, MS, 2005.
93. Singh V.; Tiwari, S.; Sharma, A. K.; Sanghi, R. Removal of lead from aqueous solutions using Cassia grandis seed gum-graftpoly (methylmethacrylate). Journal of Colloid and Interface Science. 2007. 316, 224-232.
94. Siqueira, J.M.; Bomm, M.D.; Perreira, N.F.G. Estudo fitoquímico de Unonopsis Lindmanii – Annonaceae, biomonitorado pelo ensaio de toxicidade sobre Arthemia salina leach. Quimica Nova. 1998. 21, 557–559.
95. Soares, J. L. Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão ativado mineral ativado com alto teor de cinzas. UFSC, Florianópolis-SC. 1998. Dissertação de Mestrado.
96. Souza, K.V; Tiburtius, E.L; Wypch, F; Moraes, S.G; Camargo, F.A; Duran, N.E; Zamora, P.P. Degradação de Soluções Aquosas de Corantes Reativos Utilizando-se Processo de Fotocatálise Heterogênea. Revista Química Têxtil. 2004. 76, 58–63.
97. Su, G.L.; Marrero, J.A.; Wei W.; Des-gamma carboxyprothrombin can differentiate hepatocellular carcinoma from nonmalignant chronic liver disease in American patients.

Hepatology. 2003. 37(5), 1114–1121.

98. Teixeira, V.G.; Coutinho, F.M.B.; Gomes, A. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno. Quimica Nova. 2001. 24, 808-818.
99. Tsai W.T.; C.Y. Chang; M.C. Lin; S.F. Chien; H.F. Sun; M.F. Hsieh. Prepared from agricultural waste bagasse by $ZnCl_2$ activation. Chemosphere. 2001. 45, 51.
100. Tolcach, E.R.; Gomez, N. The effect of translocation of microbenthic communities in a polluted lowland stream. Verh.Int. Verein. Limnol. 2002. 28, 254–258.
101. Umbuzeiro, G.A.; Roubicek, D.A.; Rech, C.M.; Sato, M.I.Z.; Claxton, L.D. Investigating the sources of the mutagenic activity found in a river using the Salmonella assay and different water extraction procedures. Chemosphere. 2004. 54, 1589-1597.
102. Umbuzeiro, G.A.; Freeman, H.S.; Warren, S.H.; Oliveira, D.P.; Terao, Y.; Watanabe, T.; Claxton, L.D. The contribution of azo dyes to the mutagenicit activity of the Cristais River. Chemosphere. 2005. 60, 55-64.
103. Lima, R.O.A.; Bazo, A.P.; Salvadori, D.M.F.; Rech, C.M.; Oliveira, D.P.; Umbuzeiro, G.A. Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source. Mutation Research. 2007. 626, 53-60.
104. Undén, G.. Transport of C Transporte do C 4 -dicarboxylates by anaerobically grown Escherichia coli: energetics and mechanism of exchange, uptake and efflux. Biochem. 1994. 222, 605-614.
105. UNESCO/WHO/UNEP - Edited by Deborah Chapman. Published on Behalf of United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, World Health Organization United Nations Environment Programe,. Published by E&FN. Spon, an imprint of Chapman & Hall, Printed in Great Britain at the University Press, Cambridge. Second edition 1996.
106. UNICA- União Nacional de Indústrias de Açúcar e Álcool, Produção de cana de açúcar e descrição do mercado. Disponível em www.unica.or.sp. Acesso 04 de maio de 2012.
107. Valencia, S.A. *et al*. Adsorption of basic rhodamine red, basic methylene blue, reactive procion red and reactive procion blue textile dyes by cornstalk. The Philippine Agriculture Scientist. 2001. 84, 304-312.
108. Vandevivere, P.C.; Bianchi, R.; Verstraete, W. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. Journal of Chemical Technology & Biotechnology. 1998. 72, 4, 289-302.
109. Vasques, A. R. Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corantes de

efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo. Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis, SC, 2008. Dissertação de Mestrado do curso de Engenharia Química.

110. Yamaura M.; Horita, A.S.; Oda, H.T.Y. Eficiência das partículas magnéticas de quitosana na adsorção do corante reativo laranja 16. 7° Encontro Brasileiro sobre Adsorção. Campina Grande, PB, 2008.

111. Yenisoy-Karkas, S.; Aygün, A.; Günes, M.; Tahtasakal, E. Phisical and chemical caracteristics of polymer-based spherical activated carbon and it is ability to adsorb organics. Carbon. 2004. 42, 477-484.

112. Webb P.A.; Orr C. Analytical Methods in Fine Particle Technology. Micromeritics Instrument Corporation, Norcross- GA, USA. 1977. 53.

113. Wong, Y. C. *et al.* Adsorption of Acid Dyes on Chitosan. Equilibrium Isotherm Analyses. Process Biochemistry. 2003. 30, 1-10.

114. Won, S.W.; Yun, Y. Biosorptive removal of Reactive Yellow 2 using waste biomass from lysine fermentation process. Dyes and Pigments, 2008.

115. Zamora, P.G.P.; Kunz, A.; Duran, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. Química Nova. 2002. 25, 78-82.

116. Zanoni, M.V.B.; Carneiro, P.A. O descarte dos corantes têxteis. Ciência Hoje. 2001. 174, 61-64.