

ODILAINE INÁCIO DE CARVALHO DAMASCENO

**REMOÇÃO DE CORANTES EM SOLUÇÃO AQUOSA E EFLUENTES DE
INDÚSTRIAS TÊXTEIS ATRAVÉS DE ADSORÇÃO EM CABELO
HUMANO**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como parte
das exigências do Programa de Pós-
Graduação em Agroquímica, para obtenção
do título de *Magister Scientiae*.

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2008**

ODILAINE INÁCIO DE CARVALHO DAMASCENO

**REMOÇÃO DE CORANTES EM SOLUÇÃO AQUOSA E EFLUENTES DE
INDÚSTRIAS TÊXTEIS ATRAVÉS DE ADSORÇÃO EM CABELO
HUMANO**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como parte
das exigências do Programa de Pós-
Graduação em Agroquímica, para obtenção
do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 26 de setembro de 2008

Prof^a. Dra. Ivoni de Freitas Reis

Prof. Dr. Alexandre Gurgel

Prof. Dr. Efraim Lázaro Reis

(Co-orientador)

Prof. Dr. Márcio José da Silva

(Co-orientador)

Prof. Dr. César Reis

(Orientador)

*Aos meus filhos, Carol e Pedro.
Pelo carinho, incentivo e apoio em todos os momentos da minha vida.
Ao meu neto Gabriel,
Que eu amo incondicionalmente.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a **Deus** “porque aos seus anjos Ele mandou que me guardassem em todos os meus caminhos” (Salmo 91:11).

Aos meus irmãos, em especial ao Oton, que me ensinou que a vida foi feita para aqueles que lutam persistentemente na busca da realização dos sonhos.

Às minhas irmãs Biga e Bianca pelo carinho e compreensão.

Ao Professor Dr. César Reis, pela orientação, amizade e respeito.

Aos Professores Dr. Efraim Lázaro Reis, Dr. Benjamin Milagres e Dr. Márcio José da Silva, pelo aconselhamento e atenção.

À Prof. Dra. Maria Eliana, cuja doçura na voz facilita o aprender e conforta o coração nos momentos difíceis.

Ao Prof. Dr. Meubles Borges e à Professora Dra Ivoni Reis da UNEC pelo incentivo e confiança em mim depositada.

Aos meus amigos do LINQ Márcio Marques, Guilherme, Rita Dutra, Julieta Neta e Alex pela ajuda diária na condução deste trabalho.

Ao amigo José Ricardo pela valiosa companhia nos sábados, domingos e feriados passados no laboratório.

Aos amigos Mauro Moraes e Deisymar Botega que me acolheram na vinda para Viçosa.

Aos funcionários do DEQ, em especial ao Ricardo Natalino, pelo apoio e amizade.

Às amigas Cristiane, Elenice e Fernandinha pelo incentivo e apoio incondicional.

À minha companheira de apartamento, Pauline, que sempre me ajudou nos momentos de dificuldade.

Às minhas irmãs de coração, Nancy e Sandra, que mesmo longe estão sempre ao meu lado.

À Universidade Federal de Viçosa, especialmente ao Departamento de Química, pela oportunidade oferecida para a realização deste trabalho.

À CAPES pela bolsa de estudos concedida.

À Companhia Industrial Itabira do Campo que cedeu os efluentes e os corantes usados neste trabalho.

SUMÁRIO

ABREVIATURAS	viii
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Fibras têxteis.....	4
2.2. Corantes têxteis	5
2.2.1. Constituição química dos corantes	6
2.2.2. Fixação dos corantes às fibras	7
2.2.2.1. Interações iônicas	7
2.2.2.2. Interações de Van der Waals	8
2.2.2.3. Interações de hidrogênio.....	8
2.2.2.4. Interações covalentes	9
2.2.3. Classificação dos corantes	9
2.2.3.1. Corantes reativos	10
2.2.3.2. Corantes diretos	11
2.2.4. Aspectos toxicológicos.....	12
2.2.5. Aspectos ecológicos	13
2.3. Indústrias têxteis	13
2.3.1. O processo têxtil	14
2.3.2. Beneficiamento têxtil.....	14
2.3.3. O uso da água na indústria têxtil	17
2.4. O efluente têxtil	19
2.4.1. Processos de tratamento utilizados pela indústria têxtil.....	21

2.4.2. Processos físicos de tratamento	22
2.4.2.1. Adsorção	22
2.4.2.2. Filtração por membrana	23
2.4.3. Processos físico-químicos de tratamento	24
2.4.3.1. Coagulação/floculação	24
2.4.3.2. Processos de oxidação avançada (POA)	25
2.4.3.2.1. Ozonização	25
2.4.3.2.2. Processos com peróxido de hidrogênio	25
2.4.3.2.3. Fotocatálise heterogênea	26
2.4.4. Processos biológicos de tratamento	27
2.4.5. Processos combinados	28
2.4.6. Legislação vigente	29
2.5. O fenômeno da adsorção	31
2.5.1. Isotermas de adsorção	33
2.5.1.1. Isoterma de Langmuir	35
2.5.1.2. Isoterma de Freundlich	37
2.6. Cabelo	38
2.6.1. Queratina	38
2.6.2. Estrutura do Cabelo humano	39
3. MATERIAL E MÉTODOS	42
3.1. Coleta e preservação do efluente	42
3.2. Caracterização do efluente	42
3.2.1. Espectrofotometria na região do visível	42
3.2.2. Determinação de parâmetros físico-químicos	43
3.2.2.1. Potencial hidrogeniônico (pH)	43

3.2.2.2. Condutividade elétrica.....	43
3.2.2.3. Alcalinidade total	43
3.2.2.4. Cloreto.....	44
3.2.2.5. Sólidos totais (ST).....	44
3.2.2.6. Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	44
3.2.3. Determinação de metais por Espectrofotometria de Absorção Atômica - EAA	45
3.2.4. Titulação potenciométrica	46
3.3. Caracterização dos corantes	47
3.3.1. Espectrofotometria na região do visível	47
3.3. 2. Titulação potenciométrica	47
3.3. 3. Espectroscopia no infravermelho.....	48
3.4. Coleta e preparo do adsorvente	48
3.5. Caracterização do adsorvente.....	49
3.5.1. Espectroscopia no infravermelho.....	49
3.5.2. Determinação do ponto de carga zero (pcz).....	49
3.6. Ensaios adsorptivos	50
3.6.1. Influência do pH na adsorção	50
3.6.2. Ensaio cinético de adsorção	51
3.6.3. Isotermas de adsorção	52
3.6.4. Efluente têxtil coletado.....	52
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1. Corante direct red 80.....	53
4.1.1. Espectrofotometria na região do visível	53
4.1.2. Titulação potenciométrica	53

4.1.3. Espectroscopia no infravermelho.....	55
4.1.4. Ensaio adsorptivos.....	56
4.1.4.1. Influência do pH na adsorção.....	56
4.1.4.2. Ensaio cinético da adsorção	58
4.1.4.3. Isotermas de adsorção.....	58
4.2. Corante reactive blue 21	62
4.2.1. Espectrofotometria na região do visível.....	62
4.2.2. Titulação potenciométrica	62
4.2.3. Espectroscopia no infravermelho.....	64
4.2.4. Ensaio adsorptivos.....	65
4.2.4.1. Influência do pH na adsorção.....	65
4.1.4.2. Ensaio cinético da adsorção	66
4.2.4.3. Isotermas de adsorção.....	66
4.3. Caracterização do adsorvente.....	70
4.3.1. Espectroscopia no Infravermelho	70
4.3.2. Determinação do ponto de carga zero (pcz).....	71
4.4. Efluente têxtil coletado	72
4.4.1. Espectrofotometria na região do visível.....	72
4.4.2. Determinação de parâmetros Físico-químicos	73
4.4.3. Determinação de metais por EAA.....	74
4.4.4. Titulação potenciométrica	75
4.4.5. Ensaio adsorptivos.....	76
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	78
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80

ABREVIATURAS

pcz – Ponto de carga zero

EAA - Espectrofotometria de Absorção Atômica

Abs - Absorvância

$\lambda_{\max}$ - Comprimento de onda correspondente à maior absorvância

nm - nanômetro

atm - atmosfera

C₀ – maior concentração inicial (mg L⁻¹)

UV - Ultravioleta

EB – Efluente bruto

ETE – Estação de tratamento de efluentes

ETB – Efluente tratado biologicamente

ETC – Efluente tratado por adsorção em cabelo

Ceq – Concentração de equilíbrio (mg L⁻¹)

Cond - Condutividade elétrica

DQO - Demanda Química de Oxigênio

POA – Processos Oxidativos avançados

IV - Espectroscopia do infravermelho

OD - Oxigênio dissolvido

ST – Sólidos totais (mg L⁻¹)

pH – Potencial hidrogeniônico

q_e - Quantidade adsorvida (mg g⁻¹)

q_{max} - Quantidade máxima de adsorção (mg g⁻¹)

K_L – Constante de equilíbrio de Langmuir

K_F – Constante de equilíbrio de Freundlich

nd – não determinado

T – Transmitância

L – Litro

mL - Mililitro

RESUMO

DAMASCENO, Odilaine Inácio de Carvalho, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, setembro de 2008. **Remoção de corantes em solução aquosa e efluentes de indústrias têxteis através de adsorção em cabelo humano.** Orientador: César Reis. Co-orientadores: Efraim Lázaro Reis e Márcio José da Silva.

A cor do efluente têxtil resultante dos processos de tingimento tem sido um dos principais problemas ambientais enfrentados atualmente pela indústria têxtil, em função da contaminação de águas naturais. Estes efluentes caracterizam-se pela composição variada e por serem altamente coloridos, devido à presença de corantes que não se fixaram na fibra durante o processo de tingimento. De modo especial, citam-se os efluentes contendo corantes diretos e reativos que, por serem muito solúveis, são altamente resistentes aos processos de tratamentos convencionais. A poluição dos corpos receptores com estes compostos provoca, além da poluição visual, interferência na absorção da luz pelos organismos vegetais e animais comprometendo os processos fotossintéticos da biota aquática. Devido a estas implicações ambientais, novas tecnologias têm sido buscadas para a degradação ou imobilização destes compostos em efluentes têxteis, porém nem sempre a eficiência desejada é alcançada. Os processos de adsorção se apresentam como alternativa interessante e viável por apresentarem uma elevada eficiência na remoção de corantes. Para este trabalho, o cabelo humano foi escolhido como adsorvente para remoção dos corantes Direct Red 80 e Reactive Blue 21 em soluções aquosas, sendo também realizados ensaios com o efluente têxtil real. Os estudos de adsorção dos corantes pelo cabelo humano foram conduzidos com 100,0 mg de adsorvente em 20,00 mL de solução de corante, pH ótimo em torno de 3,00 e o tempo de equilíbrio de 11 horas. A capacidade máxima de adsorção dos corantes Direct Red 80 e Reactive Blue 21 no cabelo foi determinada pelo modelo matemático da Isoterma de Langmuir, sendo encontrados os valores de 41,22 mg g⁻¹ e 64,93 mg g⁻¹, respectivamente. O processo de remoção de corantes através da adsorção em cabelo foi aplicado em amostras de efluente têxtil coletado na Companhia Industrial Itabira do Campo, localizada na cidade de Itabirito – MG, removendo todo o corante do efluente.

ABSTRACT

DAMASCENO, Odilaine Inácio de Carvalho, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, September, 2008. **Removal of dyes in water solutions and effluents of textile industries through adsorption on human hair.** Adviser: César Reis. Co-advisers: Efraim Lázaro Reis and Márcio José da Silva.

The color of textile effluent resulting from dyeing processes has been one of the main environmental problems faced by textile industries in recent times, regarding the contamination of natural waters. These effluents are characterized by varied composition and because they are highly colorful due to the presence of dyes that cannot fix themselves during the dyeing process. In particular, because they are very soluble, they are highly resistant to the processes of conventional treatment. The pollution of receiving bodies with these compounds results in, besides visual pollution, interference in the light absorption by the vegetal and animal organisms compromising the photosynthetic processes of the water biota. Due to these environmental implications, new technologies have been searched for the disintegration or immobilization of these compounds in textile effluents; however, the desired efficiency is not always accomplished. The adsorption processes are shown as an interesting and feasible alternative because they have a high efficiency in the removal of dyes. In this work, human hair was chosen as adsorbent to remove the dyes Direct Red 80 and Reactive Blue 21 in water solution, and trials with the real textile effluent have also been carried out. The results of dye adsorption by human hair were conducted with 100 mg of adsorbent in 20,00 mL of the dye solution, optimum pH around 3,00 and equilibrium time of 11 hours. The maximum adsorption capacity by the dyes Direct Red 80 and Reactive Blue 21 in the hair was determined by the Langmuir Isotherm mathematical model, and the figures 41,22 mg g⁻¹ and 64,93 mg g⁻¹, respectively. The dye removal process through adsorption in hair was applied in textile effluent samples collected at the Itabira do Campo Industrial Company located in the city of Itabirito – MG, removing all the effluent's dye.

1. INTRODUÇÃO

A água é um dos recursos mais importantes da Terra, sendo imprescindível para a geração e manutenção de todas as formas de vida em nosso planeta. Mais de 97% da água do mundo se encontra no mar, indisponível para beber e para a maioria dos usos agrícolas (BAIRD, 2002). Portanto, do volume total de água na Terra, estimado em 1,34 bilhão de km³, somente 2,7% correspondem à água doce, sendo que cerca de três quartos desta água encontram-se congelada nos pólos ou armazenada em depósitos subterrâneos (PEREIRA & FREIRE, 2005). Lagos e rios, que são as principais fontes de água potável, representam em conjunto menos de 0,01% do suprimento total de água (BAIRD, 2002). Devido a problemas de distribuição geográfica irregular e de má conservação da qualidade dos recursos hídricos, em todo o mundo cerca de 1,1 bilhão de pessoas sofrem com a falta de água para as suas necessidades mínimas e 2,4 bilhões não dispõem de programas de tratamento de água. Apesar da porcentagem reduzida de água doce disponível, a água é um dos recursos naturais mais utilizados pelo homem, sendo fundamental em uma ampla gama de atividades, tais como abastecimento público, processos produtivos industriais, agropecuária (responsável por 70% do consumo da água em nosso país), recreação e, infelizmente, como depósito de uma série de resíduos inerentemente produzidos durante as atividades antropogênicas (PEREIRA & FREIRE, 2005). O maior consumo brasileiro está na irrigação, que utiliza 46% do total de recursos hídricos retirados. Em segundo lugar aparece o consumo humano urbano, com 27%, ficando o uso industrial em terceiro, com 18% do total (GEO BRASIL, 2007).

O Brasil tem posição privilegiada no mundo, em relação à disponibilidade de recursos hídricos. A vazão média anual dos rios em território brasileiro é de cerca de 180 mil metros cúbicos por segundo (m³/s). Este valor corresponde a aproximadamente 12% da disponibilidade mundial de recursos hídricos, que é de 1,5 milhão de metros cúbicos por segundo (GEO BRASIL, 2007). Até o final do século passado, a água era tida como um recurso abundante e praticamente inesgotável. Infelizmente esta

concepção mostrou-se equivocada, pois constantes mudanças geoclimáticas vêm alterando a disponibilidade de água potável; muitas destas mudanças são decorrentes das atividades humanas, de carências quanto ao planejamento urbano e da racionalização do uso da água (PEREIRA & FREIRE, 2005).

Dentro deste contexto, destaca-se como uma das agressões mais impactantes aos recursos hídricos a falta de tratamento adequado dos efluentes industriais, principalmente de indústrias têxteis que, muitas vezes, são descartados nos corpos d'água sem nenhum tipo de tratamento. Como resultado, têm-se sérios problemas ambientais que atingem o próprio homem. Assim, torna-se urgente a tomada de atitudes mais sérias em relação aos recursos hídricos, buscando maneiras de preservá-los para as gerações futuras.

Em vista da crescente exigência da sociedade civil, através de organizações não governamentais (ONGs) e da mídia, o poder público tem sido pressionado para tomar medidas que revertam este quadro. Em 1995 foi criado o Ministério do Meio Ambiente, de Recursos Hídricos e da Amazônia Legal e dois anos depois foi sancionada a Lei nº 9.433 que definiu a Política Nacional de Recursos Hídricos, cuja missão é a de assegurar à atual e às futuras gerações a disponibilidade de água em padrões adequados aos seus mais diversos usos. Para implementar esse gerenciamento, no ano de 2000, foi criada a Agência Nacional das Águas (ANA), encarregada de coordenar a cobrança pelo uso da água. Esta questão tem gerado muita polêmica e induzido novas posturas nos ramos produtivos, principalmente no industrial (PEREIRA & FREIRE, 2005).

O estudo de metodologias adequadas para o tratamento de efluentes têxteis, principalmente para remoção de cor, tem sido objeto de grande interesse de pesquisadores nos últimos anos devido ao aumento da conscientização e rigidez da legislação ambiental. Os principais métodos disponíveis na literatura para remoção da cor de águas residuárias envolvem principalmente processos de adsorção, precipitação, biodegradação, degradação química, eletroquímico e fotoquímico e outros.

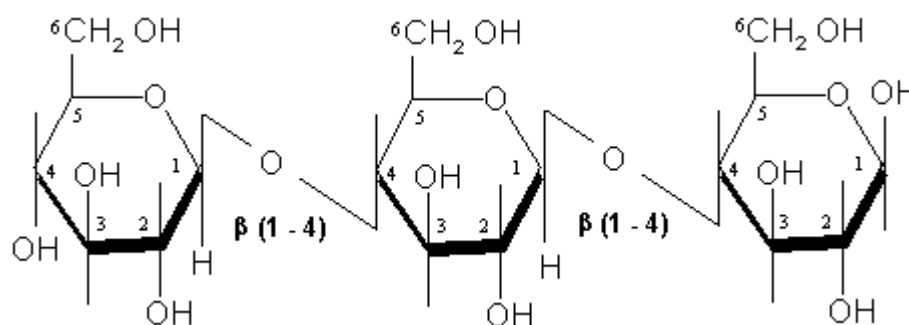
Dentre os processos convencionais, destaca-se a adsorção pela alta eficiência na remoção de cor de efluentes, pela facilidade de implantação e pelo baixo custo quando se utilizam adsorventes alternativos. Mesmo considerando a inconveniente geração de resíduos sólidos, com um volume consideravelmente reduzido, os processos de adsorção podem ser uma boa opção para a remoção de cor, especialmente se forem utilizados adsorventes alternativos de fácil aquisição e baixo custo como o cabelo humano, utilizado neste trabalho.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência do cabelo humano na adsorção de corantes em solução aquosa. Além disso, foi avaliado o seu emprego na remoção de cor do efluente têxtil coletado na Companhia Industrial Itabira do Campo localizada em Itabirito – MG. A avaliação da remoção de cor foi feita pelo método de espectrofotometria na região do UV-Visível.

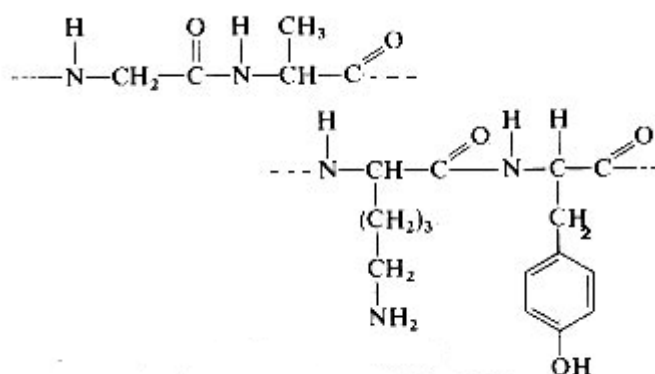
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Fibras têxteis

As fibras têxteis podem ser divididas em fibras naturais e sintéticas. As fibras naturais mais utilizadas são baseadas em cadeias poliméricas lineares de glicose (celulose) e polímeros de diferentes aminoácidos (proteína), presentes na lã, seda, algodão e linho. As fibras sintéticas são comercializadas como viscose, acetato de celulose, poliamida, poliéster e acrílico (GUARATINI & ZANONE, 2000). A Figura 1 mostra a estrutura química dos principais grupos químicos presentes em fibras têxteis naturais.



(a)



(b)

Figura 1. Estrutura química dos principais grupos químicos presentes em fibras têxteis naturais baseadas em celulose (a) e proteína (b).

O consumo de fibra têxtil per capita no Brasil é estimado em 7,0 kg por ano por habitante, sendo ligeiramente maior do que a média mundial (GUARATINI & ZANONE, 2000).

Segundo dados apresentados pela Ciba em 2001 (TWARDOKUS, 2004), o algodão é a fibra mais comercializada no mundo, com uma participação de 40,1% do mercado seguida do poliéster com 34,2%, como é mostrado na Figura 2.

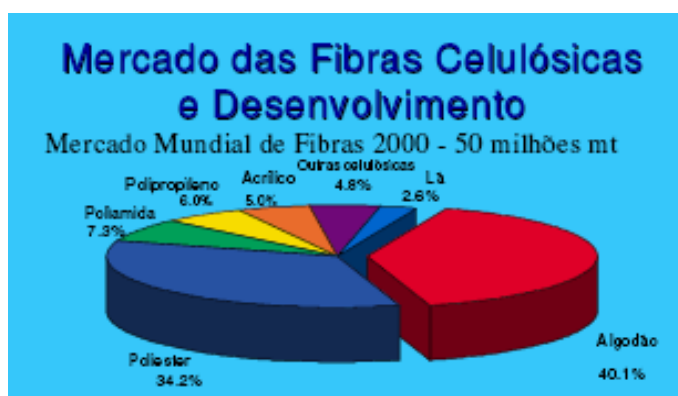


Figura 2. Mercado mundial de fibras (TWARDOKUS, 2004).

2.2. Corantes têxteis

Corantes são materiais geralmente aplicados em solução aquosa e se fixam a um substrato, que pode ser um tecido, papel, cabelo, couro ou outros materiais. Já os pigmentos são pequenos corpúsculos de corantes insolúveis que, se misturados com aglutinantes, produzem tinta para coberturas. Por apresentarem pouca biodisponibilidade, estes pigmentos caracterizam-se por uma baixa toxicidade. No caso dos corantes solúveis, as soluções penetram, reagindo com o material a ser tingido. Devido a sua alta solubilidade, este tipo de corante é altamente biodisponível, o que pode justificar sua elevada toxicidade (KAMMRADT, 2004).

Para garantir elevado grau de fixação em relação à luz, lavagem e transpiração, tanto inicialmente quanto após uso prolongado, as substâncias que conferem coloração à fibra devem apresentar alta afinidade, uniformidade na coloração, resistência aos agentes desencadeadores do

desbotamento e ainda apresentar-se viável economicamente (GUARATINI & ZANONE, 2000).

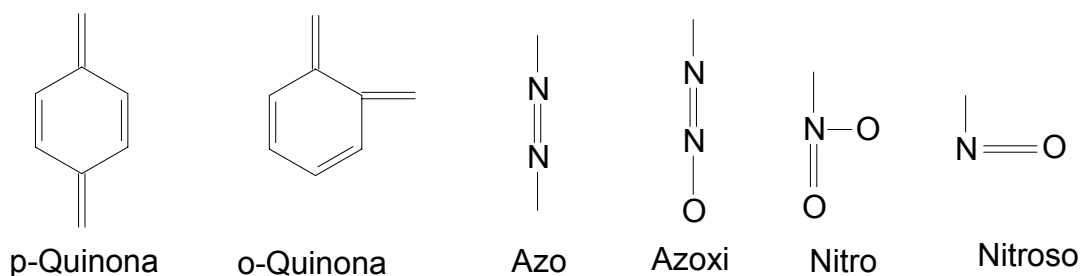
Os corantes sintéticos são extensivamente utilizados na indústria têxtil, gráfica, fotográfica e como aditivos em derivados de petróleo. Aproximadamente 10.000 diferentes corantes e pigmentos são usados industrialmente, o que representa um consumo anual de cerca de 7×10^5 toneladas no mundo e 26.500 toneladas somente no Brasil (KUNZ & ZAMORA, 2002).

2.2.1. Constituição química dos corantes

A molécula do corante utilizada para tingimento da fibra têxtil pode ser dividida em duas partes principais, o grupo cromóforo e a estrutura responsável pela fixação à fibra (KUNZ & ZAMORA, 2002).

Os principais grupos funcionais dos corantes estão representados a seguir:

a) Grupos cromóforos responsáveis pela cor:



b) Grupos Auxocromos: intensificam as cores e proporcionam qualidades tintoriais.

Amino: - NH₂

Amino substituídos: -NHR ou -NR₂

Carboxílicos: -COOH

Hidroxílicos: -OH

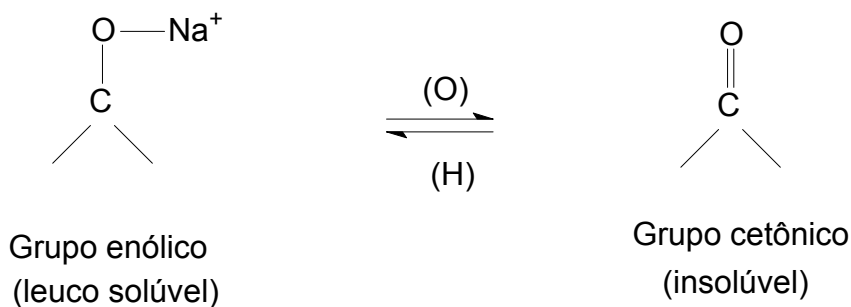
c) *Grupos solubilizantes:*

Proporcionam solubilidade permanente

Grupos sulfônicos: corantes ácidos, diretos e reativos

Aminas quaternárias: corantes catiônicos

Proporcionam solubilidade temporária



2.2.2. Fixação dos corantes às fibras

A fixação da molécula do corante à fibra envolve interações coulômbicas entre o centro de carga iônica e dipolos ou forças de dispersão. A adsorção do corante geralmente ocorre na presença de água como solvente, assim as interações entre todos os componentes do sistema devem ser consideradas (CARR, 1995).

Podem ocorrer basicamente quatro tipos de interações: ligações iônicas, de hidrogênio, de Van der Waals e covalentes.

2.2.2.1. Interações iônicas

São tingimentos baseados em interações mútuas entre o centro positivo dos grupos amino e carboxilatos presentes na fibra e a carga iônica da molécula do corante ou vice-versa. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura de lã, seda e poliamida.

Na Figura 3 é apresentado um exemplo da interação iônica entre um corante e a fibra da lã.

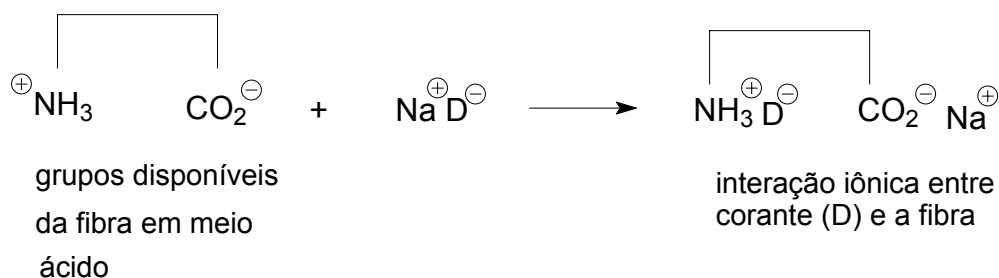


Figura 3. Exemplo da interação iônica entre o corante (D) e os grupos amino da fibra da lã. (GUARATINI & ZANONI, 2000).

2.2.2.2. Interações de Van der Waals

São tingimentos baseados na interação proveniente da aproximação máxima entre orbitais π do corante e da molécula da fibra, de tal modo que as moléculas de corante são “depositadas” firmemente sobre a fibra por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tinturaria de lã e poliéster com corantes com alta afinidade por celulose.

2.2.2.3. Interações de hidrogênio

Estas interações ocorrem entre átomos de hidrogênio covalentemente ligados à molécula do corante e pares de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes na fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura de lã, seda e fibras sintéticas como acetato de celulose.

Na Figura 4 é apresentado um exemplo de interação de hidrogênio entre o corante sulfonado e a fibra de lã.

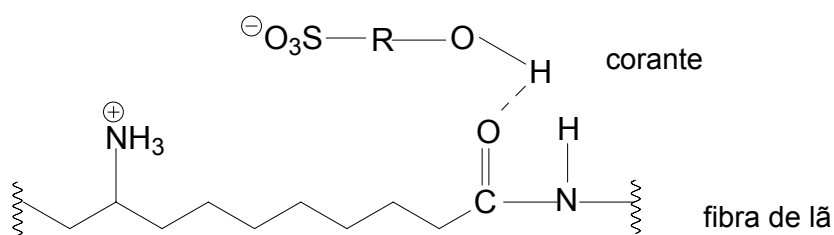


Figura 4. Exemplo da interação de hidrogênio entre o corante sulfonado e os grupos carboxilas da fibra de lã. (GUARATINI & ZANONI, 2000).

2.2.2.4. Interações covalentes

São provenientes da formação de uma ligação covalente entre o grupo reativo (grupo eletrofílico) da molécula do corante e resíduos nucleofílicos da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são tinturas de fibra de algodão.

Na Figura 5 é apresentado um exemplo de interação covalente entre o corante e a fibra de algodão.

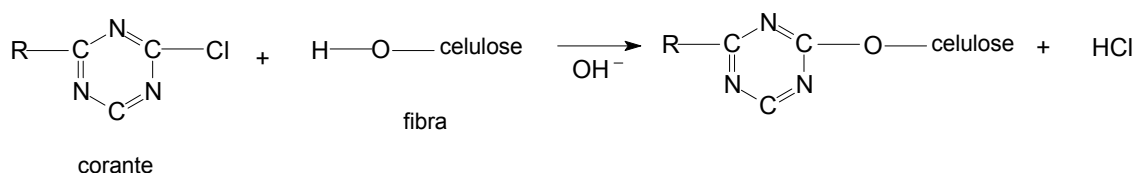


Figura 5. Exemplo da interação covalente entre um corante contendo grupos reativos (triazina) e grupos hidroxila presentes na celulose da fibra de algodão (GUARATINI & ZANONI, 2000).

2.2.3. Classificação dos corantes

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil. Os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação são: reativos, diretos, azóicos, ácidos, à cuba, de enxofre, dispersivos, pré-metalizados e branqueadores.

2.2.3.1. Corantes reativos

Os corantes reativos são o maior grupo de corantes usados na indústria têxtil. Sendo altamente solúveis em água, estima-se que 10-20% dos corantes reativos permanecem na água residuária durante o processo de produção desses corantes, e quase 50% de corantes reativos podem ser perdidos para o efluente durante o processo de tingimento de fibras de celulose. Além disso, prevê-se que 10-20% de corantes no setor têxtil serão perdidos em licores residuais através de incompleta exaustão e operações de lavagem (ZUBIETA et al., 2007).

Este grupo de corantes apresenta como característica o estabelecimento de uma ligação covalente entre a molécula do corante e a fibra, o que confere maior estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado a outros tipos de corantes.

Neste tipo de corante, a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose. Um exemplo é o tingimento usando compostos contendo sulfatoetilsulfona (grupo reativo), cuja adição do corante à fibra requer apenas a prévia eliminação do grupo sulfato em meio alcalino gerando o composto vinilsulfona, conforme pode ser visto na Figura 6.

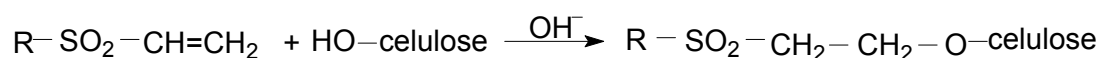
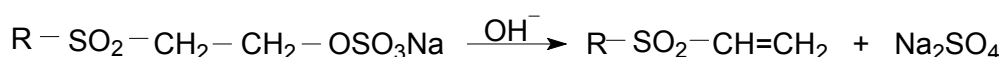


Figura 6. Exemplo do processo de tintura de algodão com corante contendo o grupo sulfatoetilsulfona como centro reativo da molécula (GUARATINI & ZANONI, 2000).

A classe de corantes reativos pode ser considerada uma das mais utilizadas no Brasil para a tintura de algodão. Esta classe de corantes tem 33% do mercado mundial de corantes, seguida por 21% dos corantes sulfurosos e 18% dos corantes diretos (TWARDOKUS, 2004).

2.2.3.2. Corantes diretos

Os corantes diretos têm sido utilizados para coloração de celulose há mais de 100 anos. Devido à facilidade de sua aplicação, bem como uma ampla gama de produtos disponíveis a um custo modesto, os corantes diretos são uma classe popular de corantes (BAE & FREEMAN, 2002).

Este grupo de corantes caracteriza-se como compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose como o algodão e a viscose, através de interação de Van der Waals. Esta classe de corante é constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo (diazo, triazo) ou pré-transformados em complexos metálicos.

Na Figura 7 é apresentado um exemplo da estrutura de um corante direto.

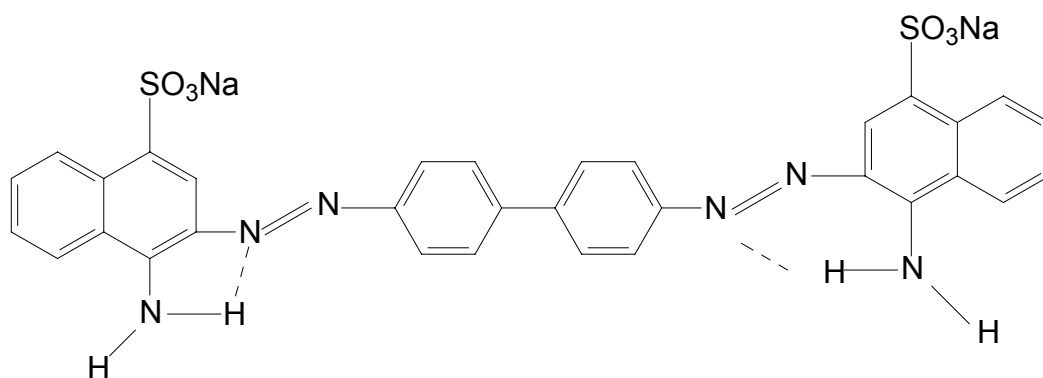


Figura 7. Exemplo do corante direto Vermelho Congo contendo grupos diazo como grupos cromóforos. (GUARATINI & ZANONI, 2000).

Nas últimas décadas as atividades de pesquisa dos fabricantes de corantes diretos têm sido relativamente pequenas quando comparadas à grande comercialização dessa classe de corante. A grande vantagem desta classe de corantes é o alto grau de exaustão durante a aplicação e conseqüente diminuição do conteúdo do corante nas águas de descarte.

2.2.4. Aspectos toxicológicos

De acordo com SILVA (2005), os corantes sintéticos, diferentemente dos corantes naturais, possuem composição definida e uniforme, sendo submetidos a testes toxicológicos antes de serem lançados no mercado, possibilitando que suas propriedades sejam mais conhecidas. Já os corantes naturais são corantes mordentes que só liberam a cor na presença de certos metais e, conseqüentemente, grande quantidade de sais metálicos são utilizados no tingimento, sendo posteriormente liberados na forma de íons metálicos durante a lavagem. Tecidos tingidos com esses corantes tendem a liberar muito mais corante para o meio ambiente devido à pouca resistência às condições de uso.

Entre os diferentes tipos de corantes existentes no mercado, os mais produzidos e os que apresentam maior toxicidade são os que possuem a função azo-aromático como cromóforo. A transformação biológica destes corantes pode ser responsável pela formação de aminas, benzidinas e outros intermediários com potencial carcinogênico.

A análise do grau de toxicidade oral de corantes é medida através de 50% da dose letal (LD_{50}). Geralmente, a toxicidade aguda de corantes azo é baixa podendo causar irritação na pele e nos olhos, fraqueza e tontura. Apenas alguns corantes apresentaram valores de LD_{50} abaixo de 250 mg/kg de peso corporal, sendo que a maioria apresentou valores entre 250 e 14000 mg/kg de peso corporal (SALEEM et al., 2007).

Os corantes azo solúveis em água, se oralmente administrados, são metabolizados na microflora intestinal e excretados mais rapidamente do que os compostos menos solúveis. Por outro lado, os corantes insolúveis em água poderiam ser biodegradados no fígado, formando conjugados que seriam então transportados para o intestino e sujeitos a reduções por bactérias da flora normal. Assim, existe grande possibilidade de que nem o corante ou seus metabólitos mostre potencial de bioacumulação. Entretanto os riscos crônicos destes corantes, principalmente os azo-aromáticos, levam em consideração suas propriedades carcinogênicas e mutagênicas. Embora a alta solubilidade dos corantes reativos tenha sido discutida como um meio

de minimizar sua absorção pelo organismo é importante lembrar que estes corantes são configurados para reagirem eficientemente com substâncias possuidoras de grupos amino e hidroxila, presentes nas fibras naturais, porém presentes em todos os organismos vivos constituídos de proteínas, enzimas, entre outras (GUARATINI & ZANONI, 2000).

2.2.5. Aspectos ecológicos

Do ponto de vista ambiental é importante salientar que o lançamento de soluções de corantes, presentes nos efluentes têxteis, nos corpos hídricos, interfere na absorção da luz pela flora e fauna, interferindo no seu metabolismo. Assim como, também há o risco de contaminação dos mananciais de água para abastecimento da população.

Além disso, a maioria dos corantes sintéticos são corantes azo altamente solúveis em água, portanto biodisponíveis, tóxicos para alguns organismos aquáticos podendo representar séria ameaça a saúde humana. Sabe-se que alguns corantes azóicos são capazes de produzir aminas aromáticas cancerígenas no processo de degradação redutiva. Nos últimos anos, a regulamentação de corantes poluentes está se tornando mais e mais rigorosa no mundo. Assim, corantes presentes em águas residuárias têm de ser removidos completamente antes de serem descartados em corpos receptores (SHI et al., 2007).

Portanto, efluentes provenientes da indústria de corantes ou de processos envolvendo tingimento têxtil, não tratados convenientemente, antes de serem lançados em águas naturais, capazes de atingir reservatórios e estações de tratamento de água constituem a preocupação ecológica mais emergente.

2.3. Indústrias têxteis

O desmedido crescimento populacional e o aumento da atividade industrial são os principais responsáveis pelos críticos e freqüentes problemas ambientais causados pela ação antrópica, observados nas

últimas décadas. Dentro deste contexto, o setor têxtil apresenta um especial destaque, devido a seu grande parque industrial instalado gerar grandes volumes de efluentes, os quais, quando não corretamente tratados, podem causar problemas de contaminação ambiental de dimensões catastróficas (KUNZ & ZAMORA, 2002).

2.3.1. O processo têxtil

De acordo com FORGIARINI (2006), o processo têxtil de produção de tecidos pode ser dividido em fiação, tecelagem e acabamento. Na etapa de fiação a matéria-prima (algodão) é processada e transformada em fios nos abridores, batedores, cardas, passadores, penteadeiras, maçaroqueiras, filatórios, retorcedoras e conicaleiras. Na etapa de tecelagem, os fios tingidos ou crus são transformados em tecidos nos teares. Já a etapa de acabamento (processos molhados) pode ser dividida em:

- Tratamento prévio ou preparação: é um conjunto de operações necessárias para preparar o material têxtil a ser tingido, estampado ou receber um dado acabamento; essas operações são por vezes designadas apenas por alvejamento;
- Tingimento: operação de coloração uniforme do material têxtil;
- Estamparia: Aplicação de um desenho colorido no material têxtil;
- Acabamento propriamente dito: efetuado sobre o tecido alvejado, tingido ou estampado, conforme o caso, de forma a torná-lo mais adequado para sua aplicação.

2.3.2. Beneficiamento têxtil

O beneficiamento têxtil consiste em um conjunto de processos aplicados aos substratos têxteis objetivando transformá-los, a partir dos estados crus, em artigos brancos, tingidos, estampados e acabados.

A engomagem consiste na impregnação e revestimento dos fios de urdume, com substâncias adesivas e formadoras de um filme sobre suas superfícies, para aumentar a resistência mecânica dos fios pela melhor

adesão entre as fibras. A goma utilizada ainda hoje é tradicionalmente formulada de amido de milho ou de batata, cozidos em água. O amido é mais utilizado por ter menor custo, porém necessita de agentes auxiliares que melhorem seu desempenho. Ele também apresenta problemas para sua retirada do tecido além de causar poluição ambiental. Atualmente, começam a ser utilizados o álcool polivinílico, a carboximetilcelulose, o carboximetilamido ou poliacrilatos (ALCÂNTARA & DALTIM, 1996).

A desengomagem é a etapa na qual se remove a goma aplicada, tornando o material mais absorvente. Se forem usados produtos solúveis em água na etapa de engomagem, a desengomagem se resume a uma simples lavagem do tecido com tensoativos (ensaboamento). Já a goma com base de amido deve ser degradada por enzimas (amilase) ou por oxidação com peróxidos.

O cozimento ou pré-alveijamento é o processo de branqueamento inicial da malha, além da limpeza das mesmas, como retiradas de gorduras e outros componentes. Outro processo bastante usado também com essa finalidade é a purga, para uma melhor retirada das gorduras. É utilizada geralmente para tinturaria de cores escuras, pois estas exigem um tecido em condições adequadas para fixação dos corantes. O pré-alveijamento é um processo prévio para tintura do tecido (OLIVEIRA, 2006).

O alveijamento é o processo utilizado para obter brancura no tecido sendo importante toda vez que se deseja um tecido branco ou de cores claras. São utilizados alvejantes químicos como hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio, clorito de sódio e hidrossulfito de sódio. A escolha do alvejante depende do tipo de fibra e do equipamento utilizado. Adicionalmente devem ser considerados a utilização de produtos auxiliares, temperatura, tempo de contato, máquinas e métodos adequados. A adição de produtos sequestrantes de ferro e magnésio é fundamental para impedir que ocorram oxidações localizadas (catalisadas por estes metais) que ocasionem manchas ou furos nos tecidos. Normalmente são utilizados compostos como acrilatos, EDTA, ácido cítrico, ou ácido oxálico e seus derivados que também evitam a redeposição de tensoativos ou corantes (ALCÂNTARA & DALTIM, 1996).

A mercerização é o tratamento com solução de hidróxido de sódio (soda cáustica) concentrado a frio, máximo 18°C, que é aplicado, sob tensão, aos fios e tecidos de algodão. A solução de soda é removida por lavagens, ainda sob tensão, após o tratamento. A soda que permanece no tecido é neutralizada com ácido acético ou clorídrico, a frio, seguido de enxágüe para remoção do ácido. Esse tratamento proporciona ao material celulósico brilho acentuado, maior afinidade aos corantes, toque mais macio, maior resistência mecânica, maior absorção e encolhimento. A solução de soda cáustica promove a expansão da fibra, que se rompe após a retirada desse álcali, assumindo uma seção circular. Esse rearranjo interno da estrutura cristalina das fibras da celulose é que confere as características do tecido mercerizado. A alcalinização, também chamada de caustificação ou lixiviação, proporciona ao material têxtil encolhimento, espessamento, aumento da resistência e do poder de absorção dos corantes, assim como a mercerização (IMMICH, 2006).

A etapa de tingimento é executada para conferir cor aos fios ou tecidos e para agregar valor comercial ao produto. Os materiais têxteis são tingidos utilizando uma variedade de corantes, técnicas e equipamentos. O tingimento pode ocorrer em processos contínuos ou descontínuos (em batelada ou por esgotamento). No tingimento em batelada, certa quantidade de substrato têxtil, geralmente de 100 a 1000 kg, é carregado em uma máquina de tingimento e o substrato é levado a atingir um equilíbrio com a solução do banho que contém o corante. Os auxiliares químicos e as condições do banho são controladas (principalmente temperatura) para se obter as condições ótimas de tingimento. O corante é fixado na fibra usando calor e produtos químicos. O substrato tingido é lavado para remover os corantes não fixados e os produtos químicos residuais (FORGIARINI, 2006). No processo contínuo, o banho de impregnação permanece estacionado enquanto o substrato têxtil passa continuamente por ele, é espremido mecanicamente e fixado por calor seco ou vapor ou por repouso prolongado. Nesse processo, há contato freqüente entre o banho e a fibra mediante movimentação de um deles ou dos dois. O corante é então deslocado do banho de tingimento para a fibra (TWARDOKUS, 2004). A fixação do

corante nas fibras ocorre mais rapidamente em tingimento contínuo que em batelada (FORGIARINI, 2006).

O processo de estamparia pode ser o toque final para os produtos já confeccionados, que receberão estampas por quadros, ou seja, a estampagem é feita em algum ponto de sua extensão física. Para os tecidos, que receberão estampas em toda sua extensão, são usados rolos gravados que alcançam toda a peça. Das numerosas técnicas de estampar, a mais comum é a tela rotativa, ou seja, rolos (OLIVEIRA, 2006).

De acordo com IMMICH (2006), na etapa de acabamento final ou beneficiamento terciário, os tecidos são submetidos a uma série de processos com o objetivo de conferir aspecto que atenda aos desejos do consumidor, além de garantir diversos tipos de resistência ao uso. O tecido deve apresentar largura regular e na medida requerida pelo comprador, toque exigido e estabilidade dimensional. Quanto ao aspecto visual, pode-se atribuir como acabamento final, brilho, relevo, matificação e transparência.

O acabamento pode ser de dois tipos:

1. Acabamento mecânico: envolve processos como chamuscagem, ciré, lixagem, felpagem, decatissagem, foulonagem, sanforizagem, etc.;
2. Acabamento químico: compreende processos como amaciamento, adição de produtos que conferem ao tecido repelência à água e outros capazes de evitar rugas.

2.3.3. O uso da água na indústria têxtil

Do total de água doce disponível para consumo mundial, cerca de 88% são utilizadas na agricultura. A indústria é responsável por apenas 7%, ficando os restantes 5% para uso doméstico. Da parte da indústria, o setor têxtil consome por volta de 15% da água, devolvendo-a, depois dos processos, extremamente contaminada. A água é usada na indústria têxtil, como meio de transporte para os produtos químicos que entram no processo, bem como para remoção do excesso daqueles produtos considerados indesejáveis para o fio ou tecido (FORGIARINI, 2006).

No beneficiamento têxtil, várias etapas consomem água, como a desengomagem, o alvejamento, a lavagem de tecidos, a mercerização, o tingimento, a estamparia e o acabamento de tecidos. Na Figura 8 estão representadas as principais etapas que consomem água no beneficiamento têxtil.

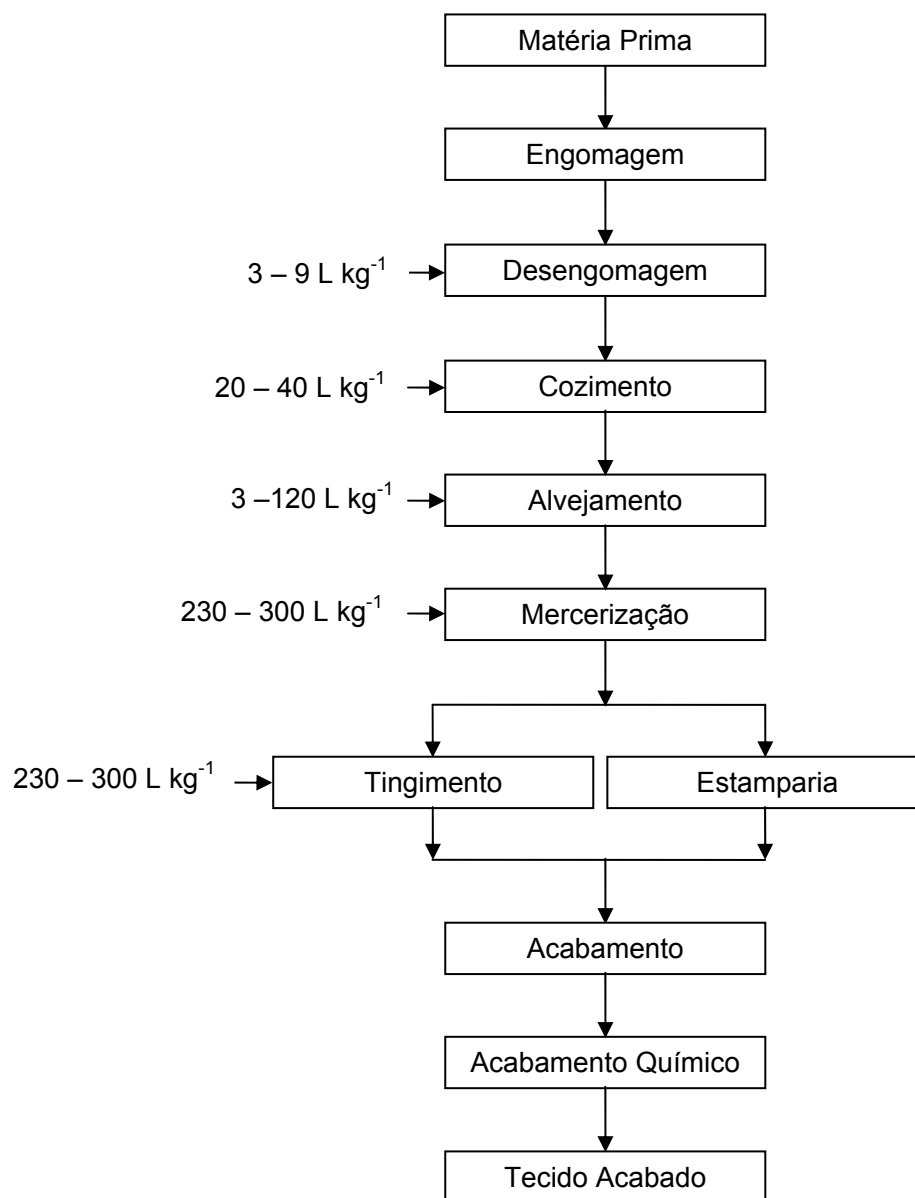


Figura 8. Etapas do processamento a úmido de tecidos de algodão/mesclas de algodão e o respectivo consumo de água em cada etapa (FORGIARINI, 2006).

2.4. O efluente têxtil

A indústria têxtil se encontra entre as indústrias de maior potencial poluidor devido não apenas ao alto consumo de água e, portanto, altos volumes de efluentes gerados (para cada kg de material têxtil produzido são utilizados de 100 a 300 litros de água), mas também à grande variedade de produtos utilizados em cada um dos diferentes processos químicos que se alternam a cada momento, dependendo do tipo de substrato, do tipo de corante e da concentração dos agentes fixadores usados (BELTRAME, 2006).

No beneficiamento têxtil, várias etapas produzem efluentes líquidos como a desengomagem, o alvejamento, a lavagem de tecidos, a mercerização, o tingimento, a estamparia e o acabamento de tecidos.

Devido à sua própria natureza, os corantes são altamente detectáveis a olho nu, sendo visíveis em alguns casos mesmo em concentrações tão baixas quanto 1 mg/L. Este comportamento apresenta vantagens e desvantagens, pois uma pequena quantidade lançada em efluentes aquáticos pode causar uma acentuada mudança de coloração dos rios, mas pode também ser facilmente detectada pelo público e autoridades que controlam os assuntos ambientais (GUARATINI & ZANONI, 2000).

Os efluentes têxteis caracterizam-se pela composição variada, uma vez que cada tipo de fibra a ser colorida requer corantes com características próprias e bem definidas e por serem altamente coloridos, devido à presença de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento.

A remoção da cor do banho de lavagem é um dos grandes problemas do setor têxtil. Estima-se que cerca de 15% da produção mundial de corantes é perdida para o meio-ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação desses corantes. Isso é alarmante, se considerarmos que isso representa um lançamento de cerca de 1,20 ton por dia desta classe de compostos para o meio-ambiente. A principal fonte desta perda corresponde à incompleta fixação dos corantes (10-20%), durante a etapa de tingimento das fibras têxteis (GUARATINI & ZANONI, 2000).

A Tabela 1 mostra valores de perdas mínimas no processo de tingimento.

Tabela 1. Perdas mínimas de corantes durante o tingimento (KAMMRADT, 2004)

Corantes	Perdas (parte não fixada)
Ao enxofre (algodão)	20%
Diretos (algodão)	15 a 20%
Azóicos – naftóis (algodão)	<5%
Reativos (algodão)	1%
Dispersos (poliéster)	<5%
Pigmentados (todas as fibras)	1%
Metálicos (lãs e poliamidas)	<5%
Básicos (acrílicos)	2 a 3%
Ácidos (lãs e poliamidas)	<5%

O processo de tingimento é considerado especialmente poluente devido aos altos teores de metais, sais, surfactantes e outras substâncias orgânicas utilizadas como coadjuvantes, sulfetos, acidez ou alcalinidade e solventes, além da cor propriamente dita. A presença e a quantidade destes poluentes dependerão do tipo de corante utilizado (KAMMRADT, 2004).

Do ponto de vista ambiental, a remoção da cor dos efluentes é um dos grandes problemas enfrentados pelo setor têxtil. A elevada estabilidade biológica dos corantes dificulta sua degradação pelos sistemas de tratamento convencionais (geralmente lodo ativado) empregados pelas indústrias têxteis. A contaminação de rios e lagos com estes compostos provoca, além da poluição visual, sérios danos à fauna e flora destes locais. Com suas intensas colorações, os corantes restringem a passagem de radiação solar, diminuindo a atividade fotossintética natural, provocando alterações na biota aquática e causando toxicidade aguda e crônica destes ecossistemas (DALLAGO et al., 2005).

2.4.1. Processos de tratamento utilizados pela indústria têxtil

Segundo BELTRAME (2006), muitos trabalhos têm sido desenvolvidos no intuito de remover a coloração de efluentes. Alguns já usados em larga escala não conseguem atingir a eficiência desejada. Outros, ainda em escala laboratorial, apresentam alto custo de implantação e manutenção. Assim sendo, poucas técnicas propostas têm sido efetivamente aplicadas em estações de tratamento de efluentes. O principal objetivo da remoção da cor de efluentes é a reutilização da água e dos corantes presentes no banho de tingimento. No caso dos corantes reativos, a reutilização não é viável devido à hidrólise sofrida pelos corantes durante o processo de tingimento. Dessa forma, o principal objetivo do tratamento passa a ser a reutilização da água, embora poucos tratamentos consigam atingi-lo. Cada processo possui sua própria restrição em termos de custo, viabilidade, funcionalidade, impacto ambiental, geração de lodo, necessidade de pré-tratamento, teor de produtos orgânicos removidos e geração de intermediários potencialmente tóxicos. Além disso, a utilização de um único processo não é suficiente para o tratamento do efluente e descoloração ou degradação de corantes. Em geral, uma combinação de processos é necessária para se obter os objetivos desejados. A escolha do processo depende de aspectos econômicos, fatores operacionais, eficiência desejada, quantidade de lodo produzida, grau de inibição de substâncias recalcitrantes presentes e da classe de corante a ser removido.

A Figura 9 apresenta de forma resumida os processos usados para tratamento de efluentes industriais.

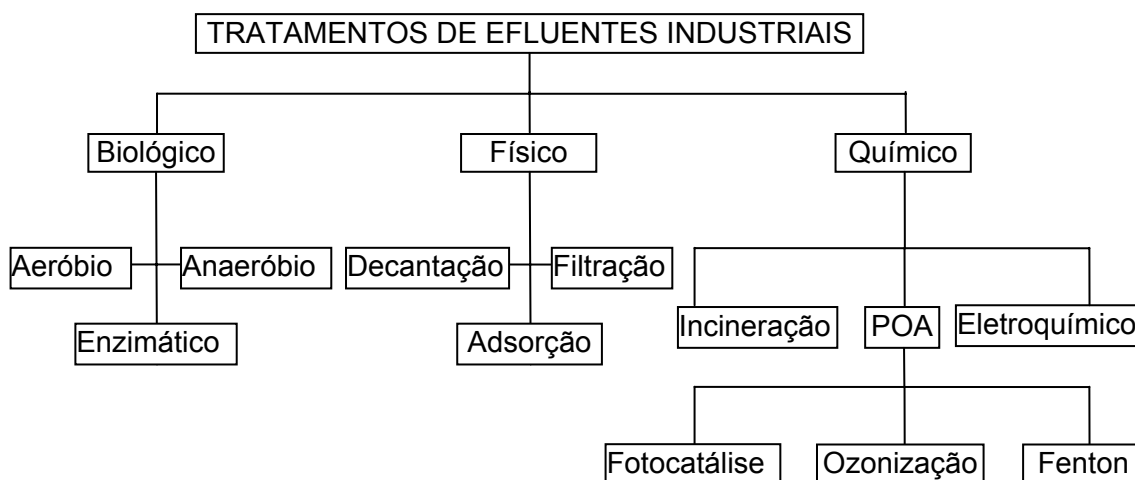


Figura 9. Organograma das classes de tratamento de efluentes industriais (FORGIARINI, 2006).

2.4.2. Processos físicos de tratamento

2.4.2.1. Adsorção

Na adsorção, os corantes (moléculas de uma fase fluida também denominadas adsorvato) se concentram espontaneamente sobre uma superfície geralmente sólida (adsorvente). Esse processo, não destrutivo, depende de fatores físico-químicos como: interação adsorvente/adsorvato, área superficial do adsorvente, tamanho da partícula, temperatura, pH e tempo de contato (BELTRAME, 2006). A adsorção produz um efluente de alta qualidade, e é um processo economicamente viável (SAUER, 2002).

O carvão ativado é bastante efetivo para efluentes que contenham corantes reativos, básicos e ácidos, mas relativamente ineficaz na remoção de alguns corantes como os dispersos, à cuba e pigmentos (HASSEMER, 2006).

Dentre os processos físicos mais utilizados no tratamento de efluentes industriais, principalmente os têxteis, a adsorção com carvão ativado ainda vem sendo intensamente pesquisada (SOARES, 1998; DALLAGO et al., 2005). Alguns materiais alternativos, como biomassa também têm despertado recentemente o interesse de pesquisadores. Alguns trabalhos acadêmicos e artigos têm sido publicados nos últimos anos utilizando argilas

(SILVA, 2005), materiais porosos bidimensionais à base de Al^{3+} e M^{2+} (Zn e Mg) (FERREIRA, 2001), quitosana (OLIVEIRA, 2006), microemulsões (BELTRAME, 2006), resíduos sólidos de curtumes (DALLAGO et al., 2005), serragem de madeira modificada com ácido cítrico (RODRIGUES et al., 2006), folhas de *azadirachta indica* (IMMICH, 2006), casca de arroz, resíduos de algodão, cabelo e serragem de madeira (MCKAY et al., 1998), como materiais adsorventes.

É importante salientar que, embora o volume dos resíduos possa ser significativamente diminuído, a disposição final das fases sólidas continua sendo um problema sem solução (KUNZ & ZAMORA, 2002).

2.4.2.2. Filtração por membrana

A filtração por membranas é um processo de filtração no qual o tamanho dos poros possui dimensões moleculares. Nele, o fluxo de alimentação é tangencial à membrana, que o separa em duas correntes: concentrado e permeado. De acordo com o tamanho dos poros, os processos de separação por membranas podem se dividir em: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose reversa (OR), mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Características de alguns processos de separação por membrana com aplicações industriais (KUNZ & ZAMORA, 2002)

Processo de separação	Pressão aplicada (atm)	Tamanho do poro (nm)	Material retido
Microfiltração (MF)	1 – 3	20 – 100	Material em suspensão, bactérias (m.m. > 500.000)
Ultrafiltração (UF)	2 – 7	5 – 20	Colóides, macromoléculas (m.m. > 5000)
Nano filtração (NF)	5 – 20	2 – 5	Macromoléculas
Osmose Reversa (OR)	30 – 150	Tamanho do poro não detectável	Todo material solúvel e em suspensão

A utilização de tecnologias de membranas têm-se tornado muito atrativas devido ao fato de possibilitarem o reuso da água no processo industrial. Isto é especialmente interessante se analisarmos as perspectivas futuras não muito animadoras de escassez, elevação dos custos para captação de água e legislação cada vez mais restritiva para emissão de efluentes (KUNZ & ZAMORA, 2002).

2.4.3. Processos físico-químicos de tratamento

2.4.3.1. Coagulação/floculação

Os processos de coagulação/floculação/decantação são os mais comumente encontrados em estações de tratamento de efluentes têxteis, sendo usados tanto como pré, pós ou tratamento principal. Estes processos são utilizados na remoção de matéria orgânica, material coloidal, turbidez, metais pesados e, em alguns casos, na remoção de cor (BELTRAME, 2006).

O processo consiste na desestabilização ou neutralização das cargas elétricas do material coloidal através de coagulantes químicos (sais de ferro e alumínio). Em seguida, os colóides neutralizados se agregam como resultado de sucessivos choques promovidos por agitação suave. Para que o pH se mantenha estável e adequado ao coagulante usado, são adicionadas substâncias alcalinas como: hidróxido de cálcio, hidróxido de sódio e carbonato de sódio. A eliminação da cor ocorre através da adição de floculantes (polieletrólitos - polímero orgânico como a poliacriloamida, sílica, carvão ativo em pó, terras diatomáceas, alginatos, amidos, etc), devido à formação de sais básicos insolúveis dos íons responsáveis pela cor, que então se precipitam. Durante a precipitação, os corantes ficam “presos” nos macroflóculos formados, precipitando juntamente com o material coloidal (BELTRAME, 2006).

As técnicas de tratamento fundamentadas em processo de coagulação, seguidos de separação por flotação ou sedimentação, apresentam uma elevada eficiência na remoção de material particulado. No

entanto, a remoção de cor e de compostos orgânicos dissolvidos mostra-se deficiente (KUNZ & ZAMORA, 2002).

2.4.3.2. Processos de oxidação avançada (POA)

Definem-se processos de oxidação avançada como sendo aqueles em que o radical hidroxil ($\cdot\text{OH}$) participa como principal agente oxidante. Aqui se enquadram a ozonização, os processos com peróxido de hidrogênio e a fotocatalise heterogênea.

2.4.3.2.1. Ozonização

De acordo com KUNZ & ZAMORA (2002), o ozônio se decompõe rapidamente a oxigênio e espécies radicalares, em fase aquosa. O ozônio é um poderoso agente oxidante ($E_0 = 2,08 \text{ V}$) quando comparado a outros agentes oxidantes conhecidos como, por exemplo, H_2O_2 ($E_0 = 1,78 \text{ V}$) permitindo com que esta espécie reaja com uma numerosa classe de compostos. A oxidação de poluentes ou efluentes pelo ozônio pode ocorrer de maneira direta ou indireta.

2.4.3.2.2. Processos com peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio, quando usado isoladamente, não possui poder oxidante suficiente para destruir poluentes de difícil oxidação, como os corantes. Entretanto, quando ativado pela adição de sais de ferro (II) solúveis, radiação ultravioleta ou ozônio produz radical hidroxil, com poder oxidante muito superior.

No processo que utiliza H_2O_2 /ozônio, a remoção de cor obtida pelo ozônio é otimizada devido a uma maior geração de radicais hidroxil. O tempo de reação diminui, a descoloração obtida é mais eficiente, especialmente com corantes dispersos, e obtém-se considerável redução da DQO (BELTRAME, 2006). Uma grande vantagem do ozônio é que ele pode ser

aplicado em estado gasoso e não aumenta o volume do efluente e lodo (SAUER, 2002).

Quando o efluente é tratado com H_2O_2 em meio ácido, pH 3-4, usando sais de ferro(II) como catalisador (reagente de Fenton), imediatamente formam-se radicais hidroxil. Esses radicais não são seletivos e degradam os compostos orgânicos presentes no efluente. Após a degradação, o efluente é neutralizado com hidróxido de sódio ou cal, gerando grande quantidade de sólidos. Estes sólidos, auxiliados pelos íons Fe (II), coagulam e são separados por decantação, flotação ou centrifugação (BELTRAME, 2006).

O uso de luz UV na presença de H_2O_2 (processo fotoquímico) objetiva a mineralização do efluente, ou seja, a degradação das moléculas orgânicas, inclusive corantes, a CO_2 e H_2O . A degradação é causada pela produção de alta concentração de radicais hidroxil. A luz UV é usada para ativar o H_2O_2 , e a taxa de remoção do corante é influenciada pela intensidade da radiação UV, pH, estrutura do corante e a composição do banho do corante. Dependendo dos materiais presentes na solução no início da reação e do alcance do tratamento da descoloração, alguns subprodutos podem ser formados, tais como, metais, ácidos inorgânicos, ácidos orgânicos e aldeídos orgânicos. A grande vantagem do tratamento fotoquímico do efluente contendo corante é a não produção de lodo devido à mineralização dos compostos orgânicos e o mau cheiro é reduzido (SAUER, 2002). Os principais fatores limitantes do processo são a capacidade limitada do reator e os altos custos operacionais (BELTRAME, 2006).

2.4.3.2.3. Fotocatálise heterogênea

A IUPAC (União Internacional da Química Pura e Aplicada) define o termo fotocatalise como uma reação catalítica que envolve absorção da luz por um catalisador ou um substrato. Nesse caso, o catalisador envolvido é definido como uma substância que pode produzir, por absorção de um quantum de luz, as transformações químicas dos participantes da reação. Conseqüentemente, fotocatalise é “uma mudança na taxa de reações

químicas gerada sob ação da luz na presença de substâncias (fotocatalisadores) que absorvem um quantum de luz e são envolvidos nas transformações químicas dos participantes da reação, entram repetidamente com eles em interações intermediárias e regeneram sua composição química depois de cada ciclo de tais interações” (SAUER, 2002).

Dentre as limitações do processo destacam-se a necessidade de fontes artificiais de radiação, dificuldade de penetração da radiação no meio da reação, dificuldade na separação dos fotocatalisadores por serem finas suspensões e dificuldades na implementação de sistemas contínuos em grande escala (KUNZ & ZAMORA, 2002).

2.4.4. Processos biológicos de tratamento

Segundo KUNZ & ZAMORA (2002), dentre os processos destrutivos, destacam-se os processos biológicos, principalmente em função da relativa facilidade encontrada na implementação de sistemas que operem em grande escala. Os processos biológicos utilizados com maior frequência estão representados pelos sistemas de lodos ativados (Figura 10). Este processo consiste na agitação dos efluentes na presença de microorganismos e ar, durante o tempo necessário para metabolizar e flocular uma grande parte da matéria orgânica. Infelizmente, o processo apresenta o grande inconveniente de ser bastante susceptível à composição de efluente (cargas de choque), além de produzir um grande volume de lodo.

Outros fatores a serem considerados são a necessidade de pré-tratamento (equalização, neutralização, temperatura, pH) para amenizar choque ou inibição sofrida pelas bactérias; e remoção prévia de metais pesados que causam efeito inibidor às bactérias e resultam em contaminação do lodo (BELTRAME, 2006).

Embora muitos microrganismos sejam capazes de quebrar grupos cromóforos e auxocromos de alguns corantes, com conseqüente descoloração, poucos são capazes de mineralizar corantes a CO₂ e H₂O. Além disso, qualquer degradação que porventura ocorra é muito lenta e

pode produzir moléculas menores e mais tóxicas do que os corantes originais (BELTRAME, 2006).

A grande motivação de todos os pesquisadores envolvidos em estudos de biodegradação pode ser expressa pela busca contínua de microrganismos versáteis, capazes de degradar de maneira eficiente um grande número de poluentes a um baixo custo operacional. Na prática, isto é muito difícil principalmente em função da diversidade, concentração e composição de espécies químicas presentes em cada efluente (KUNZ & ZAMORA, 2002).

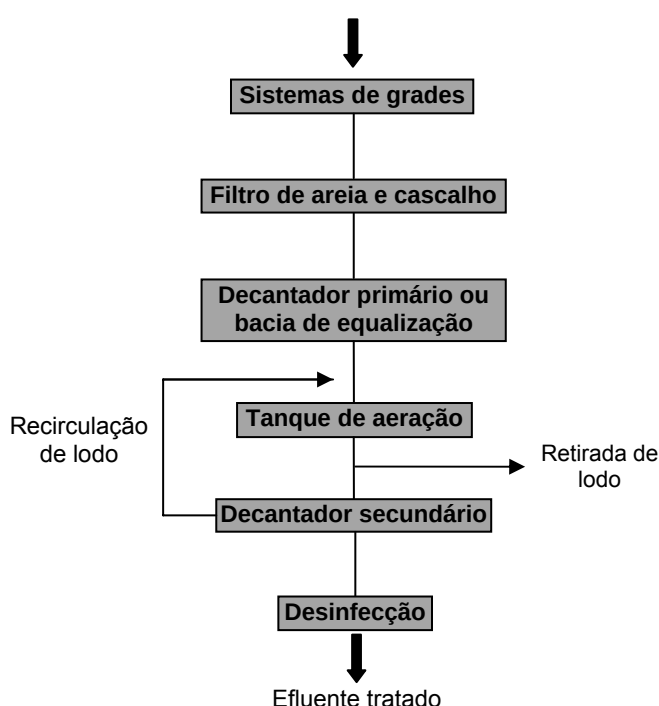


Figura 10. Esquema de uma estação de tratamento de efluentes utilizando lodo ativado (KUNZ & ZAMORA, 2002).

2.4.5. Processos combinados

De acordo com KUNZ & ZAMORA (2002), para o tratamento de um dado efluente muitas vezes uma solução bastante inteligente é a utilização de processos combinados para uma melhor eficiência do sistema. Estes métodos podem ser utilizados de maneira complementar, de tal forma que

possam suprir deficiências apresentadas pelos processos quando aplicados isoladamente. A combinação de processos para tratamento de um dado efluente vai depender muito dos objetivos que se quer atingir no tratamento.

Para o tratamento de efluentes têxteis, a combinação de métodos mostra-se mais adequada, devido à presença de corantes que normalmente são resistentes a degradação nos sistemas convencionais de tratamento. Em geral, maior ênfase tem sido dada ao estabelecimento de metodologias que combinam os processos biológicos com outras alternativas físicas ou físico-químicas, tais como floculação, adsorção ou oxidação eletroquímica.

A combinação de processos oxidativos avançados (POA_s) utilizando-se peróxido de hidrogênio, ozônio, luz ultravioleta ou TiO₂ tem sido testada recentemente como alternativa aos processos de tratamento estabelecidos atualmente, com resultados promissores. Processos físicos utilizando-se tecnologias de membranas combinadas principalmente com ozônio também têm recebido especial atenção devido à possibilidade de reuso da água. A combinação de processos biológicos (anaeróbios-aeróbios) também é útil, pois permite a efetiva descoloração do efluente principalmente quando azocorantes estiverem presentes neste efluente. Fungos, principalmente os de composição branca, em combinação com métodos biológicos e químicos, também têm sido testados e se mostrado bastante eficientes na descoloração de efluentes e corantes têxteis.

2.4.6. Legislação vigente

A presença de cor em efluentes têxteis é facilmente detectada visualmente como discutido anteriormente, e tem sido a principal causa de reclamações e denúncias por parte da população. A maior das reclamações está relacionada à cor vermelha. Em geral, esta coloração se deve à presença de corantes reativos vermelhos com grupo cromóforo azo. Colorações azuis, marrons e verdes não registram muitas reclamações, possivelmente por serem cores esperadas em rios ou por serem menos detectadas pelos olhos (BETRAIME, 2006).

No Brasil, não há especificação de limites aceitáveis de cor em efluentes industriais, mesmo na recente Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005 (“Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências”). Mas de acordo com o artigo 32, § 1º, inciso II desta Resolução, nas classes de água de 1 a 4 o lançamento de efluentes deverá, simultaneamente, não ocasionar a ultrapassagem das condições e padrões de qualidade de água, estabelecidos para as respectivas classes, nas condições da vazão de referência. Assim, como a grande maioria dos corpos receptores são enquadrados na classe 2 (águas doces), a condição de qualidade da água estabelecida é de 75 mg de Pt/L para a cor verdadeira. A cor verdadeira é a cor decorrente apenas de compostos solúveis e, por isso, as amostras devem ser filtradas em filtros de 0,45 µm antes de serem analisadas, a fim de eliminar partículas coloidais coloridas. Já a cor aparente é obtida de amostras “in natura”, ou seja, sem passar pela filtração (STANDARD METHODS, 1992).

Em relação aos corantes, esta Resolução define no artigo 14, inciso I que corantes provenientes de fontes antrópicas devem estar virtualmente ausentes nas águas doces de classe 1; nos artigos 15 e 16, incisos I, define-se que não será permitida a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais.

Caso a resolução vigente – Resolução CONAMA nº 357 – fosse rigorosamente aplicada, não seria permitido o uso de corantes reativos, altamente solúveis, uma vez que estes corantes não são removidos pelos processos convencionais citados. Ou, utilizando-se de senso ético, as indústrias têxteis deveriam fazer uso de tratamentos eficientes a fim de obter um efluente que atenda à legislação, ou seja, com limite de cor de águas doces das classes 2 e 3: 75 mg de Pt/L (BELTRAME, 2006). No entanto, de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1992), o método utilizado como padrão (platina-cobalto), não deve ser aplicado a efluentes industriais coloridos.

2.5. O fenômeno da adsorção

De acordo com FERRAZ et. al (2005), o fenômeno de adsorção é atualmente definido como o enriquecimento de um ou mais componentes em uma região interfacial. Embora usualmente o termo adsorção seja empregado para denominar o fenômeno conjunto de adsorção e condensação capilar nos poros de um sólido, rigorosamente o termo sorção deveria ser empregado nestes casos. O termo sorção inclui tanto adsorção quanto absorção, sendo uma expressão geral para um processo em que um componente se move de uma fase, para ser acumulado na outra, particularmente, no caso de a segunda fase ser um sólido.

Nos sistemas condensados as partículas na superfície estão numa situação diferenciada, apresentando um desbalanceamento das forças que atuam nas moléculas ou átomos, conforme representado na Figura 11. Este desbalanceamento origina um excesso de energia, a energia superficial, que é responsável pelo fenômeno de tensão superficial nos líquidos e de adsorção de um fluido em um sólido.

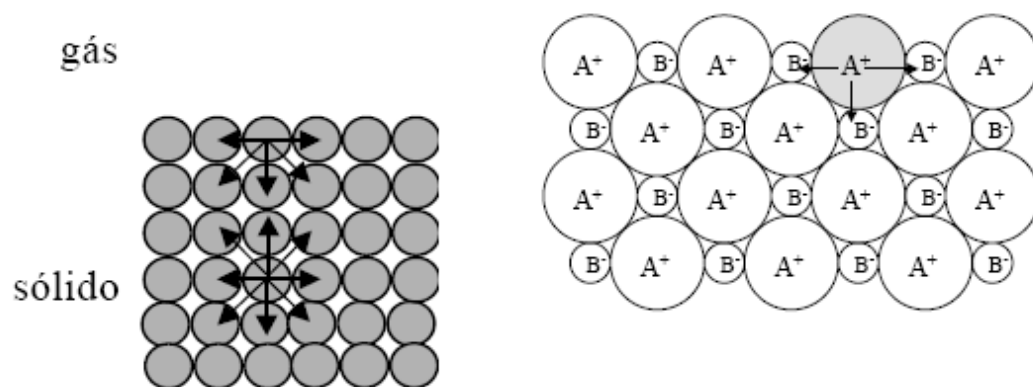


Figura 11. Desbalanceamento de forças em sólidos covalente e iônico (FERRAZ et al, 2005).

Independente da natureza das forças de coesão do sólido, elas produzem um campo de força, em volta de cada íon, átomo ou molécula que compõe sua estrutura. Este campo não desaparece abruptamente na superfície e é responsável pela interação da superfície do sólido com solutos

em solução (adsorção). No fenômeno da adsorção é estabelecida uma interação entre o campo de forças do sólido (adsorvente) e da substância a ser atraída (adsorvato).

Forças de interação do tipo van der Waals originam a adsorção física ou fisissorção, enquanto que as interações onde ocorre troca de elétrons, com a formação de uma ligação química, originam a adsorção química ou quimissorção. De maneira simplificada podemos dizer que na fisissorção há uma interação entre moléculas não reativas, provocadas por forças de van der Waals, enquanto que na quimissorção ocorre uma transferência de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida formando uma ligação química entre adsorvente e adsorvato. Neste caso, existe a formação de um composto químico apenas na superfície do sólido.

As moléculas na fase adsorvida interagem com o sólido e também entre si. Quando a fração de cobertura da superfície pelo adsorvato é expressiva, a interação entre as moléculas do adsorvato se torna importante. Ao completar a cobertura, forma-se uma monocamada de adsorvato sobre a superfície e esta pode interagir com moléculas do gás, resultando na formação de multicamadas de adsorvato sobre a superfície.

As forças presentes na adsorção química são as chamadas forças químicas e se originam de uma transferência de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida. Em essência, nesta interação uma monocamada de um composto químico é formada, ou seja, o composto químico é formado apenas na primeira camada da superfície. O compartilhamento dos elétrons ocorre da mesma forma que em uma ligação química formando ligações covalentes ou com um caráter iônico, quando os elétrons não são repartidos igualmente, podendo ainda ocorrer a doação de elétrons por parte de uma das espécies envolvidas na ligação. As forças covalentes são de curto alcance, estando presentes em distâncias da ordem de separações interatômicas (0,1-0,2 nm) com valores de energia na faixa de 200-800 kJ mol⁻¹ que tendem a decrescer à medida que a distância das ligações aumenta.

A adsorção de um fluido sobre uma superfície é um fenômeno espontâneo, o que termodinamicamente significa que há uma redução na

energia livre de Gibbs, ou seja, $\Delta G_{ads} < 0$. Considerando que a molécula adsorvida perde grau de liberdade, a variação de entropia no processo é negativa ($\Delta S_{ads} < 0$). Para que o processo seja espontâneo a variação de entalpia deve ser suficientemente negativa ($\Delta H < 0$), o que significa que a adsorção é um processo exotérmico, o que acontece na grande maioria dos casos. A entalpia molar de adsorção, que é o calor liberado quando um mol de uma substância passa do estado gasoso para o adsorvido, tem um valor próximo da entalpia de vaporização ou de liquefação do gás (da ordem de 20 kJ.mol^{-1}) para adsorção física, enquanto na quimissorção seus valores estão na faixa típica de uma reação química (geralmente entre $40\text{-}800 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

Analisando a cobertura de uma superfície, sabemos que a quimissorção faz apenas uma monocamada, enquanto na adsorção física a interação entre as moléculas de gás adsorvido e no estado gasoso permite formação de multicamadas.

2.5.1. Isotermas de adsorção

Segundo VASQUES (2008), quando um adsorvente está em contato com um fluido que possui uma determinada composição específica, o equilíbrio da adsorção acontece depois de um tempo suficientemente longo. Neste estado, a relação entre a quantidade adsorvida q_e e a concentração da fase fluida C_{eq} a uma dada temperatura é chamada de *Isoterma de Adsorção*.

As isotermas de adsorção indicam:

- Como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e se a purificação requerida pode ser obtida;
- Uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá;
- Informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido.

Uma isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional a concentração do fluido. Isothermas côncavas são desfavoráveis, pois altas concentrações de adsorvato na fase líquida são necessárias para baixas concentrações de adsorvato no sólido. Isothermas convexas são as mais favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto (GONÇALVES JR., 2003).

Algumas formas mais comuns de isothermas são apresentadas na Figura 12.

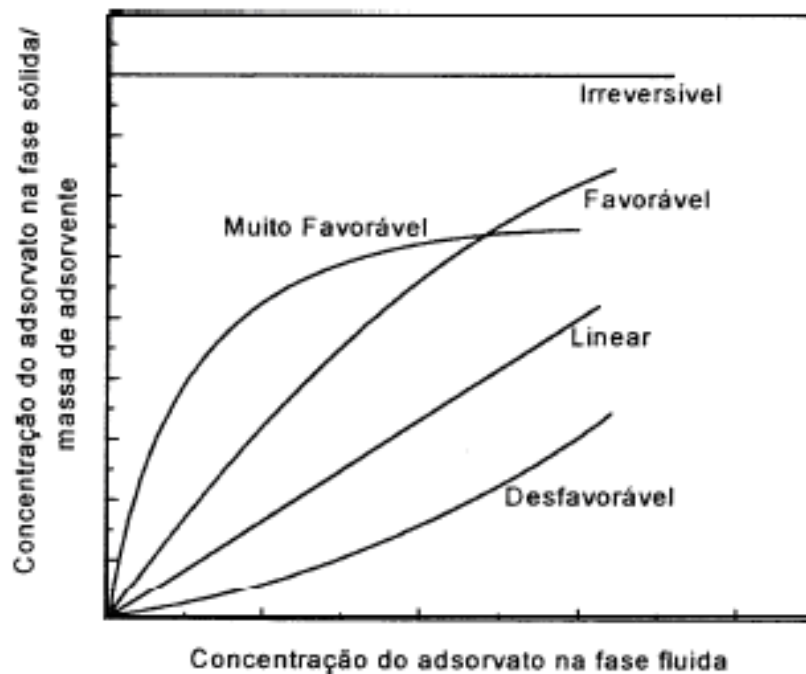


Figura 12. Tipos de isothermas (GONÇALVES JR., 2003).

O caso limite das isothermas favoráveis se configura como irreversíveis, na qual a quantidade adsorvida é independente da concentração. Na literatura existem relatos de vários modelos de isothermas convexas para ajustar os dados de adsorção em solução aquosa (BARROS et al., 2000), no entanto as isothermas de Langmuir e Freundlich são as mais empregadas.

2.5.1.1. Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é o modelo mais conhecido e empregado para determinar os parâmetros de adsorção em monocamada. Este modelo foi proposto por Langmuir em 1914, para adsorções homogêneas. Esta isoterma considera a superfície do adsorvente como homogênea com sítios idênticos de energia (OLIVEIRA, 2008).

A Figura 13 representa uma isoterma de equilíbrio típica de Langmuir no processo de adsorção.

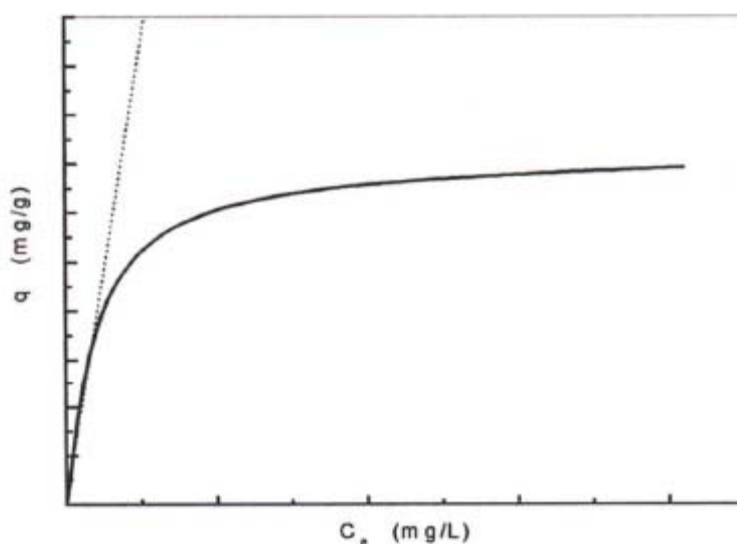


Figura 13. Isoterma de adsorção de Langmuir (GONÇALVES JR., 2003).

Na Figura 13, a parte inicial linear da isoterma quase reta indica que nesta região a adsorção é proporcional às concentrações de equilíbrio, devido à existência considerável de sítios ainda livres na superfície do adsorvente. A parte quase horizontal da isoterma corresponde aos valores mais elevados de concentrações, indicando que nesta região a superfície do adsorvente se encontra completamente saturada com o agente adsorvivo e a quantidade de substância adsorvida não dependerá mais da concentração da solução. E na parte central da isoterma corresponde a diferentes graus de adsorção na superfície do adsorvente (GONÇALVES JR., 2003).

A isoterma de Langmuir é representada pela Equação 1.

$$q_e = \frac{K_L \cdot C_{eq} \cdot q_{max}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad (1)$$

onde, q_e é a quantidade adsorvida (mg g^{-1}), q_{max} é a quantidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), K_L é a constante de equilíbrio de adsorção e indica a energia de ligação e C_{eq} é a concentração de equilíbrio (mg L^{-1}). Quando $K_L C_{eq} \gg 1$ a isoterma é muito favorável e se $K_L C_{eq} < 1$ esta é quase linear (BARROS et al., 2000).

De acordo com SODRÉ et al. (2001), invertendo os termos da equação de Langmuir, temos

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max} C_{eq}} + \frac{1}{q_{max}} \quad (2)$$

Multiplicando a equação 2 por C_{eq} , tem-se a forma linearizada para a equação de Langmuir

$$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{C_{eq}}{q_{max}} \quad (3)$$

Considerando C_{eq}/q_e como variável dependente e C_{eq} como variável independente, obtêm-se os valores de K_L e q_{max} , onde $1/(K_L q_{max})$ é o coeficiente linear e $1/q_{max}$ é o coeficiente angular da reta. A partir dos parâmetros de adsorção obtidos pode-se avaliar a capacidade máxima de adsorção do adsorvato pelo adsorvente.

As características essenciais de uma isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos de um fator de separação adimensional constante ou comumente chamado de parâmetro de equilíbrio, R_L , que é definido pela equação 4. O valor do parâmetro R_L indica o tipo de isoterma de adsorção, como mostrado na Tabela 3 (VASQUES, 2008).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (4)$$

Tabela 3. Classificação do tipo de isoterma de acordo com o parâmetro de equilíbrio R_L (VASQUES, 2008)

R_L	Tipo de Isotherma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

2.5.1.2. Isotherma de Freundlich

A isoterma de Freundlich considera que a superfície não é homogênea, possuindo sítios de energia não específicos e, portanto não existe um fator limitante estequiométrico (saturação). Também é bastante aplicada à adsorção em solução aquosa.

De acordo com SODRÉ et al. (2001), a equação de Freundlich é a seguinte:

$$q_e = K_f \cdot C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad \text{ou} \quad q_e = K_f \sqrt[n]{C_{eq}} \quad (5)$$

Onde K_f é a constante de Freundlich característica do sistema adsorvente/adsorvato e indicadora da capacidade de adsorção e n é a constante de Freundlich indicadora da intensidade de adsorção.

Aplicando propriedades logarítmicas temos,

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (6)$$

Considerando $\log q_e$ como variável dependente e $\log C_{eq}$ como variável independente, obtêm-se os valores de K_f e n , onde $\log K_f$ é o coeficiente linear e $1/n$ é o coeficiente angular da reta.

2.6. Cabelo

2.6.1. Queratina

A queratina é o material constituinte da pele, cabelo, lã, unha, chifre, escama, pena e casco. Ela é um polímero formado por cadeias polipeptídicas, que são produtos da condensação de aminoácidos (MOITA, 1989), como mostrado na Figura 14.

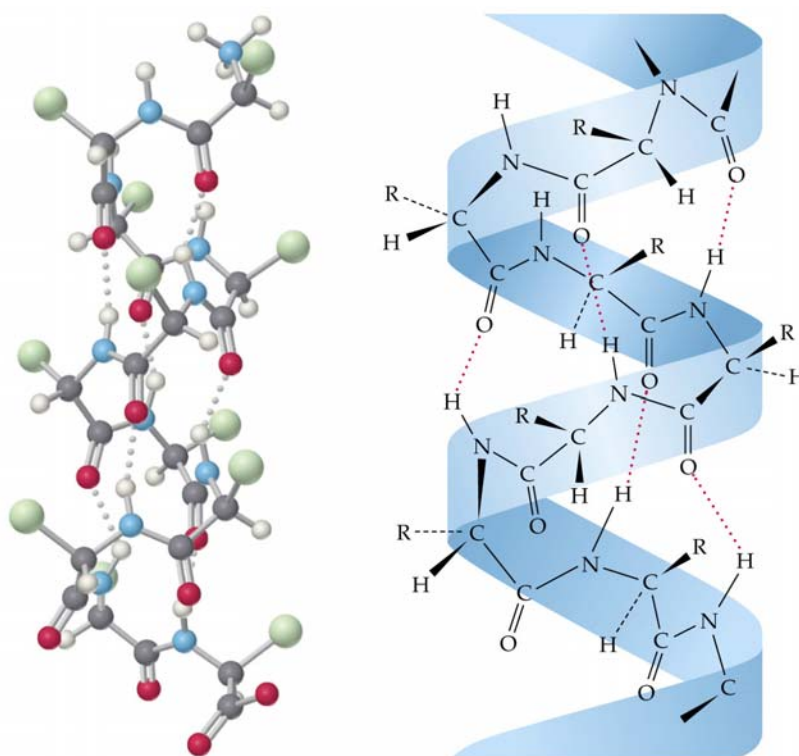


Figura 14. Estrutura da queratina (Fonte: http://www.haskellcosmeticos.com.br/inter-na.php?m=vc&p=cabelos_tudoSobre).

Os vários tipos de queratina existentes são resultantes das diferentes proporções em que se encontram distribuídos os vinte aminoácidos, além das diferenças estruturais e morfológicas (MOITA, 1989).

O cabelo humano pertence a um grupo de proteínas α -queratinas. As queratinas são formadas por cadeias polipeptídicas e se distinguem de outras proteínas pelo seu alto teor de pontes de dissulfeto (S-S) provenientes do aminoácido cisteína, mostrado na Figura 15. Estas pontes

formam uma rede tridimensional com alta densidade de ligações cruzadas, proporcionando ao cabelo uma alta resistência ao ataque químico. A redução destas ligações causa mudanças nas propriedades mecânicas do fio (NOGUEIRA, 2003).

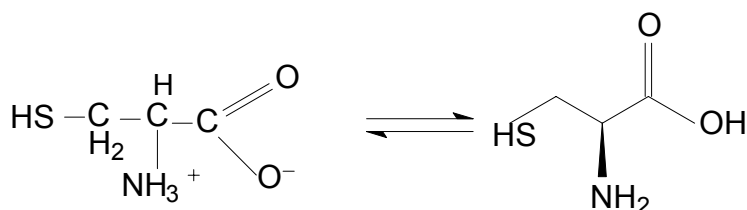


Figura 15. Aminoácido cisteína.

A nível molecular, as fibras de α -queratina não devem ser consideradas apenas como uma rede de cadeias polipeptídicas cruzadas através das ligações de dissulfeto, mas também com ligações de hidrogênio e interações de van der Waals intra e inter cadeias. Existem ainda interações Coulombicas entre cadeias laterais básicas (lisina, arginina e histidina) e ácidas (ácido aspártico e glutâmico) (MOITA, 1989).

2.6.2. Estrutura do Cabelo humano

De acordo com NOGUEIRA (2003), o fio do cabelo possui três componentes principais: a cutícula (cerca de 10% da fibra), o córtex (cerca de 88% da fibra) e o complexo da membrana celular (cerca de 2% da fibra) que une as células corticais e cuticulares adjacentes. Algumas vezes, um quarto componente, a medula, ainda sem função definida, também está presente no fio. A cutícula, constituída por material protéico e amorfo, é a parte mais externa do fio, sendo responsável pela proteção das células corticais. Ela também exerce a função de regular o ingresso e o egresso de água, o que permite manter as propriedades físicas da fibra. O córtex é formado por macrofibrilas de queratina alinhadas na direção do fio e de grânulos de melanina cujo tipo, tamanho e quantidade são responsáveis pela cor dos cabelos e pela sua fotoproteção. Mudanças nas propriedades

mecânicas do cabelo são atribuídas a mudanças na estrutura do córtex. A Figura 16 ilustra um diagrama esquemático da estrutura do cabelo.

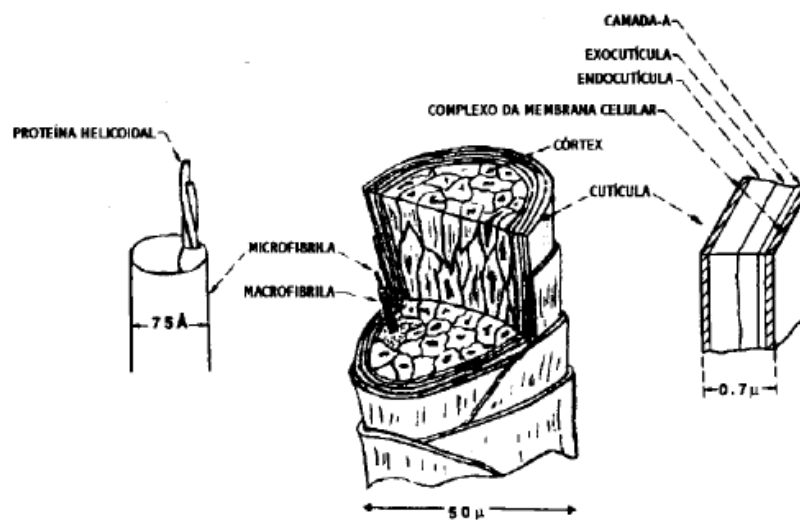


Figura 16. Esquema representativo da estrutura do cabelo (NOGUEIRA, 2003).

Morfologicamente, a cutícula é constituída por 6 a 10 camadas de células sobrepostas na direção longitudinal da fibra. Cada célula possui forma retangular com cerca de 30-40 μm de comprimento e 0,3 μm de espessura e devido ao modo como as células se sobrepõem, somente 1/6 delas ficam expostas na superfície do cabelo. Os principais componentes da cutícula são a exocutícula e a endocutícula, que apresentam reatividades químicas bem distintas. A exocutícula apresenta um alto nível de enxofre, sendo altamente reticulada por pontes de dissulfeto da cistina, enquanto a endocutícula apresenta um baixo nível de cistina e é facilmente degradada por enzimas. Cada célula cuticular é envolvida por uma membrana muito fina (cerca de 25 Å), denominada epicutícula, que é bastante resistente a tratamentos químicos.

O complexo da membrana celular separa cada célula cuticular das adjacentes e também está possivelmente envolvido com as propriedades mecânicas da fibra. Micrografias mostram que tais membranas são constituídas por duas camadas membranosas lipoprotéicas (camadas β) e entre as quais há uma camada central espessa e densa de proteínas não-queratinosas denominada cimento intercelular (camada δ). Os lipídeos

estruturais do complexo da membrana celular, associados a uma matriz proteinácea, não somente asseguram a coesão entre os componentes celular como também constituem uma barreira contra certos processamentos químicos e físicos.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Coleta e preservação do efluente

O efluente têxtil foi coletado na Companhia Industrial Itabira do Campo, localizada na cidade de Itabirito - MG em setembro de 2007.

O efluente final gerado nessa indústria, encaminhado para a estação de tratamento de efluentes (ETE), apresenta composição variada devido à adição de compostos químicos em algumas etapas do beneficiamento têxtil, como a engomagem/desengomagem e o alvejamento. No entanto a coloração no dia da coleta não era intensa.

É importante ressaltar que o efluente têxtil é misturado ao esgoto doméstico gerado nessa indústria, antes do tratamento biológico com lodo ativado utilizado.

Neste trabalho foram utilizadas amostras do efluente bruto, coletado antes do tanque de equalização, e do efluente tratado biologicamente, coletado antes de ser lançado no corpo receptor. Foram também coletadas amostras do resíduo sólido, após o filtro prensa, que se deposita no decantador.

Os efluentes líquidos coletados foram armazenados em bombonas de polietileno de capacidade de 10 litros e transportados para Viçosa-MG, onde foram preservados sob refrigeração a 4 °C.

3.2. Caracterização do efluente

3.2.1. Espectrofotometria na região do visível

Foi realizado um espectro de varredura para o efluente bruto, na faixa de comprimento de onda de 350-750 nm, utilizando um espectrofotômetro UV-Visível, U2000, marca HITACHI. Utilizando o comprimento de onda de máxima absorbância (444 nm), foram realizadas as leituras das absorbâncias para o efluente bruto sem nenhum tratamento, tratado

biologicamente e tratado através da adsorção em cabelo, analisando-se, assim, a eficiência desses processos na remoção da cor.

3.2.2. Determinação de parâmetros físico-químicos

3.2.2.1. Potencial hidrogeniônico (pH)

Para a realização das medidas de pH foi utilizado um potenciômetro de bancada, MS TECNOPON, Instrumentação científica, equipado com eletrodo de vidro combinado com eletrodo de referência Ag/AgCl. O eletrodo foi calibrado com soluções tampão pH 4,1 e pH 7,0.

3.2.2.2. Condutividade elétrica

A determinação da condutividade, em mS cm^{-1} , foi realizada em condutivímetro Jenway 4010 Conductivity Meter. O eletrodo foi calibrado com solução de KCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ cuja condutividade padrão é de $1,413 \text{ mS cm}^{-1}$.

3.2.2.3. Alcalinidade total

A alcalinidade total é dada pelo somatório das diferentes formas de alcalinidade existentes, ou seja, é a concentração de hidróxidos, carbonato e bicarbonato, expressa em termos de carbonato de cálcio.

A determinação foi realizada por titulação com ácido sulfúrico. As amostras foram filtradas em papel de filtro com filtragem rápida. Três alíquotas de 25,00 mL foram retiradas e transferidas para erlenmeyer de 250,00 mL juntamente com 3 gotas da solução indicadora de verde de bromocresol/vermelho de metila. Em seguida, fez-se a titulação com solução padronizada de ácido sulfúrico $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ até mudança da cor azul-esverdeada para amarelo. Nas amostras com alcalinidade à fenolftaleína, foram adicionadas, antes da mistura verde de bromocresol/vermelho de

metila, 3 gotas de fenolftaleína e tituladas com ácido sulfúrico $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ até desaparecer a cor rósea formada.

3.2.2.4. Cloreto

Para a determinação de cloreto foi adotada a metodologia descrita no STANDARD METHODS for the Examination of Water and Wastewater (1992), baseada na titulação argentimétrica dos íons cloreto. Os valores de pH das amostras foram ajustados para a faixa entre 7,0 e 10,0 com NaOH ou H_2SO_4 , quando necessário. Três alíquotas de 25,00 mL foram retiradas e transferidas para erlenmeyer de 250,00 mL juntamente com 1,00 mL da solução indicadora de cromato de potássio a 5% (m/v). Em seguida, fez-se a titulação com solução padronizada de nitrato de prata $0,0141 \text{ mol L}^{-1}$ até o surgimento de coloração avermelhada persistente. Foi também realizada uma prova em branco da mesma maneira que a amostra.

3.2.2.5. Sólidos totais (ST)

Para a determinação de sólidos totais foi adotada a metodologia descrita no STANDARD METHODS for the Examination of Water and Wastewater (1992). A cápsula de porcelana foi lavada e secada em estufa a 105°C por 60 minutos; resfriada em dessecador por 60 minutos e pesada imediatamente antes do uso até peso constante, em balança analítica. Em seguida, foi colocado um volume de 25,00 mL da amostra do efluente e levado à secar em estufa a 105°C . Finalmente, fez-se a pesagem da cápsula contendo o resíduo seco até peso constante.

3.2.2.6. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO é uma medida do oxigênio consumido durante a oxidação química da matéria orgânica presente no efluente. Neste procedimento, mede-se a quantidade de um oxidante químico (dicromato de potássio) consumido por uma amostra, sendo expressa em mg L^{-1} .

A metodologia descrita no STANDARD METHODS for the Examination of Water and Wastewater (1992), foi usada para a determinação da DQO. Assim sendo, a matéria orgânica presente em um volume de amostra de 2,50 mL foi oxidada na presença de 1,50 mL de dicromato de potássio em meio fortemente ácido. Um volume de 3,50 mL de sulfato de prata em ácido sulfúrico foi adicionado como catalisador da oxidação. O sulfato de mercúrio (II), também presente, elimina a interferência decorrente do cloreto. Uma amostra de água deionizada tratada sob as mesmas condições da amostra do efluente foi usada como branco. A presença de NaCl em concentrações superiores a 2000 mg L⁻¹ interfere na análise de DQO.

As cubetas de reação foram colocadas em estufa a 150 °C, por duas horas. Após este tempo, resfriou-se por 15 minutos e fez-se a leitura da absorbância no comprimento de onda 600 nm, utilizando para tal um espectrofotômetro UV-Visível da marca VARIAN, modelo Cary 50 conc. Os padrões utilizados no preparo da curva analítica foram obtidos a partir de soluções de biftalato de potássio grau para análise (Vetec).

3.2.3. Determinação de metais por Espectrofotometria de Absorção Atômica – EAA

Para análise dos metais Cu, Cr, Ni, Pb e Cd, o efluente líquido foi filtrado em papel de filtro qualitativo (faixa rápida), sendo retirada uma alíquota de 5,00 mL para a digestão ácida com 5,00 mL de ácido clorídrico concentrado, 5,00 mL de ácido nítrico concentrado e aquecimento em chapa aquecedora até a ebulição. Em seguida, a amostra foi filtrada em papel de filtro quantitativo (filtração lenta), sendo o volume do filtrado completado para 25,00 mL com água deionizada. Para o resíduo sólido foi realizada uma digestão ácida com ácido clorídrico, água-régia, ácido perclórico, ácido sulfúrico e ácido fluorídrico (ataque total), sendo o volume completado para 50,00 mL com água deionizada.

A determinação da concentração dos íons metálicos na amostra foi realizada utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica da marca

VARIAN, modelo SpectrAA-200 equipado com corretor de absorção de fundo. Os extratos foram aspirados diretamente em chama ar-acetileno (2200 °C) e acetileno-óxido nitroso (2700 °C).

3.2.4. Titulação potenciométrica

Para a realização das titulações potenciométricas do efluente bruto foi utilizado um titulador potenciométrico automático. Este sistema de titulação potenciométrica é baseado no potenciômetro da ORION, modelo 901, com eletrodo indicador de vidro combinado e referência de Ag/AgCl, sendo o controle das injeções da solução titulante feito através de válvulas solenóides de teflon. Os dados potenciométricos são adquiridos através de um programa desenvolvido em ambiente Windows, na linguagem Visual Basic 5.0 da Microsoft (FONSECA, 2005).

A amostra de efluente bruto foi filtrada utilizando papel de filtro quantitativo (filtragem rápida), sendo retiradas alíquotas de 25,00 mL para a titulação. Sob agitação magnética foi adicionado HCl 1 mol L⁻¹ e/ou HCl mais diluído até obtenção de pH próximo a 2,0. Ajustado o valor do pH iniciou-se a titulação, em força iônica constante, com solução padronizada de NaOH 0,02 mol L⁻¹ em NaCl 0,02 mol L⁻¹, adicionando-se o titulante com incremento de volume de 0,1 mL até pH = 12,0.

A curva de titulação potenciométrica foi obtida plotando-se os valores médios do pH medido no decorrer da titulação na ordenada e, na abscissa, os volumes de titulante. O volume correspondente ao ponto estequiométrico foi determinado através das curvas diferenciais. A constante de ionização ou de acidez (K_a) foi determinada pela leitura do pH a meia titulação (50% de neutralização) (CIENFUEGOS & VAITSMAN, 2000).

3.3. Caracterização dos corantes

3.3.1. Espectrofotometria na região do visível

Foi realizado um espectro de varredura para os corantes utilizados neste trabalho: Direct Red 80 e Reactive Blue 21, na faixa de comprimento de onda de 300-800 nm, utilizando um espectrofotômetro UV-Visível, U2000, marca HITACHI.

As análises de cor foram realizadas através das leituras das absorbâncias nos comprimentos de onda 537 nm para o corante direct red 80 e 631 nm para o corante Reactive Blue 21. Quando necessário foi feita a diluição das amostras.

A partir de soluções com diferentes concentrações de corantes, foi construída uma curva analítica Absorvância x Concentração. Assim, a determinação da concentração de corantes nas soluções aquosas durante os ensaios realizados foi obtida através dos valores de absorbância lidos em espectrofotômetro.

3.3.2. Titulação potenciométrica

Para a realização das titulações potenciométricas dos corantes Direct Red 80 e Reactive Blue 21 foi utilizado um titulador potenciométrico automático, baseado em potenciômetro 901 da Orion interfaceado a um microcomputador (FONSECA, 2005).

Foram pesadas exatamente as massas aproximadas de 0,1000 g de corante e solubilizadas em 40,00 mL de solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹. Sob agitação magnética foi adicionado HCl 1 mol L⁻¹ e/ou HCl mais diluído até obtenção de pH próximo a 2,0. Ajustado o valor do pH iniciou-se a titulação, em força iônica constante, com solução padronizada de NaOH 0,01 mol L⁻¹ (Fator de correção igual a 1,050) em NaCl 0,01 mol L⁻¹, adicionando-se o titulante com incremento de volume de 0,1 mL até pH = 12,0.

A curva de titulação potenciométrica foi obtida plotando-se os valores médios do pH medido no decorrer da titulação na ordenada e, na abscissa,

os volumes de titulante. O volume correspondente ao ponto estequiométrico foi determinado através das curvas diferenciais. A constante de ionização ou de acidez (K_a) foi determinada pela leitura do pH a meia titulação (50% de neutralização) (CIENFUEGOS & VAITSMAN, 2000).

3.3.3. Espectroscopia no infravermelho

Os espectros dos corantes na região do infravermelho (IV) foram registrados em um espectrofotômetro infravermelho Perkin Elmer – FT – IR 1000 na região de $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$. Os espectros de IV foram obtidos usando pastilhas de KBr preparadas a partir das amostras. Aproximadamente, cerca de 1,50 mg de amostra foram misturados a 100 mg de KBr previamente seco em estufa, e a mistura foi homogeneizada em almofariz de ágata. Em seguida, a mistura foi prensada em prensa hidráulica para formar uma pastilha de 0,200 mm de espessura.

3.4. Coleta e preparo do adsorvente

Para a realização deste trabalho foram coletadas amostras de cabelo humano, utilizado como adsorvente, em salões masculinos da cidade de Viçosa-MG.

O cabelo humano foi bem lavado com detergente neutro, enxaguado com água destilada/água deionizada e seco em estufa a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ por aproximadamente 2 horas. Após o resfriamento, o cabelo foi cortado com tesoura e triturado em um triturador FRITSCH, modelo Pulverisette 14. O cabelo triturado possui coloração cinza e aspecto de flocos, como mostra a Figura 17.



Figura 17. Cabelo triturado e in natura.

3.5. Caracterização do adsorvente

3.5.1. Espectroscopia no infravermelho

Para a obtenção dos espectros na região do infravermelho (IV), o cabelo humano triturado foi seco em estufa a 60 °C por aproximadamente 2 horas e mantido em dessecador para o resfriamento.

Os espectros do cabelo na região do infravermelho (IV) foram registrados em um espectrofotômetro infravermelho Perkin Elmer – FT – IR 1000 na região de 400 – 4000 cm^{-1} . Os espectros de IV foram obtidos usando pastilhas de KBr preparadas a partir das amostras. Aproximadamente, cerca de 1,50 mg de amostra foram misturados a 100 mg de KBr previamente seco em estufa, e a mistura foi homogeneizada em almofariz de ágata. Em seguida, a mistura foi prensada em prensa hidráulica para formar uma pastilha de 0,200 mm de espessura.

3.5.2. Determinação do ponto de carga zero (pcz)

O ponto de carga zero (pcz) do cabelo pode ser definido como o pH da solução em equilíbrio com o cabelo no qual as cargas superficiais estão balanceadas, ou seja, a carga elétrica líquida da superfície é nula. Assim,

quando o valor do pH do meio for maior que o valor do pcz as cargas superficiais assumem valores negativos e, quando o valor do pH do meio for menor que o valor do pcz as cargas superficiais assumem valores positivos.

EGREJA FILHO e colaboradores (2004) propuseram que o ponto de carga zero obtido pela interceptação de curvas de titulação em diferentes concentrações salinas seja denominado PCZES. Estes autores também apresentaram uma metodologia por titulação contínua para determinação do PCZES.

Curvas de titulação potenciométrica foram obtidas para 0,100 g de cabelo triturado em quatro concentrações de NaCl: 1; 0,1 ; 0,01 e 0,001 mol L⁻¹. Para cada concentração de NaCl foi adicionado HCl ou NaOH de forma a obter as concentrações 0 ; 0,1 ; 0,01 ; 0,001 e 0,0001 mol L⁻¹ e um volume final de 20,00 mL. Os valores de pH foram determinados após 72 horas de contato, durante as quais as suspensões foram agitadas ocasionalmente.

O pcz foi obtido determinando-se as curvas de titulação para as diferentes concentrações de NaCl. O cruzamento das curvas determinou o pH do pcz, que reflete a condição de igualdade de adsorção de íons H⁺ e OH⁻, bem como um potencial superficial devido a cargas igual a zero (RIBEIRO & VAN RAIJ, 1973).

3.6. Ensaios adsortivos

3.6.1. Influência do pH na adsorção

O estudo para avaliar a dependência do pH na adsorção dos corantes Direct Red 80 e Reactive Blue 21 pelo cabelo foi realizado em batelada e sob força iônica constante. Em vários tubos de centrífuga foram colocadas amostras de 0,100 g do adsorvente e 20,00 mL de soluções de HCl ou NaOH de modo a obter valores para o pH na faixa de 2,0 a 10,0, sendo ocasionalmente agitados. Durante 48 horas aproximadamente o valor do pH foi monitorado e ajustado quando necessário, com soluções de NaOH ou HCl. Após a estabilização do valor do pH, o sistema foi centrifugado em uma centrífuga Excelsa II da FANEM, modelo 206 BL, a 3000 rpm ($F = 0,1529 g$),

sendo o sobrenadante descartado e adicionado 20,00 mL da solução dos corantes com concentração 100 mg L^{-1} em pH também ajustado. Em seguida, os tubos foram agitados em uma mesa agitadora orbital, MARCONI, MA 140, por aproximadamente 14 horas, a temperatura ambiente, sendo então centrifugados e deixados em repouso por 24 horas. No sobrenadante foi realizada a leitura da absorbância em espectrofotômetro, para a determinação da concentração de equilíbrio. Quando necessário foi feita a diluição.

As quantidades de corante adsorvido (q_e) para cada valor de pH foram obtidas a partir da diferença entre as concentrações iniciais (C_i) e finais ou de equilíbrio (C_f) do corante em solução, pela massa do adsorvente (m) usada e pelo volume da solução de corante, de acordo com a Equação 7.

$$q_e (\text{mg/g}) = \frac{C_i - C_f}{m(\text{g})} V(\text{L}) \quad (7)$$

3.6.2. Ensaio cinético de adsorção

O ensaio para o estudo da cinética de adsorção dos corantes Direct Red 80 e Reactive Blue 21 pelo cabelo foi realizado em frasco fechado contendo 1,000 g do adsorvente e 200 mL da solução dos corantes com concentração 300 mg L^{-1} , sob força iônica constante, ajustado ao pH ótimo de adsorção.

O frasco foi mantido sob agitação em mesa agitadora a temperatura ambiente e, em intervalos de tempos pré-determinados, alíquotas de 1,00 mL previamente filtradas em unidade filtrante HV MILLEX em polietileno com membrana Durapore $0,45 \mu$ de poro, 13 mm de diâmetro, foram retiradas e diluídas em balões volumétricos. As concentrações de equilíbrio foram determinadas através das leituras das absorbâncias em espectrofotômetro.

3.6.3. Isotermas de adsorção

Para o estudo de equilíbrio de adsorção dos corantes Direct Red 80 e Reative Blue 21 pelo cabelo, foram colocados 0,100 g de adsorvente em vários tubos de centrífuga fechados contendo 20,00 mL de solução dos corantes com concentrações de 10–2600 mg L⁻¹, sob força iônica constante. Foram realizados ensaios com o ajuste ao pH ótimo de adsorção e sem o ajuste (pH em torno de 6,0). O sistema foi mantido sob agitação em mesa agitadora, por aproximadamente 11 horas (tempo de equilíbrio da adsorção), a temperatura ambiente, sendo então centrifugados a 3000 rpm (F= 0,1529 g) e deixados em repouso por 24 horas. No sobrenadante foi realizada a leitura da absorbância em espectrofotômetro, para a determinação da concentração de equilíbrio. Quando necessário foi feita a diluição.

As quantidades de corante adsorvido (q_e) para cada concentração inicial da solução dos corantes foram obtidas como descrito anteriormente, de acordo com a Equação 6.

3.6.4. Efluente têxtil coletado

Para o estudo da adsorção de corantes, presentes no efluente bruto coletado, pelo cabelo, foram colocados 20,00 mL do efluente bruto em vários tubos de centrífuga fechados contendo 0,01; 0,05; 0,10 e 0,15 g de adsorvente, sendo feito o ajuste para o valor do pH ótimo de adsorção. O sistema foi mantido sob agitação em mesa agitadora, por aproximadamente 11 horas, a temperatura ambiente, sendo então centrifugados a 3000 rpm (F= 0,1529 g) e deixados em repouso por 24 horas. No sobrenadante foi realizada a leitura da absorbância em espectrofotômetro, para a avaliação da remoção da cor pelo adsorvente em estudo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Corante Direct Red 80

4.1.1. Espectrofotometria na região do visível

O comprimento de onda de máxima absorção, 537 nm, foi determinado através da varredura na região do visível, como mostrado na Figura 18.

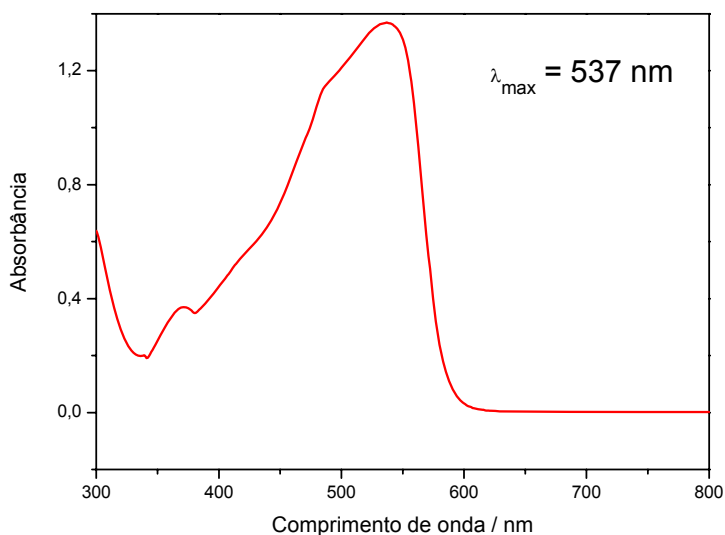


Figura 18. Espectro de varredura para o corante Direct Red 80.

4.1.2. Titulação potenciométrica

A curva da titulação potenciométrica foi obtida, colocando-se em um gráfico os valores médios do pH na ordenada e os volumes de titulante na abscissa, usando o programa gráfico Origin® 6.1. A Figura 19 apresenta a curva obtida.

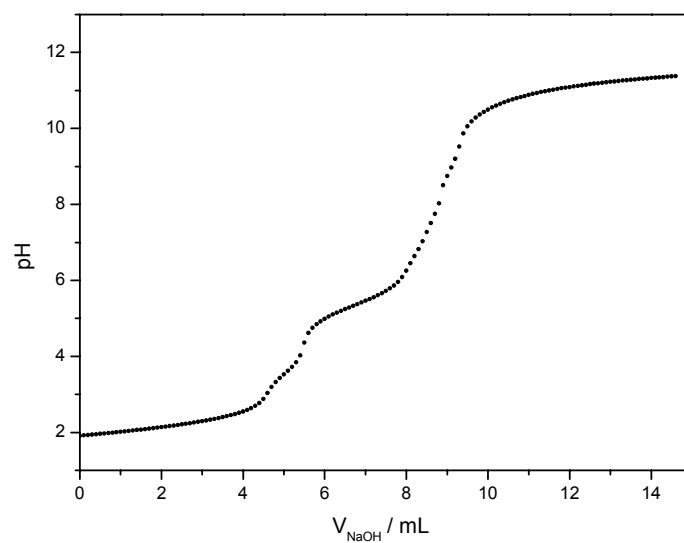


Figura 19. Curva da titulação potenciométrica para o corante Direct Red 80.

Os volumes correspondentes ao ponto estequiométrico foram determinados através das curvas diferenciais, mostradas na Figura 20, sendo encontrados os valores 4,62; 5,47; 8,83 e 9,30 mL.

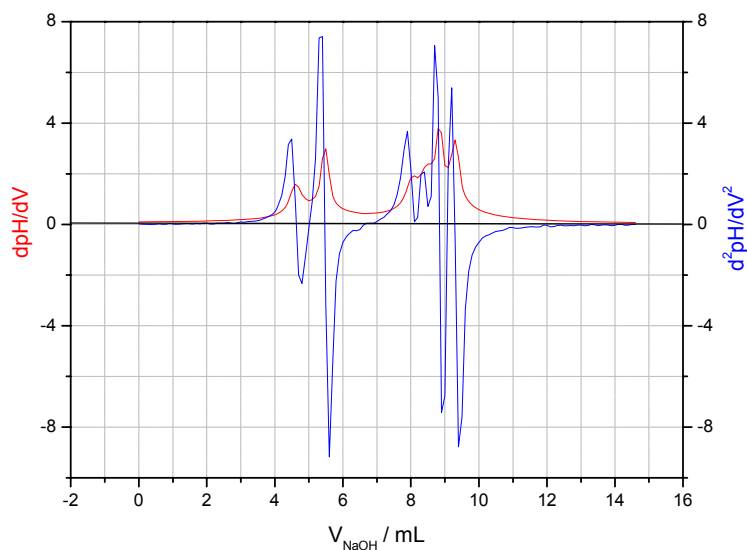


Figura 20. Curvas diferenciais para o corante Direct Red 80.

As constantes de ionização ou de acidez (K_a) foram determinadas pela leitura do pH a meia titulação (50% de neutralização) da curva normal pH médio versus volume da base adicionada.

No valor de pH correspondente a 50% de neutralização a solução é constituída de um sistema tampão no qual a concentração do ácido é igual à do sal; portanto, neste ponto da titulação, o pH é igual ao pK_a do ácido.

Considerando o acima exposto, foram encontrados os valores para $pK_{a1} = 2,17$; $pK_{a2} = 3,55$; $pK_{a3} = 5,53$ e $pK_{a4} = 8,92$. Esses valores de pK_a encontrados sugerem a existência de quatro grupos ionizáveis, como se pode observar na estrutura do corante apresentada na Figura 21.

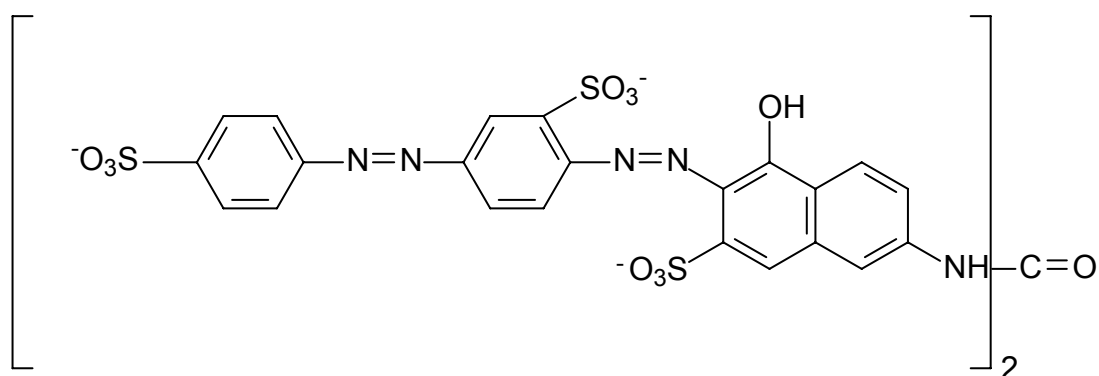


Figura 21. Estrutura química para o corante direct red 80.

4.1.3. Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho tem sido utilizada para identificação dos compostos químicos. A região do espectro eletromagnético correspondente ao infravermelho tem o comprimento de onda entre 4000 a 667 cm^{-1} . É a região onde está localizada a maior parte da energia das vibrações moleculares. As vibrações de átomos ou de grupos funcionais de um dado composto têm frequência característica, e através da análise detalhada das bandas vibracionais de absorção, consultadas nas tabelas e compilações espectrais das literaturas publicadas, podem-se obter informações necessárias para a identificação de estruturas e, conseqüentemente, determinar a estrutura da molécula de interesse (SILVERSTEIN et al., 1994).

O espectro de infravermelho da amostra do corante foi realizado para confirmar a identidade do composto e é apresentado na Figura 22, sendo as atribuições feitas às principais bandas observadas neste espectro baseadas na literatura (BARBOSA, 2007).

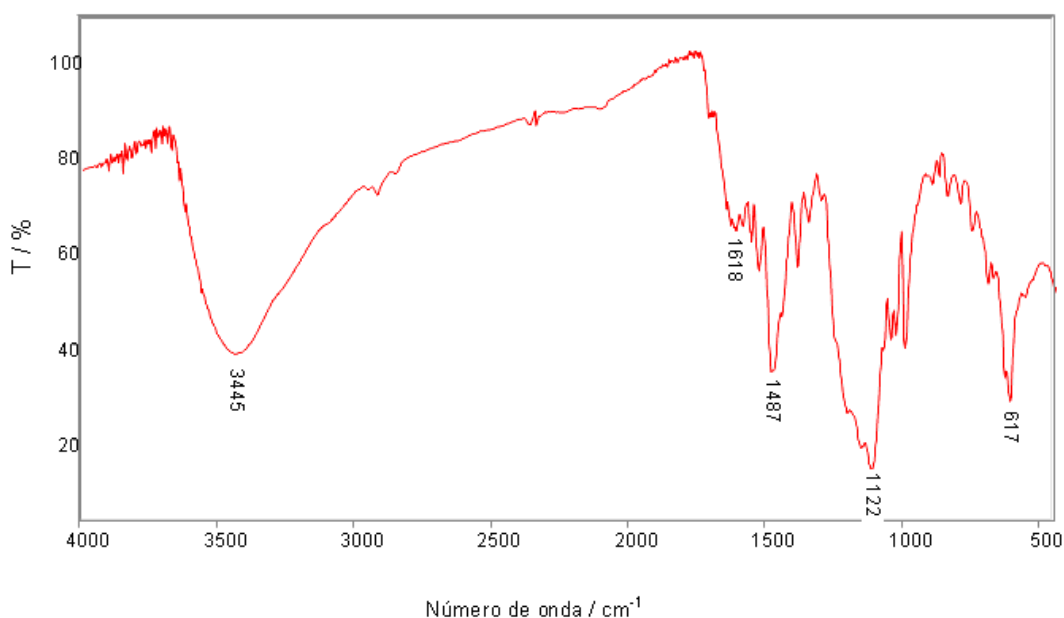


Figura 22. Espectro de infravermelho para o corante Direct Red 80.

A banda de absorção em 3445 cm^{-1} é muito intensa e larga, indicando a presença de grupos OH de fenóis. Esta atribuição pode ser confirmada pela presença da banda de estiramento de C-O em 1122 cm^{-1} . A banda correspondente à banda de amida aparece na região de 1618 cm^{-1} ; a banda em 1487 cm^{-1} é atribuída a C=C de α -naftalenos e a banda na região de 617 cm^{-1} refere-se aos íons sulfonatos.

4.1.4. Ensaios adsortivos

4.1.4.1. Influência do pH na adsorção

A influência do pH na adsorção do corante Direct Red 80 pelo cabelo é apresentada pelo gráfico da Figura 23, onde se observa que a adsorção

aumentou com o pH da solução até um valor máximo em torno de 3,0 (pH ótimo) e diminuiu abruptamente acima deste valor de pH.

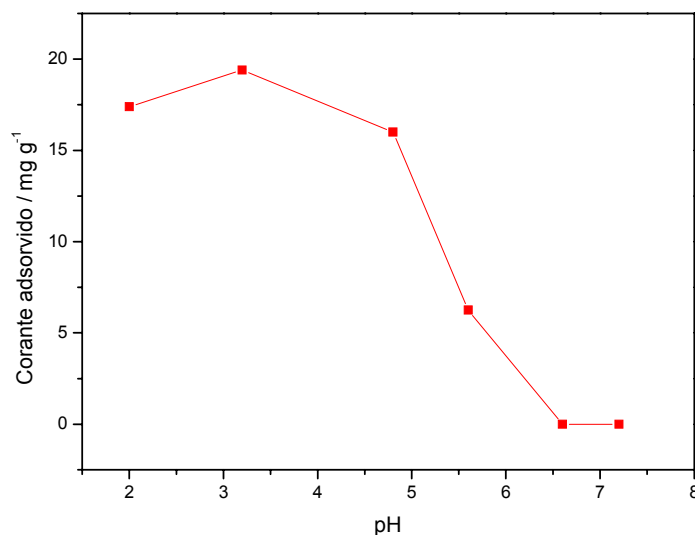


Figura 23. Capacidade de adsorção do corante Direct Red 80 pelo cabelo com variação do pH ($C_i = 100 \text{ mg L}^{-1}$; tempo de agitação = 14 horas; 0,100 g de adsorvente e temperatura ambiente).

A adsorção máxima do corante em pH aproximadamente 3,0 pode ser explicada pela existência de interações eletrostáticas intensas entre a superfície do cabelo e as moléculas do corante em solução aquosa. Sendo o valor do pH do meio menor que o valor do pcz do cabelo, tem-se cargas superficiais positivas no cabelo. Já a molécula do corante possui grupos com pKa menor que este valor de pH e por isso apresenta cargas negativas.

É interessante salientar que os fenômenos adsortivos não se devem unicamente aos fatores eletrostáticos sofrendo também influência de fatores entrópicos e entálpicos.

4.1.4.2. Ensaio cinético da adsorção

O estudo do tempo de contato necessário para que o equilíbrio de adsorção do corante pelo cabelo seja atingido é apresentado pelo gráfico da Figura 24.

A curva cinética para a adsorção em função do tempo mostrou que no início a adsorção foi rápida e a quantidade máxima adsorvida foi alcançada em 11 horas de agitação, mantendo-se constante a partir deste tempo. Portanto, esse tempo foi fixado para os ensaios de adsorção.

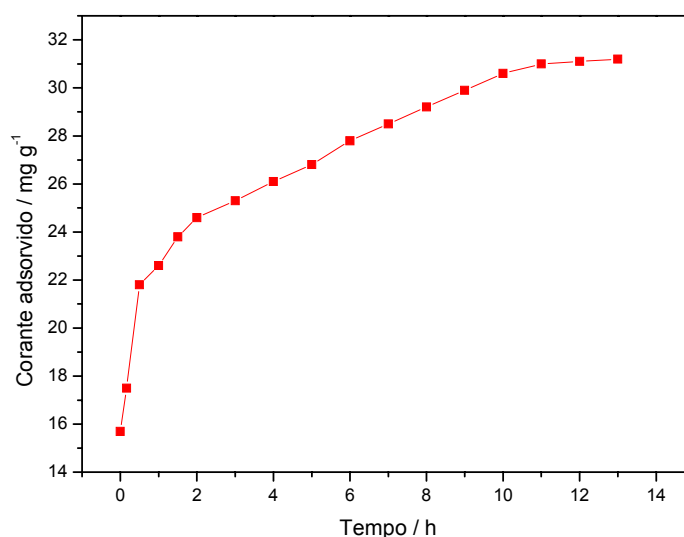
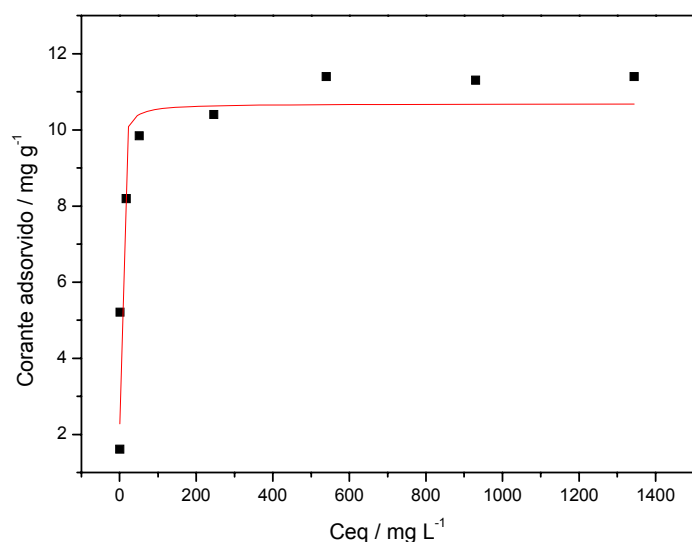


Figura 24. Capacidade de adsorção do corante Direct Red 80 pelo cabelo com variação do tempo ($C_i = 300 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} \approx 3,0$; 0,100 g de adsorvente e temperatura ambiente).

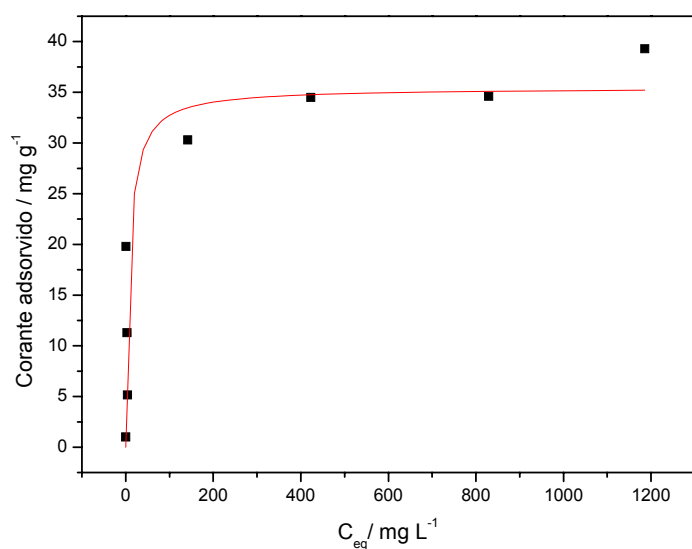
4.1.4.3. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção descrevem como os adsorbatos interagem com os adsorventes, sendo de grande importância na caracterização destes materiais. Assim, a obtenção empírica destes dados de equilíbrio é essencial para o desenvolvimento e operação de processos adsortivos.

A partir dos resultados experimentais foram obtidas as concentrações de equilíbrio para o corante em solução aquosa e a quantidade de corante adsorvido na superfície do adsorvente. O tratamento destes dados experimentais foi realizado utilizando-se o modelo de Langmuir, sendo o ajuste feito usando a forma não-linear (Equação 1), como mostra o gráfico da Figura 25.



(a)

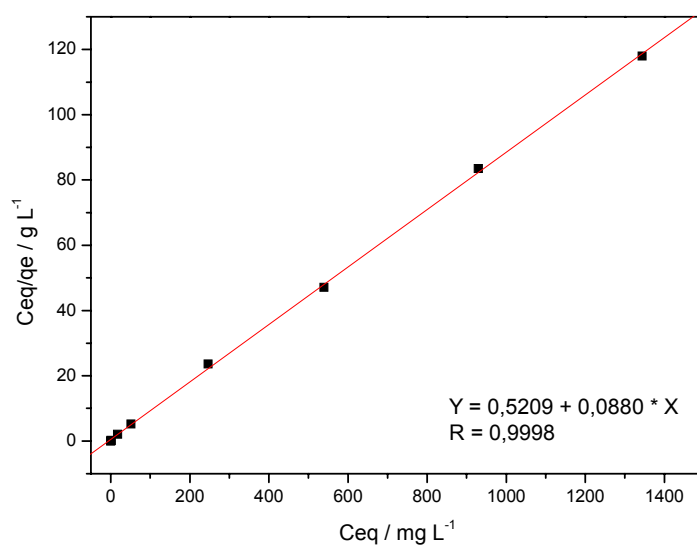


(b)

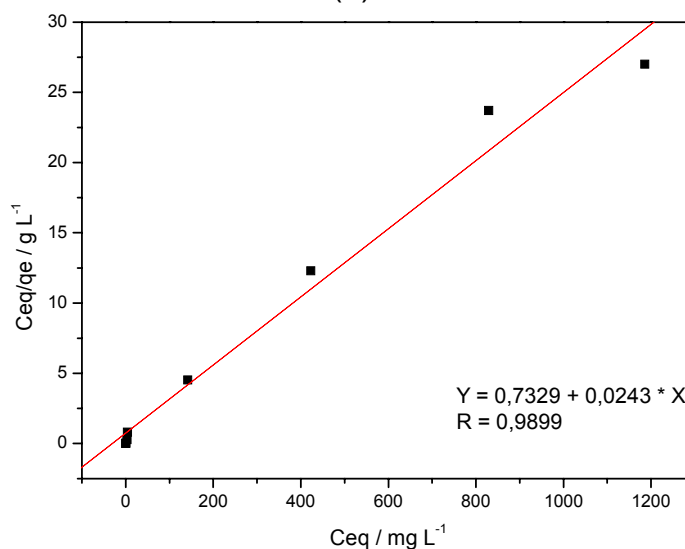
Figura 25. Isotermas de adsorção do corante Direct Red 80 pelo cabelo (Tempo de agitação = 11 horas; pH sem ajuste (a) e $\text{pH} \approx 3,0$ (b); 0,100 g de adsorvente e temperatura ambiente).

A forma das isotermas mostrou um rápido aumento inicial na capacidade de adsorção, aparentemente resultado de uma alta afinidade do cabelo humano pelo corante Direct Red 80, alcançando progressivamente a saturação do adsorvente.

O tratamento dos dados experimentais também foi realizado utilizando-se a equação de Langmuir na forma linearizada (Equação 3), como mostra o gráfico da figura 26.



(a)



(b)

Figura 26. Forma linearizada da equação de Langmuir (Tempo de agitação = 11 horas; pH sem ajuste (a) e $pH \approx 3,0$ (b); 0,100 g de adsorvente e temperatura ambiente).

Através da equação de Langmuir na forma linearizada foram determinados a constante de afinidade (K_L), a capacidade máxima de adsorção ($Q_{\max}$), o coeficiente de correlação (R) e o fator adimensional de separação (R_L). Os pontos incluídos no cálculo foram aqueles que forneciam um coeficiente de correlação máximo ou aceitável.

Os parâmetros de Langmuir e o fator adimensional de separação (R_L) determinados são apresentados na Tabela 4.

Foi observado que com o ajuste do valor do pH para aproximadamente 3,0 nos ensaios adsorptivos do corante Direct Red 80, obtêm-se um aumento de $29,86 \text{ mg g}^{-1}$ na capacidade máxima de adsorção do corante ($Q_{\max}$).

O modelo da Isoterma de Langmuir apresentou boa correlação ($R > 0,90$) com os dados experimentais de equilíbrio de adsorção do corante pelo cabelo.

Tabela 4. Parâmetros de Langmuir e R_L para a adsorção do corante Direct Red 80 em cabelo humano.

Parâmetros	Sem o ajuste do pH	Com o ajuste do pH
$K_L \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	0,1689	0,03310
$Q_{\max} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	11,36	41,22
R	0,9998	0,9899
R_L	0,004230	0,02110

O fator adimensional de separação (R_L) apresentou um valor muito menor que 1, indicando que a adsorção é extremamente favorável, tendendo a uma adsorção irreversível.

4.2. Corante Reactive Blue 21

4.2.1. Espectrofotometria na região do visível

O comprimento de onda de máxima absorção, 631 nm, foi determinado através da varredura na região do visível, como mostrado na Figura 27.

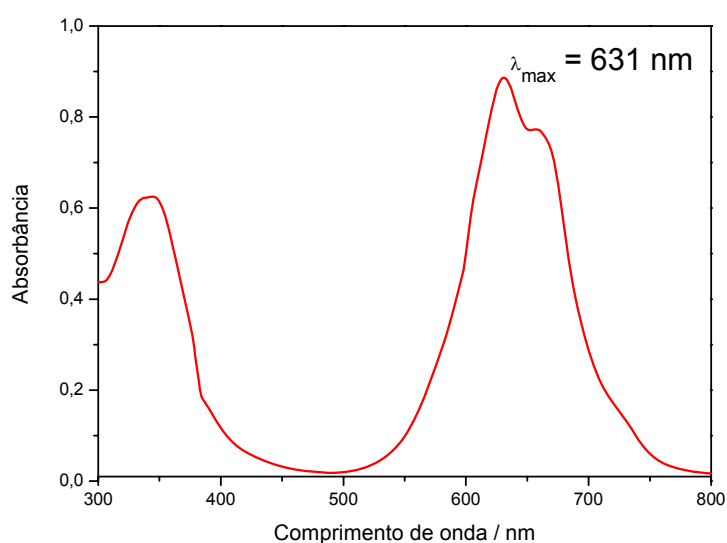


Figura 27. Espectro de varredura para o corante reactive blue 21.

4.2.2. Titulação potenciométrica

A curva da titulação potenciométrica foi obtida plotando-se os valores médios do pH na ordenada e os volumes de titulante na abscissa, através do programa gráfico Origin[®] 6.1. A Figura 28 apresenta a curva obtida.

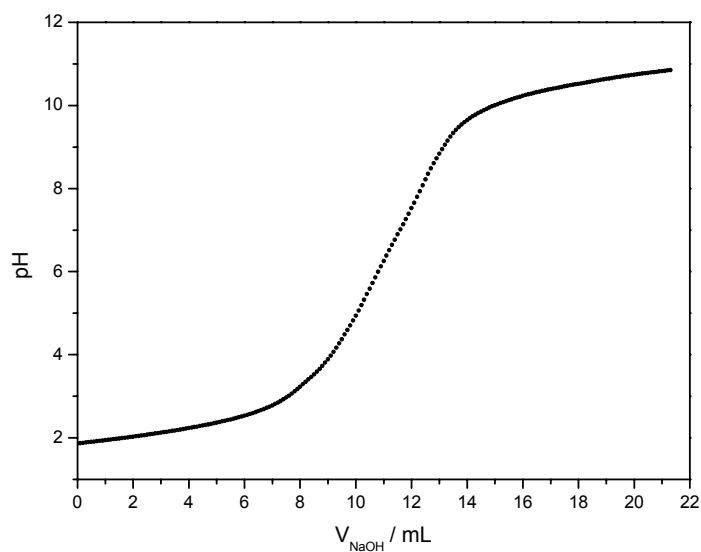


Figura 28. Curva da titulação potenciométrica para o corante Reactive Blue 21.

Os volumes correspondentes ao ponto estequiométrico foram determinados através das curvas diferenciais, mostradas na Figura 29, sendo encontrados os valores 10,63 e 12,38 mL.

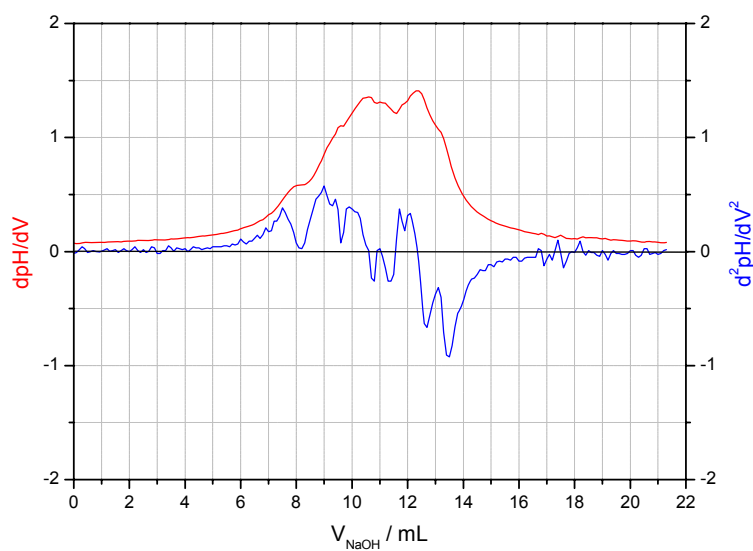


Figura 29. Curvas diferenciais para o corante Reactive Blue 21.

As constantes de ionização ou de acidez (K_a) foram determinadas pela leitura do pH a meia titulação (50% de neutralização) da curva normal pH médio versus volume da base adicionada.

No pH correspondente a 50% de neutralização a solução é constituída de um sistema tampão no qual a concentração do ácido é igual à do sal; portanto, neste ponto da titulação, o pH é igual ao pK_a do ácido.

Considerando o acima exposto, foram encontrados os valores para $pK_{a1} = 2,97$ e $pK_{a2} = 6,90$. Estes valores de pK_a encontrados sugerem a existência de dois grupos ionizáveis, uma vez que para esse corante não foi encontrada a estrutura química.

4.2.3. Espectroscopia no infravermelho

O espectro de infravermelho da amostra do corante foi realizado para se obter informações sobre a presença ou ausência de certos grupos funcionais, uma vez que se desconhece a estrutura química desse corante, sendo apresentado na Figura 30. As atribuições feitas às principais bandas observadas neste espectro foram baseadas na literatura (BARBOSA, 2007).

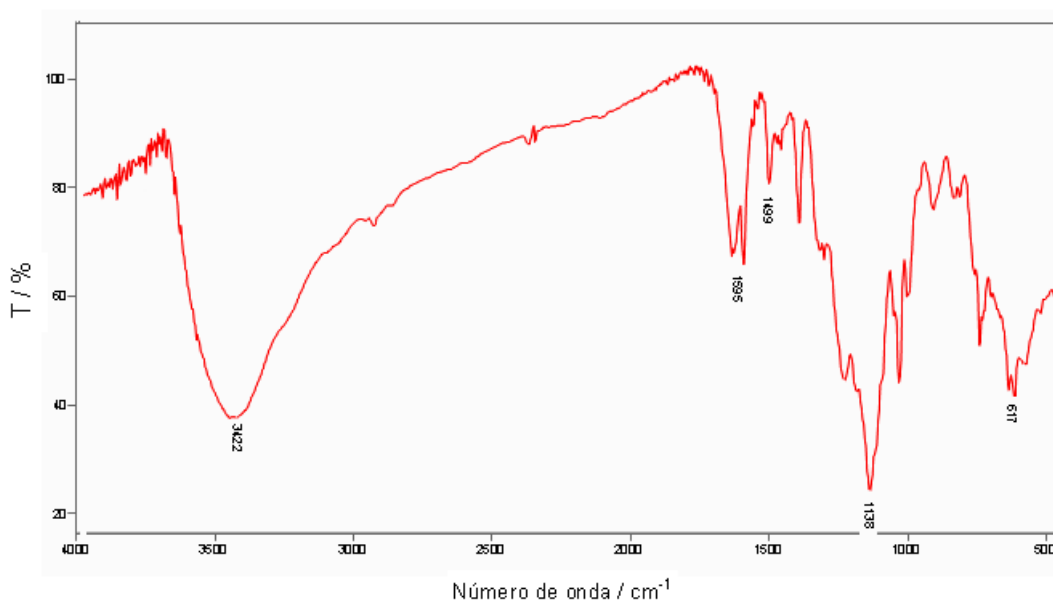


Figura 30. Espectro de infravermelho para o corante Reactive Blue 21.

A banda de absorção 3422 cm^{-1} é muito intensa e larga indicando a presença de grupos OH de fenóis. Esta atribuição pode ser confirmada pela presença da banda de estiramento de C-O em 1138 cm^{-1} . A banda correspondente ao grupo N-H de amida aparece na região de 1595 cm^{-1} ; a banda em 1499 cm^{-1} é atribuída a C=C de alqueno aromático e a banda na região de 617 cm^{-1} refere-se aos íons sulfonatos.

4.2.4. Ensaaios adsortivos

4.2.4.1. Influência do pH na adsorção

A influência do pH na adsorção do corante Reactive Blue 21 pelo cabelo é apresentada pelo gráfico da Figura 31, onde se observa que a adsorção aumentou com o pH da solução até um valor máximo em torno de 3,0 (pH ótimo) e diminuiu abruptamente acima deste valor de pH.

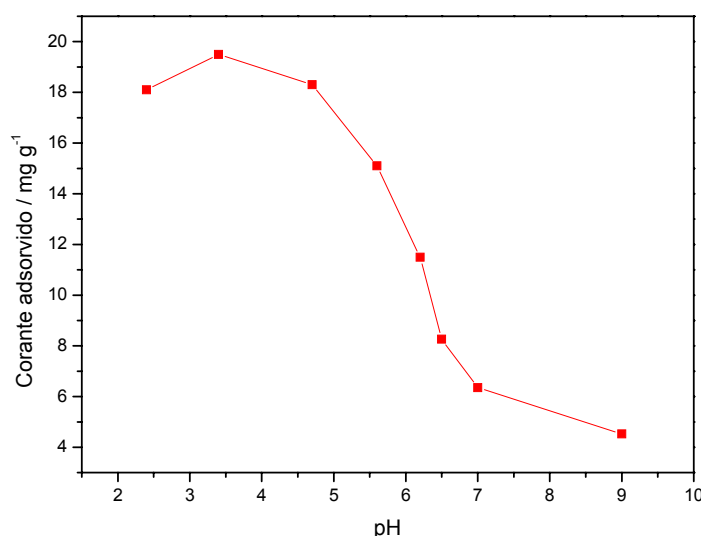


Figura 31. Capacidade de adsorção do corante Reactive Blue 21 pelo cabelo com variação do pH ($C_i = 100\text{ mg L}^{-1}$; tempo de agitação = 14 horas; 0,100 g de adsorvente e temperatura ambiente).

A adsorção máxima deste corante em pH aproximadamente 3,0 pode ser explicada de forma semelhante à do corante Direct Red 80, discutida anteriormente.

4.1.4.2. Ensaio cinético da adsorção

O estudo do tempo de contato necessário para que o equilíbrio de adsorção do corante pelo cabelo seja atingido é apresentado pelo gráfico da Figura 32.

A curva cinética para a adsorção em função do tempo mostrou que no início a adsorção foi rápida e a quantidade máxima adsorvida foi alcançada em torno de 11 horas de agitação, mantendo-se constante a partir deste tempo. Assim, portanto esse tempo foi fixado para os ensaios de adsorção.

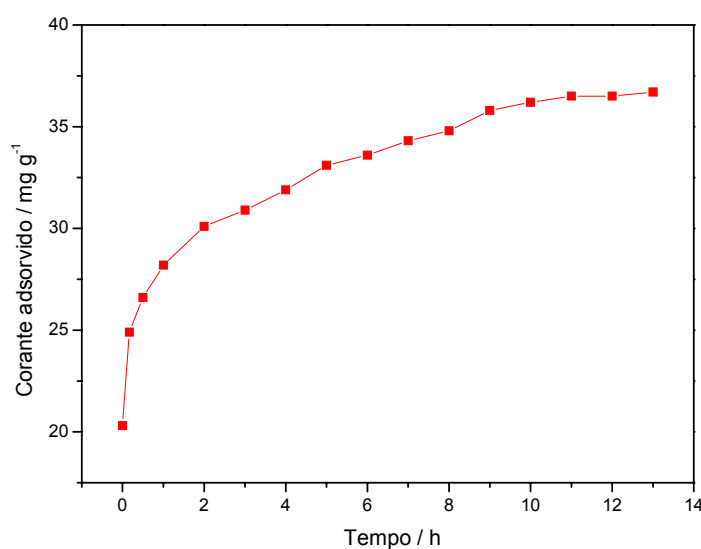
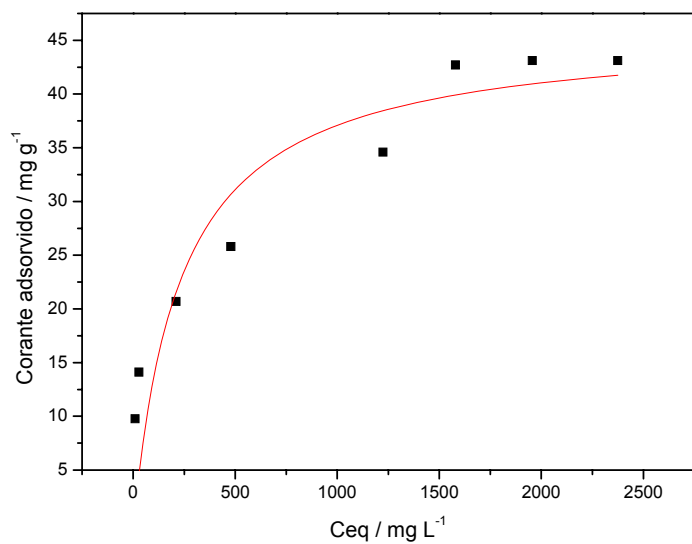


Figura 32. Capacidade de adsorção do corante Reactive Blue 21 pelo cabelo com variação do tempo ($C_i = 300 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} \approx 3,0$; 0,100 g de adsorvente e temperatura ambiente).

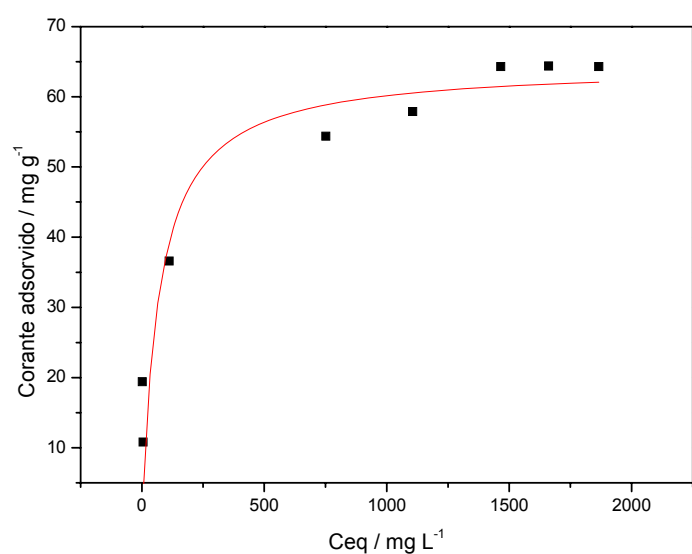
4.2.4.3. Isotermas de adsorção

A partir dos resultados experimentais foram obtidas a concentração de equilíbrio para o corante em solução aquosa e a quantidade de corante adsorvido na superfície do adsorvente. O tratamento destes dados experimentais foi realizado utilizando-se o modelo de Langmuir, sendo o

ajuste feito usando a forma não-linear (Equação 1), como mostra o gráfico da Figura 33.



(a)



(b)

Figura 33. Isothermas de adsorção do corante Reactive Blue 21 pelo cabelo (Tempo de agitação = 11 horas; pH sem ajuste (a) e $\text{pH} \approx 3,0$ (b); 0,100 g de adsorvente e temperatura ambiente).

A forma das isotermas obtidas mostrou um rápido aumento inicial na capacidade de adsorção, aparentemente resultado de uma alta afinidade do cabelo humano pelo corante Reactive Blue 21, alcançando progressivamente a saturação do adsorvente.

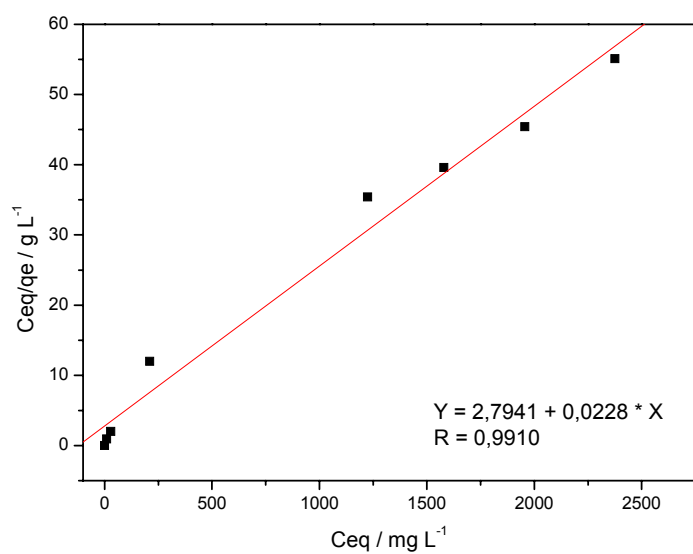
As isotermas de adsorção descrevem como os adsorbatos interagem com os adsorventes, sendo de grande importância na caracterização destes materiais. Assim, a obtenção experimental destes dados de equilíbrio é muito importante para o desenvolvimento e aplicação de processos adsortivos.

O tratamento dos dados experimentais também foi realizado utilizando-se a equação de Langmuir na forma linearizada (Equação 3), como mostra o gráfico da Figura 34. Assim, foram determinados a constante de afinidade (K_L), a capacidade máxima de adsorção do corante ($Q_{\max}$), o coeficiente de correlação (R) e o fator adimensional de separação (R_L). Os pontos incluídos no cálculo foram aqueles que forneciam um coeficiente de correlação máximo ou aceitável.

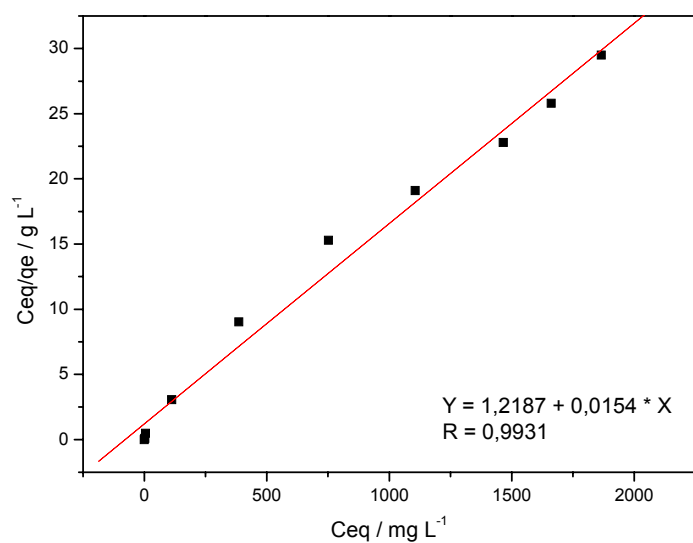
Os parâmetros de Langmuir e o fator adimensional de separação (R_L) determinados são apresentados na Tabela 5.

Foi observado que com o ajuste do valor do pH para aproximadamente 3,0 nos ensaios adsortivos do corante Reactive Blue 21, obtêm-se um aumento de $21,07 \text{ mg g}^{-1}$ na capacidade máxima de adsorção do corante ($Q_{\max}$).

O modelo da Isoterma de Langmuir apresentou boa correlação ($R > 0,90$) com os dados experimentais de equilíbrio de adsorção do corante Reactive Blue pelo cabelo.



(a)



(b)

Figura 34. Forma linearizada da equação de Langmuir (Tempo de agitação = 11 horas; pH sem ajuste (a) e pH ≈ 3,0 (b); 0,100 g de adsorvente e temperatura ambiente).

Tabela 5. Parâmetros de Langmuir e R_L para a adsorção do corante Reactive Blue 21 em cabelo humano.

Parâmetros	Sem o ajuste do pH	Com o ajuste do pH
K_L (L mg ⁻¹)	0,008200	0,01260
Q_{max} (mg g ⁻¹)	43,86	64,93
R	0,9910	0,9931
R_L	0,04480	0,03480

O fator adimensional de separação (R_L) apresentou um valor muito menor que 1, indicando que a adsorção é extremamente favorável, tendendo a uma adsorção irreversível.

4. 3. Caracterização do adsorvente

4. 3.1. Espectroscopia no Infravermelho

O espectro de infravermelho do cabelo humano foi realizado para se obter informações sobre a presença ou ausência de certos grupos funcionais, considerando que o cabelo é formado principalmente por uma proteína denominada queratina, cuja estrutura é, em grande parte, constituída pelo aminoácido cistina. O espectro é apresentado na Figura 35. As atribuições feitas às principais bandas observadas neste espectro foram baseadas na literatura (BARBOSA, 2007).

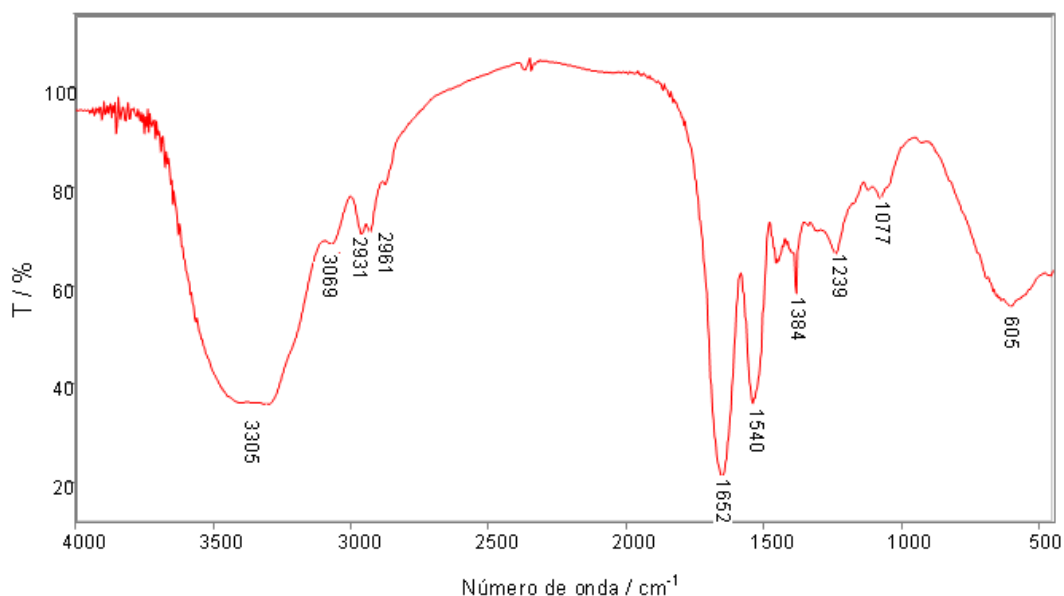


Figura 35. Espectro de infravermelho para o cabelo humano.

A banda de absorção 3305 cm^{-1} é uma banda larga, que se sobrepõe às bandas de estiramento referentes ao grupo NH_3^+ , e indica a presença de grupos OH de aminoácidos. As bandas 2961 , 2931 e 3069 cm^{-1} referem-se ao grupo OH de ácidos carboxílicos; a banda em 1540 cm^{-1} pode ser atribuída ao grupo N-H de aminas primárias e as banda na região de 1652 cm^{-1} refere-se ao grupo C=O de ácido carboxílico.

4.3.2. Determinação do ponto de carga zero (pcz)

As curvas de titulação potenciométrica foram obtidas para as diferentes concentrações de NaCl. O cruzamento destas curvas indica o valor do pH para o pcz, que reflete a condição de igualdade de adsorção de íons H^+ e OH^- , como é mostrado Figura 36.

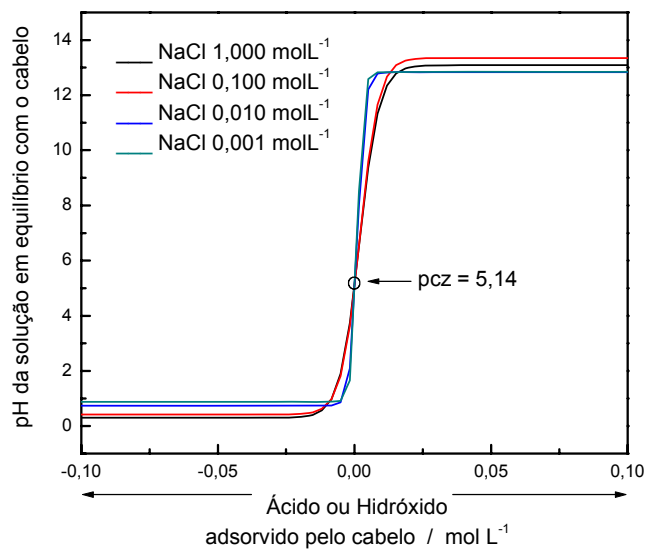


Figura 36. Curvas de titulação potenciométrica para diferentes concentrações salinas e o valor do pcz.

4.4. Efluente têxtil coletado

4.4.1. Espectrofotometria na região do visível

O comprimento de onda de máxima absorção, 444 nm, foi determinado através da varredura na região do visível, como mostrado na Figura 37.

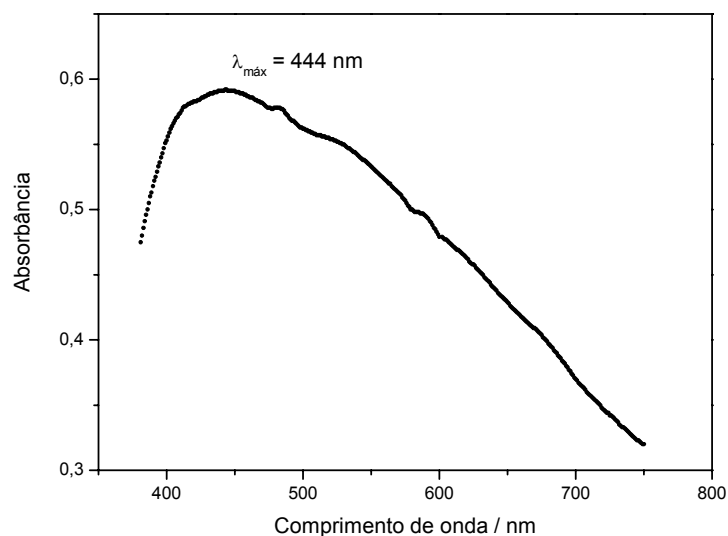


Figura 37. Espectro de varredura para o efluente têxtil coletado.

4.4.2. Determinação de parâmetros Físico-químicos

Alguns parâmetros físico-químicos foram determinados para o efluente líquido coletado, sendo o resultado mostrado na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros físico-químicos determinados para o efluente

Parâmetros	Efluente bruto^a	ETB^a	ETC^a
pH	11,84 ± 0,010	7,630 ± 0,020	3,190 ± 0,010
Condutividade (mS cm⁻¹)	2,810 ± 0,030	4,620 ± 0,040	2,370 ± 0,030
Alcalinidade (mg L⁻¹ CaCO₃)	491,6 ± 21	614,9 ± 4,3	nd
Cloreto (mg L⁻¹)	137,3 ± 2,9	543,0 ± 0,0	106,0 ± 2,0
ST (mg L⁻¹)	3846 ± 18	3028 ± 44	2700 ± 15
DQO (mg L⁻¹ O₂)	935,3 ± 60	137,9 ± 38	1243 ± 40

ETB – Efluente tratado biologicamente; ETC – Efluente tratado por adsorção em cabelo. ^aValor médio (n= 3) ± estimativa do desvio padrão.

Para que o efluente bruto possa ser tratado biologicamente, o valor do pH deve ser abaixado para próximo da neutralidade devido à susceptibilidade dos microorganismos utilizados neste processo. Como o tratamento por adsorção em cabelo apresenta-se mais eficiente em um valor de pH em torno de 3,0, o efluente gerado neste processo apresenta valor de pH em torno de 3,2.

Após o tratamento do efluente bruto por adsorção em cabelo, o valor do pH deve ser ajustado para valores estabelecidos pela legislação (CONAMA, 2005), ou seja, na faixa de 5,0 - 9,0, antes do descarte no corpo receptor. Neste trabalho não foi realizado o estudo dos reagentes necessários para o referido ajuste do valor pH.

Como seria esperado, o valor da DQO foi drasticamente reduzido no efluente tratado biologicamente uma vez que neste processo a matéria orgânica é mineralizada (ou degradada) pelos microorganismos. O mesmo não ocorre para o efluente tratado por adsorção em cabelo, pois as moléculas dos corantes, que representam pequena parcela da matéria orgânica, são transferidas do efluente para o adsorvente.

4.4.3. Determinação de metais por EAA

Alguns metais foram determinados para o efluente líquido coletado, sendo o resultado mostrado na Tabela 7.

Tabela 7. Metais determinados para o efluente

Metais	Efluente ^a bruto	ETB ^a	ETC ^a	Resíduo ^a sólido
Cd (mg kg⁻¹)	0,0432 ± 0,0046	0,0270 ± 0,0079	nd	0,524 ± 0,010
Pb (mg kg⁻¹)	0,0410 ± 0,021	0,0707 ± 0,0088	nd	8,34 ± 6,1
Cu (mg kg⁻¹)	0,140 ± 0,016	0,0275 ± 0,0	0,1443 ± 0,0045	569 ± 27
Ni (mg kg⁻¹)	nd	nd	nd	30,8 ± 5,5
Cr (mg kg⁻¹)	nd	nd	nd	23,8 ± 7,9

ETB – Efluente tratado biologicamente; ETC – Efluente tratado por adsorção em cabelo. ^aValor médio (n= 3) ± estimativa do desvio padrão.

Os resultados apresentados sugerem que o cabelo, além de adsorver corante, também adsorveu cádmio e chumbo. No entanto, os teores de cobre se mantiveram inalterados no efluente bruto e no efluente tratado por adsorção em cabelo.

Para o efluente tratado biologicamente não foram observadas variações significativas para os teores de metais analisados, em relação ao efluente bruto.

4.4.4. Titulação potenciométrica

A curva da titulação potenciométrica foi obtida, plotando-se os valores médios do pH na ordenada e na abscissa os volumes de titulante, através do programa gráfico Origin[®] 6.1. A Figura 38 apresenta a curva obtida.

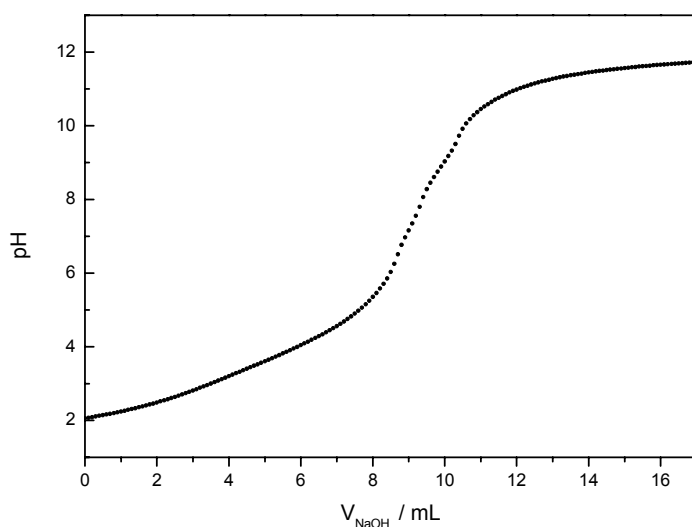


Figura 38. Curva da titulação potenciométrica para o efluente bruto.

Os volumes correspondentes ao ponto estequiométrico foram determinados através das curvas diferenciais, mostradas na Figura 39, sendo encontrados os valores 8,64; 9,33 e 10,37 mL.

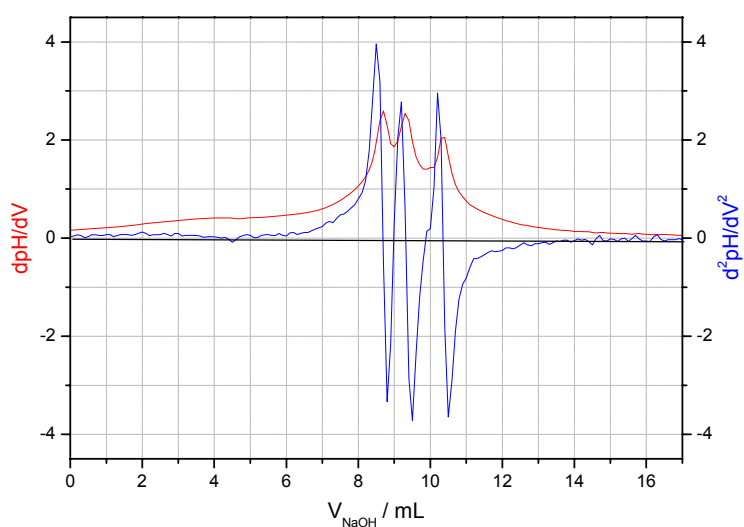


Figura 39. Curvas diferenciais para o efluente bruto.

As constantes de ionização ou de acidez (K_a) foram determinadas pela leitura do pH a meia titulação (50% de neutralização) da curva normal pH médio versus volume da base adicionada.

No pH correspondente a 50% de neutralização a solução é constituída de um sistema tampão no qual a concentração do ácido é igual à do sal; portanto, neste ponto da titulação, o pH é igual ao pK_a do ácido.

Considerando o acima exposto, foram encontrados os valores para $pK_{a1} = 4,19$ e $pK_{a2} = 7,15$ e $pK_{a3} = 8,75$. Estes valores de pK_a encontrados sugerem a existência de três grupos ionizáveis.

4.4.5. Ensaios adsortivos

Os valores de absorvância, determinados por EAA, para diferentes massas de adsorvente utilizadas em 20,00 mL de efluente bruto são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Resultados obtidos para os ensaios adsortivos com efluente bruto.

Massa de adsorvente (g)	pH	Absorvância
0,010	3,22	0,064
0,050	3,26	0,042
0,100	3,33	0,066
0,150	3,38	0,062

A remoção da cor do efluente bruto para diferentes massas utilizadas foi observada visualmente como mostra a Figura 40.

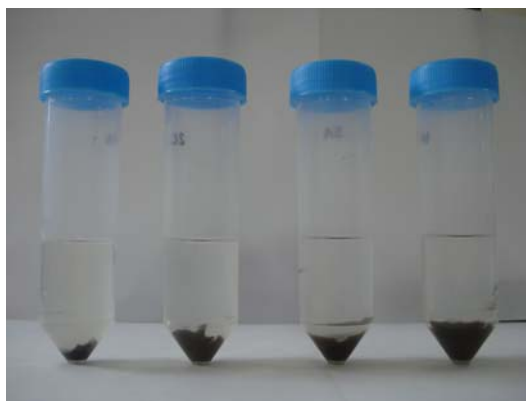


Figura 40. Remoção de cor do efluente bruto por diferentes massas do adsorvente.

A partir dos resultados obtidos, foi observado que a proporção de 0,050 g de adsorvente para 20,00 mL de efluente bruto, em pH ótimo de adsorção, apresentou o menor valor de absorvância, indicando então uma maior eficiência na remoção da cor. Portanto, esta proporção foi aplicada para remoção de cor do efluente bruto, sendo os resultados comparados com aqueles obtidos para o efluente tratado biologicamente pela indústria. Os resultados da absorvância obtidos para o efluente bruto e tratado são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Valores de absorvância para os efluentes.

Amostra	pH	Absorvância
Efluente bruto	3,16	0,200
ETB	8,42	0,086
ETC	3,26	0,042

ETB – Efluente tratado biologicamente; ETC – Efluente tratado por adsorção em cabelo

O tratamento do efluente bruto para remoção da cor através da adsorção em cabelo mostrou-se muito eficiente quando comparado ao tratamento biológico utilizado pela indústria, como mostra a Figura 41. O efluente tratado biologicamente apresentou uma redução de 57% da absorvância, comparado ao efluente bruto. Já o efluente tratado através da adsorção em cabelo apresentou uma redução de 79% da absorvância, comparado ao efluente bruto.

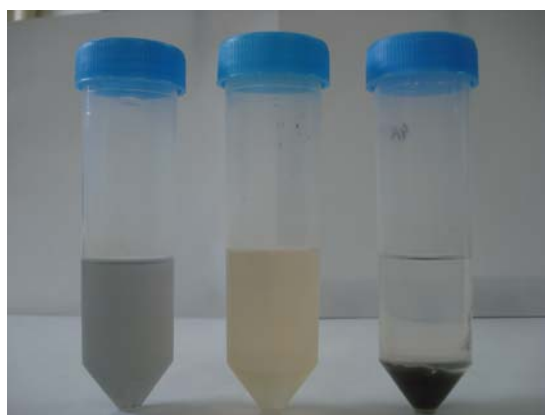


Figura 41. Aspecto visual do efluente bruto, do efluente tratado biologicamente e do efluente tratado através de adsorção em cabelo.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O processo de remoção de corantes em solução aquosa através da adsorção em cabelo humano mostrou-se muito dependente do valor do pH do meio.

A capacidade máxima de adsorção dos corantes Direct Red 80 e Reactive Blue 21 em cabelo humano foi determinada utilizando o modelo matemático da Isoterma de Langmuir na forma linearizada, sendo encontrados os valores de 41,22 e 64,93 mg g⁻¹ (em pH ajustado), respectivamente.

Os resultados obtidos demonstraram que o cabelo humano apresenta potencial, como adsorvente, para ser aplicado na remoção de corantes em solução aquosa podendo vir a ser utilizado na descoloração e descontaminação de efluentes de indústrias têxteis.

Do ponto de vista econômico, o custo para obtenção e preparação do cabelo humano utilizado como adsorvente é interessante, considerando que esse material é descartado diariamente no lixo comum.

Em termos ambientais, um aspecto importante a ser ressaltado neste tratamento é a remoção da molécula do corante sem degradá-la, o que poderia provocar a formação de novas substâncias mais tóxicas que o corante original.

Buscou-se neste estudo utilizar o tratamento dentro de condições práticas vivenciadas pela indústria. Para isso utilizou-se um efluente real onde substâncias auxiliares presentes no efluente poderiam interferir. Apesar disso, o tratamento mostrou-se indiferente a qualquer interferência.

A seguir são apresentadas algumas sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros:

- Estudar a utilização de cabelo humano como adsorvente de corantes em coluna de leito fixo, pois neste trabalho todos os experimentos foram realizados em batelada. Desta forma, torna-se necessário um estudo mais detalhado sobre a caracterização física do adsorvente para poder acomodá-lo de forma eficiente em uma coluna.

- Estudar a aplicação do cabelo humano como adsorvente, para outros tipos de corantes, de diferentes classes e de diferentes cores.
- Realizar um estudo completo do processo de dessorção, visando avaliar a reutilização do adsorvente e dos corantes.
- Combinar o processo da adsorção de corantes em cabelo com outros processos, por exemplo, a biodegradação, visando maior eficiência no tratamento de efluentes coloridos.
- Buscar outros tipos de adsorventes com composição semelhante ao cabelo humano, por exemplo, pêlos de animais.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMSON, A. W. **Physical Chemistry of Surfaces**. 5 ed. New York, John Wiley & Sons, 1990.

ATKINS, P. W. **Physical Chemistry**, 6. ed. Oxford University Press, 1998. 1014p.

BAE, J. S. FREEMAN, H. S. Synthesis and Evaluation of Non-genotoxic Direct Dyes. **Fibers and Polymers**, vol. 3, nº 4, p. 140-146, 2002.

BAIRD, C. **Química Ambiental**, 2ª Ed., Bookman, Porto Alegre, 2002. 622p.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa, Ed. UFV, 2007. 189p.

BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A.; FILHO, L. C.; SOUSA-AGUIAR, E. F., SILVA, E. A. Remoção de metais pesados por adsorção/troca iônica. In: SEMINÁRIO IBEROAMERICANO DE CATÁLISE PARA A PROTEÇÃO AMBIENTAL: catalisadores e adsorventes como ferramentas de tratamento de efluentes em sistemas aquosos e gasosos, 5. 2000, Maringá. **Resumo**. Maringá: Programa Iberoamericano de Ciência y tecnologia para el desarrollo, 2000.

BELTRAME, L. T. C. **Sistemas microemulsionados aplicados à remoção da cor de efluentes têxteis**. 2006. 184f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2006.

BRASIL. Resolução CONAMA n. 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial** [da República Federativa do Brasil], Brasília, 18 de março de 2005, Seção 1.

CARR, C. M. **Chemistry of the textiles industry**. Edited by C. M. CARR. London Blackie Academic & Professional, 1995.

CIENFUEGOS, F.; DELMO, V. **Análise instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000.

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**, São Paulo, v.28, nº 3, p. 433-437, 2005.

EGREJA FILHO, F. B.; TEÓFILO, R. F.; REIS, E. L.; REIS, C.; FONTES, M. P. F. Determinação do ponto de carga zero por efeito salino (PCZES) em amostras de solos, por titulação contínua. **Tecno-lógica**, Santa Cruz do Sul, v.8, nº 2, p. 51-59, 2004.

FERRAZ, H. C.; ALVES, T. L. M.; BORGES, C. P.; SALIM, V. M. M. **Fenômenos Interfaciais**. Apostila. Programa de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

FERREIRA, O. P. **Desenvolvimento de materiais porosos bidimensionais, à base de Al^{3+} e M^{2+} (Zn e Mg), para uso na remediação de efluentes de indústrias têxteis**. 2001. 156f. Dissertação de Mestrado- Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2001.

FONSECA, R. A. D. **Caracterização potenciométrica de ácidos húmicos utilizando análise das componentes principais**. 2005. 70f. Dissertação

(Mestrado em Agroquímica)-Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2005.

FORGIARINI, E. **Degradação de Corantes e Efluentes Têxteis Pela Enzima *Horseradish Peroxidase* (HRP)**. 2006. 120f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2006.

GEO BRASIL: **Recursos hídricos: resumo executivo**. / Ministério do Meio Ambiente. Agência Nacional de Águas. Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente. Brasília: MMA; ANA, 2007. 60p.

GONÇALVES JR., A. C. **Estudos de equilíbrio e seletividade de um trocador aniônico a base de quitosana e sua aplicabilidade para extração de fósforo disponível em solos**. 2003. 120f. Tese (Doutorado em Química)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2003.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v.23, n ° 1, p. 71-78, 2000.

HASSEMER, M. E. N. **Oxidação fotoquímica - UV/H₂O₂ - para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil**. 2006. 174f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2006.

IMMICH, A. P. S. **Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de *Azadirachta indica* como adsorvente**. 2006. 119f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2006.

KAMMRADT, P. B. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada**. 2004. 107f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental)-
Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2004.

KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, nº 1, p. 78-82, 2002.

MCKAY, G.; PORTER, J. F.; PRASAD, G. R. **The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials.** Department of Chemical Engineering. Hong Kong University of Science and Technology. Clear Water Bay, Kowloon, Hong Kong, p. 423-438, 1998.

MOITA, G. C. **Propriedades físico-químicas de cabelo: avaliação de interações com corante e surfactantes.** 1989. 153f. Dissertação de Mestrado- Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1989.

NOGUEIRA, A. C. S. **Efeito da radiação ultravioleta na cor, na perda protéica e nas propriedades mecânicas do cabelo.** 2003. 70f. Dissertação de Mestrado-Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2003.

OLIVEIRA, C. P. **Adsorção e dessorção de arsênio por quitosana-Fe(III)-reticulada e seu emprego na remoção deste elemento de águas da região do quadrilátero ferrífero – MG.** 2008. 125f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)-Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2008.

OLIVEIRA, J. L. **Fotodegradação de corantes têxteis e aplicação da quitosana como tratamento terciário destes efluentes.** 2006. 80f. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, 2006.

PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, nº 1, p. 130-136, 2005.

RIBEIRO, A. C.; VAN RAIJ, B. Determinação do ponto de carga zero em solos. **Bragantia**, São Paulo, v.32, nº 18, p. 337-347, 1973.

RODRIGUES, R. F.; TREVENZOLI, R. L.; SANTOS, L. R. G.; LEÃO, V. A.; BOTARO, V. R. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. **Eng. Sanitária e Ambiental**, vol. 11, nº 1, p. 21-26, 2006.

SAIBA tudo sobre seus cabelos. **Haskell cosmética natural**. Disponível em: http://www.haskellcosmeticos.com.br/interna.php?m=vc&p=cabelos_tudoSobre. Acesso em: 22 outubro 2008.

SALEEM, M.; PIRZADA, T. QADEER, R. Sorption of acid violet 17 and direct red 80 dyes on cotton fiber from aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, nº 292, p. 246-250, 2007.

SAUER, T. **Degradação Fotocatalítica de corante e efluente têxtil**. 2002. 123f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2002.

SHI, B.; LI, G.; WANG, D.; FENG, C.; TANG, H. Removal of direct dyes by coagulation: The performance of preformed polymeric aluminum species. **Journal of Hazardous Materials**, 143, p. 567-574, 2007.

SILVA, G. L. **Redução de corante em efluente de processo de tingimento de lavanderias industriais por adsorção em argila**. 2005. 132f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Universidade estadual de Campinas, Campinas, SP, 2005.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 5. ed., Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A,1994, 460p.

SOARES, J. L. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**. 1998. 99f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 1998.

SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, São Paulo, v.24, nº 3, p. 324-330, 2001.

STANDARD METHODS for the Examination of Water and Wastewater(1992). 18th edition. Publication Office American Public Health Association, Washington. **APHA**, AWWA, WEF.

TWARDOKUS, R. G. **Reuso de água no processo de tingimento da indústria têxtil**. 2004. 136f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2004.

VASQUES, A. R. **Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corante de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo**. 2008. 153f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2008.

ZUBIETA, C. E.; MESSINA, P. V.; LUENGO, C.; DENNEHY, M.; PIERONI, O.; SCHULZ, P. C. Reactive dyes remotion by porous TiO₂-chitosan materials. **Journal of Hazardous Materials**, nº 152, p. 765-777, 2008.