

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ALIMENTOS
ENGENHARIA DE ALIMENTOS

RHAYSSA CAROLINA LOPES

**REMOÇÃO DE CORANTE AMARELO CREPÚSCULO UTILIZANDO BAGAÇO DE
CANA-DE-AÇÚCAR TRATADO COM SOLUÇÃO ALCALINA COMO
ADSORVENTE**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO

2019

RHAYSSA CAROLINA LOPES

**REMOÇÃO DE CORANTE AMARELO CREPÚSCULO UTILIZANDO BAGAÇO DE
CANA-DE-AÇÚCAR TRATADO COM SOLUÇÃO ALCALINA COMO
ADSORVENTE**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina Trabalho de Conclusão de Curso II, do Curso Superior De Engenharia de Alimentos do Departamento Acadêmico de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, campus Campo Mourão, como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheira de Alimentos.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Stéphanie Caroline Beneti

CAMPO MOURÃO

2019



TERMO DE APROVAÇÃO

REMOÇÃO DE CORANTE AMARELO CREPÚSCULO UTILIZANDO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR TRATADO COM SOLUÇÃO ALCALINA COMO ADSORVENTE

por

RHAYSSA CAROLINA LOPES

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado no dia 26 de Junho de 2019 como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof^a. Dr^a. Stéphanie Caroline

Beneti

Prof. Dr. Fábio Henrique Polisel

Scopel

Prof^a. Dr^a. Eliane Sloboda

Rigobello

Nota: O documento original e assinado pela banca examinadora encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia de Alimentos da UTFPR campus Campo Mourão

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, pois sem ele os obstáculos pelos quais passei durante minha jornada acadêmica seriam mais difíceis, uma vez que ele me deu a força, sabedoria e coragem para seguir em frente todos os dias. Meus mais sinceros agradecimentos a minha família, aos meus pais que nunca deixaram de acreditar em mim, que sempre me motivaram a seguir em frente sempre me dando todo o apoio necessário, conselhos e palavras de carinho quando tudo se tornava muito difícil e eu queria desistir, obrigada por serem meu porto seguro onde eu sei que sempre vou encontrar meu chão. À minha irmã que compartilhou não só a casa comigo nos últimos anos, mas os choros, as noites mal dormidas, as preocupações e por sempre estar ali quando eu precisava de ajuda, obrigada Isa você foi muito importante nessa minha caminhada. Ao meu namorado Bruno, com quem compartilhei muitos desabafos, choros e medos, obrigada por sempre me levantar quando eu achava que não era mais capaz, segurar minha mão e caminhar junto comigo.

As minhas amigas de toda a vida, Fernanda, Jéssica, Mayara Prestes, Mayara Baia, Núbia e Talita, obrigada por mesmo distantes torcerem por mim e se preocupar, as amigas que conquistei na faculdade, Thaís, Renata, Valéria e Nayara vocês fizeram essa árdua jornada ser mais leve e divertida, obrigada pelas risadas, conselhos e noites de estudo, vocês são demais. Aos demais colegas com quem convivi durante esses anos, obrigada por também colaborarem com o meu crescimento.

Agradeço a minha orientadora, pois sem ela esse trabalho não seria possível, obrigada por toda ajuda, empenho e tempo dedicado para que esse trabalho ficasse da melhor maneira. A todos os professores que passaram por mim ao longo do curso, cada um foi de extrema importância e cada conhecimento e ensinamento cedido por vocês a mim, levarei para sempre. Aos técnicos (as) e estagiários do laboratório meus sinceros agradecimentos por toda ajuda e disposição. A todos os funcionários desta instituição que trabalham para que o melhor ambiente de estudo seja oferecido a nós, estudantes.

Enfim, agradeço a todos que fazem parte da minha vida ou passaram por ela em algum momento, que direta ou indiretamente com certeza agregaram algum ensinamento e me fizeram ser um ser humano muito melhor.

RESUMO

LOPES, C. R. **Remoção de corante amarelo crepúsculo utilizando bagaço de cana-de-açúcar tratado com solução alcalina como adsorvente.** Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2019.

Os corantes artificiais são os mais utilizados na indústria devido sua grande variedade, sendo que entre eles existem os corantes azoicos, classe que o corante amarelo crepúsculo faz parte, que são os mais usados mundialmente. Os efluentes gerados nas indústrias de alimentos são repletos desses corantes devido à baixa fixação dos mesmos, e o tratamentos utilizados nas estações de tratamento não são suficientes para a remoção tornando-os grandes poluidores de corpos hídricos. Por este motivo, nesse estudo utilizou-se o bagaço de cana-de-açúcar, que é um resíduo da agroindústria com alta disponibilidade no Brasil, como material adsorvente para corante amarelo crepúsculo. O bagaço foi tratado com soluções de KOH e NaOH com concentrações $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $3,0 \text{ mol L}^{-1}$. Assim constatou-se que as maiores porcentagens de remoção do corante amarelo crepúsculo, foi utilizando o bagaço tratado com NaOH $3,0 \text{ mol L}^{-1}$, apresentando 49,50 % de remoção, seguido do bagaço tratado com KOH $3,0 \text{ mol L}^{-1}$, 46,16 % de remoção, quando o pH se encontrava em aproximadamente 2. Porém como se usou uma amostra sem tratamento, notou-se que a eficiência apresentada foi expressiva sendo de 45,86% quando o pH se encontrava em aproximadamente 1. Enfim, conclui-se que a remoção de corantes utilizando bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente é efetiva e viável, devido ao baixo custo do tratamento, além do bagaço sem tratamento se tornar interessante, pois apresenta alta remoção sem custo com tratamento prévio.

Palavras chave: Bagaço de cana-de-açúcar. Efluentes. Corantes alimentícios. Corantes azoicos. Amarelo-crepúsculo.

ABSTRACT

LOPES, C. R. **Removal of sunset yellow FCF dye by using sugarcane bagasse treated with alkaline solution as adsorbent.** Undergraduate Thesis (Bachelor's Degree in Food Engineering) - Federal University of Technology - Paraná. Campo Mourão, 2019.

The artificial dyes are the most used in the industry due to their great variety, and among them, there are the azo dyes, of which class the sunset yellow FCF dye belongs to. Those are the world's most used food colorings. The effluents generated in the food industries are filled with these dyes due to their low fixation, and the treatments used in the treatment plants are not enough for the removal, making them great polluters of water bodies. Therefore, sugarcane bagasse, which is a highly available residue of agroindustry in Brazil, was used as adsorbent material for sunset yellow FCF dye. The bagasse was treated with KOH and NaOH solutions with concentrations of 1.5 mol L^{-1} e 3.0 mol L^{-1} . Thus, It was found that the highest percentages of removal of the sunset yellow FCF dye were obtained by using bagasse treated with NaOH 3.0 mol L^{-1} , showing removal of 49.50%, and it was followed by bagasse treated with KOH 3.0 mol L^{-1} , having 46,16 % of removal when the pH was at about 2. However, as an untreated sample was used, it was found that the efficiency presented was expressive at 45.86% when the pH was at about 1. The results show that the removal of dyes by using sugarcane bagasse as adsorbent is effective and feasible, due to the low cost of the treatment, as well as the untreated bagasse becomes interesting, since it presents high removal without cost with prior treatment.

Key words: Sugarcane bagasse. Effluents. Food colorings. Azo dyes. Sunset yellow FCF.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química do corante amarelo crepúsculo.....	18
Figura 2 - Espectrofotômetro UV/Vis utilizado.	23
Figura 3 - Corante Amarelo Crepúsculo utilizado.....	24
Figura 4 - Bagaço seco em estufa, antes de ser tratado.	25
Figura 5 - Esquema procedimento experimental realizado.	26
Figura 6 - Amostras mantidas sob refluxo, com aquecimento utilizando mantas aquecedoras.	27
Figura 7 - Amostras acondicionadas após 12 horas de secagem.....	27
Figura 8 - Efluente sintético contendo corante amarelo crepúsculo, na concentração de 400 mg.L ⁻¹	28
Figura 9 - Amostras sob agitação.	30
Figura 10 - Gráfico de % de remoção de corante amarelo crepúsculo versus pH	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção cana-de-açúcar, açúcar e etanol safra 2018/19.	13
Tabela 2 - Corantes artificiais permitidos no Brasil, com suas cores e classificação	16
Tabela 3 - Resultados obtidos de porcentagem de corante retido variando o pH.....	31

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	10
2.OBJETIVOS	12
2.1.OBJETIVO GERAL.....	12
2.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	12
3.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1.BAGAÇO CANA-DE-AÇÚCAR.....	13
3.2.CORANTES.....	14
3.2.1. CORANTES AZOICOS	16
3.2.2. AMARELO CREPÚSCULO	18
3.3.EFLUENTES.....	20
3.4.ADSORÇÃO	21
4.MATERIAIS E METÓDOS	23
4.1.MATERIAIS.....	23
4.2.TRATAMENTO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	24
4.3.PREPARO EFLUENTE SINTÉTICO CONTENDO CORANTE.....	28
4.4.QUANTIFICAÇÃO ATRAVÉS DO ESPECTROFOTÔMETRO UV/Vis.....	28
5.RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
6.CONCLUSÃO	35
7.REFERÊNCIAS	36
8.ANEXO 1	44
8.1.CURVA DE CALIBRAÇÃO.....	44

1. INTRODUÇÃO

Segundo a Resolução – CNNPA Nº44 (ANVISA,1977), corante é toda substância ou mistura de substâncias que possuem a propriedade de conferir cor ou intensificar a coloração de alimentos e bebidas, sendo que poderão ser apresentados isolados ou sob a forma de mistura em pó, em solução ou associados a solvente e veículos. Existem três categorias de corantes permitidas pela legislação para uso em alimentos, os corantes naturais, o corante caramelo, e os corantes artificiais (CONSTANT et al., 2002).

Corantes artificiais são obtidos a partir de várias substâncias por processo de síntese (SATO et al., 1992). Estes corantes foram progressivamente substituindo os corantes naturais, devido à sua maior estabilidade, poder de coloração, maior faixa de coloração e menor preço, além de garantir a uniformidade dos alimentos produzidos em larga escala (PRADO; GODOY, 2004). Os corantes Vermelho 40, Amarantho, Amarelo Crepúsculo, Vermelho Eritrosina e Vermelho Ponceau são os mais utilizados nas indústrias de balas e gelatinas, sendo que todos apresentam boa estabilidade a luz, calor e pH ácido. Porém o Amarelo Crepúsculo, Amarantho e o Vermelho Ponceau, apresentam descoloração na presença de ácido ascórbico e dióxido de enxofre (REVISTA FI – FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2009).

Os corantes são compostos químicos orgânicos, que tem como propriedade a absorção de luz visível seletivamente. A cor destes compostos é intensificada ou modificada por grupos auxocromos. Uma das características importantes dos corantes é a sua permanência sem alteração de sua cor, sendo essa chamada de resistência ou solidez a luz (KIMURA et al., 1999).

Devido à baixa taxa de fixação ao longo do processamento, uma grande parcela destes corantes é descartada nos efluentes industriais. A remoção desses corantes é muito importante, pois os mais utilizados comercialmente podem afetar a atividade fotossintética através da redução de penetração da luz solar, são tóxicos em algum grau a vidas aquáticas devido a alguns possuírem metais substituintes e cloreto, além de dificultarem no tratamento de desinfecção ultravioleta das águas que os possuem nas estações de tratamento (MAGDALENA, 2010).

Efluentes contendo corantes são difíceis de serem tratados, já que estes são moléculas recalcitrantes, resistentes à digestão aeróbia e estáveis a agentes oxidantes. Assim os métodos utilizados nas estações de tratamento para remover

corantes, são economicamente desfavoráveis e tecnicamente complicados, por isso a técnica de adsorção é uma alternativa para a remoção de corantes de efluentes (DOTTO et al., 2011).

A adsorção consiste na separação do sólido-líquido ou sólido-gás, aplicável ao tratamento de efluentes, sendo que componentes em baixas concentrações na fase fluida são transferidos para a superfície adsorvente, os removendo dessa fase (SILVA et al., 2011).

O processo de adsorção é um importante processo de purificação e separação na área de alimentos, tem se mostrado eficaz e econômico, possibilitando o uso de biomassa, considerada resíduo na indústria de origem, no tratamento de efluentes com poluentes orgânicos. A biomassa tem ganhado credibilidade como material adsorvente de baixo custo e abundante (SANTOS et al., 2009).

De acordo com Cacuro e Waldman (2015), o Brasil é uma das principais potências agrícolas, sendo assim um dos maiores geradores de resíduos agroindustriais do mundo, neste contexto a cana-de-açúcar é a terceira cultura com maior produção de resíduos. A destinação desses resíduos gerados é um problema, pois os descartes adequados dos mesmos geram custos a mais no processo, e problemas ambientais devido a sua disposição sem tratamento no meio ambiente. Porém encontrar aplicações adequadas a esses resíduos torna o processo sustentável, ou seja, diminui o impacto ambiental gerado e o custo de tratamento desse resíduo.

O bagaço de cana, que é uma biomassa, é um dos principais resíduos gerados em consequência do aumento da área plantada e dos investimentos da indústria sucroalcooleira. Tem como característica ser um material fibroso, obtido após a extração do caldo de cana, possuindo aproximadamente 30 % de massa da cana e 50 % de umidade (SILVA et al., 2007).

Como a essência da sustentabilidade é desenvolver novas metodologias para satisfazer as necessidades sem comprometer gerações futuras, a utilização de compostos abundantes, como a biomassa da cana de açúcar, vem sendo estudados como uma solução de baixo custo para novas rotas de eliminação de corantes do efluentes por adsorção (LEE et al., 2014).

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficiência da remoção de corante amarelo crepúsculo, utilizando bagaço de cana de açúcar tratado como material adsorvente, para utilização em tratamento de efluentes industriais.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a eficiência de diferentes concentrações de solução alcalina com hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH), para o tratamento do bagaço de cana de açúcar, para se utilizar como material adsorvente.
- Avaliar a influência do pH na remoção de corante amarelo crepúsculo de soluções aquosas, utilizando o bagaço de cana de açúcar tratado com hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) como adsorvente.
- Quantificar através da espectrofotometria UV-Vis, a concentração de corante amarelo crepúsculo em solução aquosa após variação de pH.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este item abordará os fundamentos e os principais estudos relacionados ao tema proposto, no que concerne ao bagaço de cana-de-açúcar que é a matéria prima utilizada como material adsorvente, ao corante escolhido para ser retirado do efluente sintético, assim como discorrerá rapidamente sobre a técnica de adsorção utilizada, e a questão dos efluentes gerados. Os fundamentos serão imensamente úteis para apoiar os procedimentos utilizados ao longo deste trabalho.

3.1. BAGAÇO CANA-DE-AÇÚCAR

O Brasil hoje é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar (CONAB, 2019), que é uma gramínea de grande porte e produz colmos suculentos devido ao armazenamento de sacarose (BRANDÃO, 2006), essa produção aumentou devido ao Programa Nacional do Alcool, o Proálcool, lançado em 1975, devido ao preço do barril de petróleo ter quadruplicado em 1973, colocando o governo brasileiro em situação de crise (CRUZ, 2008; MICHELLON et al., 2008).

De acordo com a CONAB (2019), a produção total de cana-de-açúcar estimada da safra 2018/19 foi de 620.435,4 milhões de toneladas. A tabela 1 apresenta uma estimativa da produção de cana-de-açúcar, açúcar e etanol total no Brasil na safra 2018/19.

Tabela 1 - Produção cana-de-açúcar, açúcar e etanol safra 2018/19.

Região	Produção (em mi t)	Açúcar (em mi t)	Etanol total (em mi L)
Norte	3.317,83	59,6	208.304,0
Nordeste	44.416,1	2.470,8	1.941.275,0
Centro-Oeste	136.855,1	2.984,7	9.993.609,0
Sudeste	400.312,1	21.427,0	19.378.209,0
Sul	35.534,3	2.096,2	1.621.080,0
Brasil	620.435,4	29.038,3	33.142.477,0

Fonte: Adaptado CONAB abril/ 2019

Em consoante a tabela 1, espera-se então que 34,9 % da cana produzida seja moída para produção de açúcar, e os 65,1 % restante seja para produção de etanol, tanto anidro como hidratado (CONAB, 2019).

Uma tonelada de cana-de-açúcar processada gera em média 280 kg de bagaço com umidade (CARDONA, 2010), ou seja, cerca de aproximadamente 30 % da cana-de-açúcar processada é bagaço, levando em consideração a quantidade estimada de produção de cana para safra 2018/19, a quantidade de bagaço pode chegar a cerca de 186 milhões de toneladas.

Com isso, o bagaço de cana-de-açúcar é considerado como um dos maiores resíduos da indústria no Brasil, sendo que o mesmo é um subproduto consequente da extração do caldo da cana, constituído principalmente de celulose, hemicelulose e lignina, além de possuir uma grande heterogeneidade morfológica consistindo de feixes de fibras e outros elementos estruturais. Já a composição química pode variar de acordo com o tipo de cana, solo, técnica de colheita e o manuseio efetuado (SANJUÁN et al., 2001; SILVA et al., 2007; SANTOS et al., 2011; SANTOS, 2012).

Dessa forma, uma grande parcela desse bagaço é utilizada como fonte de geração energética e vapor através de sua queima em caldeiras, pelas próprias usinas e por indústrias. Contudo o bagaço de cana-de-açúcar é considerado uma biomassa, que é o termo usado para representar os diferentes materiais orgânicos (SILVA et al., 2007; SANTOS et al., 2007).

Portanto, para Silva et al. (2007) e Filho (2011), o bagaço de cana-de-açúcar não se limita apenas ao setor energético, em razão da grande quantidade produzida e de suas características físico-químicas, pode ser utilizado como ração animal, material alternativo na construção civil, além de ser utilizado na área de tratamento de águas e efluentes, apresentando resultados satisfatórios ao se empregar o bagaço processado de diversas maneiras como material adsorvente, uma vez que o bagaço bruto pode adsorver íons ou moléculas muito complexas.

3.2. CORANTES

A indústria de alimentos, é indiscutivelmente umas das que mais cresce mundialmente, sendo destaque entre elas as indústrias de balas, bombons, gomas de mascar, ou seja, de doces em geral, já que os mesmos podem chegar a custar apenas alguns centavos. Assim as empresas têm a necessidade de deixar os produtos mais atraentes e para isso usam uma infinidade de aditivos alimentares, do qual os corantes artificiais possuem destaque (PRADO, 2007; MARMITT, 2010;).

Sabe-se que a cor é o aspecto que ocasiona maior impacto ao se visualizar um alimento, portanto a manutenção da cor “natural” é uma estratégia de marketing fundamental para venda do produto, além da cor causar a sensação de alimento saudável, que não sofreu nenhum dano durante seu armazenamento e transporte, se formando assim uma das justificativa do uso de corantes em alimentos (PRADO, 2007; BENINCÁ, 2012).

De acordo com Catanho (2006), a produção mundial de corantes e pigmentos é estimada entre 740 e 800 mil toneladas ao ano, e 26 mil toneladas são consumidas no Brasil.

Os corantes, são compostos orgânicos que por causa de seus dois componentes principais, os cromóforos e auxocromos, possuem suas características. O grupo de cromóforos são responsáveis pela produção de cor, já que possuem a propriedade de absorver luz e os auxocromos que oferece maior durabilidade e fixação do mesmo no produto (GUPTA, 2009; SÁ, 2013).

No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA, estabelece os parâmetros necessários e os corantes que podem ser utilizados através de resoluções específicas para cada tipo de alimento. A Resolução – CNNPA Nº 44 de 1977, classifica os corantes de acordo com a sua origem que pode ser natural ou sintética.

- a) Corante orgânico natural;
- b) Corante orgânico sintético;
- c) Corante artificial;
- d) Corante orgânico sintético idêntico ao natural;
- e) Corante inorgânico;
- f) Caramelo;
- g) Caramelo (processo utilizando amônia);

Os corantes naturais mais aplicados nos processos indústrias de alimentos, são os extraídos do urucum, carmim de cochonilha, curcumina, antocianinas e betalaínas (SÁ, 2013). Porém os corantes artificiais possibilitam uma infinidade de nuances de cores, dando aos fabricantes incalculáveis variações de misturas de acordo com que ele deseja colorir (FARIA, 2017).

Por isso, os corantes artificiais mesmo não possuindo valor nutritivo e sendo utilizado apenas para estética do produto, são os mais usados na indústria e ainda apresentam baixo custo de produção, apresentam maior estabilidade a luz, oxigênio

calor e pH, uniformidade de cor e isenção de contaminação microbiológica (CONSTANT 2002; SÁ, 2013).

O Ministério da Saúde, através da Agência de Vigilância Sanitária – ANVISA, e das Resoluções nº 382 a 388 de agosto de 1999, determina os 11 corantes artificiais permitidos no uso de alimentos no Brasil, que estão descritos abaixo na tabela 2.

Tabela 2 - Corantes artificiais permitidos no Brasil, com suas cores e classificação

Nome	Cor	Classificação
Amaranto	Magenta	Monoazo
Vermelho Eritrosina	Pink	Xanteno
Vermelho 40	Vermelho Alaranjado	Monoazo
Ponceau 4R	Cereja	Monoazo
Amarelo Crepúsculo	Laranja	Monoazo
Amarelo Tartrazina	Amarelo limão	Monoazo
Azul de Indigotina	Azul Royal	Indigóide
Azul Brilhante	Azul Turquesa	Trifenilmetano
Azorrubina	Vermelho	Monoazo
Verde Rápido	Verde Mar	Trifenilmetano
Azul Patente V	Azul	Trifenilmetano

Fonte: Adaptado ANVISA (1999) e PRADO; GODOY (2003)

Segundo Sá (2013), a classificação dos corantes, pode ser feita através da estrutura química, conforme o grupo cromóforo principal. Assim encontra-se no mercado mais de 20 gêneros de corantes que são utilizados, sendo eles os azoicos, trifenilmetanos, indigóides e xantenos.

Levando em consideração os dados da tabela 2, o amarelo crepúsculo, um dos objetos deste estudo, pertence a categoria corantes azoicos, que são a maioria de uso permitido.

3.2.1. CORANTES AZOICOS

Até meados do século XIX, todos os corantes eram naturais originários de extratos de vegetais e de alguns animais. Contudo em 1856 em Londres na Inglaterra, o cientista Willian Henry Perkin, conseguiu sintetizar Malva, um pigmento roxo, enquanto trabalhava com compostos derivados do alcatrão, e notou que o mesmo era

capaz de colorir materiais e resistir ao desgaste pela ação da luz e das lavagens. Assim a curiosidade foi despertada entre os pesquisadores que estudavam a área de síntese de corantes (BAFANA et al., 2011).

Em 1858, Peter Griess esclareceu o processo de produção de íons que continham o grupo diazônio ($-N_2^+$), que subsequentemente se ligam a um anel aromático, formando uma dupla ligação entre nitrogênios na cadeia, sendo esse processo chamado de diazotação. Então o alemão, Carl Alexander Martius em 1864, conseguiu apoiado a esse processo originar os primeiros corantes azoicos a partir da anilina e outras aminas aromáticas. Logo depois em 1884, 9 mil corantes azoicos já tinham sido produzidos, e o no início do século XX, já estavam sendo usados em alimentos (DOWNHAM et al., 2000; TRAVIS, 2007; BAFANA et al., 2011).

Os corantes azoicos são substâncias orgânicas que possuem uma ligação dupla entre dois átomos de nitrogênio ($-N=N-$), que é chamado de grupamento azo. Essa ligação une um anel naftaleno a um segundo anel benzeno, e esses anéis podem conter dois ou três grupos sulfônicos (PRADO et al., 2003; CÂMARA, 2017).

A União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC, reconhece a estrutura básica molecular de uma substância azo como, $R-N=N-R'$, em sua estrutura podem estar presentes tanto grupamentos arila ou radicais alquila, que caracterizam anel benzênico e cadeias orgânicas não aromáticas respectivamente. A quantidade de grupamento azo que faz a ligação entre os anéis é que o classifica como um monoazo, diazo ou triazo (CHUNG, 2016; FATIMA et al., 2017).

Por serem produzidos a partir de processos simples de diazotação, possuem baixo custo, apresentam boa solubilidade, estabilidade e são resistentes a degradação aeróbia. Como eles possuem resistência a degradação aeróbia, quando expostos a condições anaeróbias, apresentam uma redução em sua ligação azo, formando aminas aromáticas, que são incolores e podem ser tóxicas e potencialmente cancerígenas (MARMITT et al., 2010).

As primeiras suspeitas da ação cancerígena, por parte dos corantes azoicos, surgiram em 1906, através de testes com coelhos, porém em 1924 em teste com camundongos que ingeriram esse tipo de corante, constatou-se a formação de adenomas hepáticas, que são tumores hepáticos benignos. Então desde o século XX, quando esse corante passou a ser produzido em alta escala, tem sido verificado que moléculas originadas de corantes azoicos apresentam ação cancerígena,

especialmente pela formação do amino-azobenzeno (PRADO et al., 2003; PINTO, 2012).

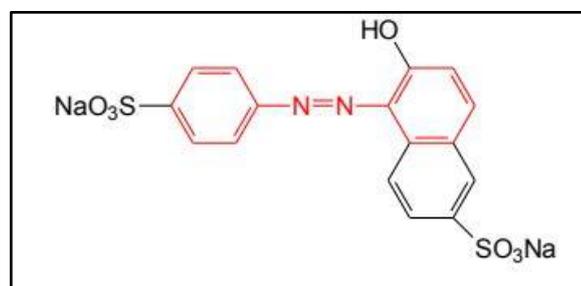
Contudo, os azos corantes pertencem a classe mais importante dos corantes sintéticos comerciais, já que são os mais produzidos devido a sua variedade de cores. Presume-se que cerca de um milhão de toneladas dos mesmos são produzidos anualmente no mundo, sendo encontrado mais de 2000 variedades desse pigmento em uso, o que significa que mais da metade dos corantes usados mundialmente pertençam a essa classe (CHUNG, 2016; ELBANNA et al., 2017).

3.2.2. AMARELO CREPÚSCULO

O corante amarelo crepúsculo também conhecido por outras nomeações como, amarelo crepúsculo FCF, amarelo alaranjado S, amarelo alimentar CI 3 e amarelo sol, é um corante que pertence à classe dos corantes sintéticos azoicos. Possui fórmula molecular $C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$ e absorção entre 480 e 500 nm, conferindo uma cor amarela alaranjada para os alimentos em que está presente (SÁ, 2013; LIDON et al., 2007).

A estrutura química desse corante consiste em um monoazo sulfonado, nomeado 2-hidróxi- (4-sulfonatofenilazo) naftaleno-6-sulfonato, e pode ser observada na Figura 1 (ROVINA et al., 2016).

Figura 1 – Estrutura química do corante amarelo crepúsculo



Fonte: PRADO E GODOY (2003)

Ele é obtido a partir da tinta do alcatrão, que é um resíduo negro obtido da destilação de certas matérias orgânicas, nesse caso o carvão, e de tintas azoicas

derivadas do petróleo. Apresenta boa estabilidade na presença de luz, calor e ácido, porém na presença do ácido ascórbico e dióxido de enxofre (SO₂) apresenta descoloração, é pouco solúvel em etanol e insolúvel em óleos, sua boa solubilidade em água é em razão da presença dos dois grupos sulfonados em sua estrutura, e em meio alcalino apresenta coloração vermelha (; PRADO et al., 2003; SÁ, 2013).

De acordo com Lidon e Silvestre (2007), este corante é encontrado habitualmente em forma de sal de sódio, e se mostra em forma de grânulos ou pós, que possui uma cor de laranja a avermelhada, possibilitando uma gama de alimentos em que ele pode ser utilizado, sendo destaque no uso em refrigerantes, produtos de confeitaria, doces, bebidas alcoólicas e outros.

O nível máximo permitido desse corante nos alimentos onde ele está presente é de 100 a 220 ppm, porém vários estudos indicam que esse limite seja ultrapassado com frequência pelas indústrias (TRIPATHI et al., 2007).

Vários estudos, indicam que o uso desse corante pode ocasionar problemas de saúde, como reações alérgicas em pessoas que são intolerantes a aspirina, além de estudos feitos com ratos apontarem um efeito negativo sobre sua imunidade celular. Esse corante apresenta uma possível relação entre seu consumo e a presença de comportamentos que caracterizam transtorno de déficit de atenção (TDAH) em crianças, pois é vastamente utilizado em alimentos que elas consomem (HASHIM et al., 2010; GHONEIM et al., 2011; ARNOLD et al., 2012).

Segundo Kobylewski et al (2010), foi identificada uma contaminação no corante amarelo crepúsculo com substâncias cancerígenas, como a benzidina 4-aminobifenil. Isso pode ocorrer devido a fonte que é usada para esse corante ser sintetizado, já que as mesmas são derivadas do petróleo.

No entanto, juntamente com o vermelho 40 e amarelo tartrazina, equivale a 90% do corante consumido e utilizado nos alimentos (KOBYLEWSKI et al., 2010).

Países como a Finlândia e a Noruega, proíbem o uso desse corante devido as suspeitas de seu potencial cancerígeno, no Canadá o uso é permitido somente para alguns tipos de alimentos. Já no Brasil, EUA, Japão e alguns países da União Europeia, o uso do mesmo é permitido (SÁ, 2013; YE et al., 2013).

3.3. EFLUENTES

De acordo com a Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), a água é um componente vital para vida, e é largamente utilizada em processos industriais. Porém, a escassez do seu estado potável e a poluição dela estão cada vez maiores, causando sérias crises em vários setores. Os países em desenvolvimento são os mais prejudicados, já que apenas 8 % dos efluentes gerados na indústria são tratados e os 92 % restante são descartados sem tratamento no meio ambiente (UNESCO, 2017; SANTOS, 2018).

No Brasil, a Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, do CONAMA, estabelece as condições e padrões de lançamentos de efluentes, e diz que os efluentes provindos de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após devido tratamento, sendo que os mesmos não poderão conferir ao corpo receptor características de qualidade em desacordo com os parâmetros estabelecidos.

Os resíduos industriais são constituídos de inúmeras substâncias orgânicas e inorgânicas inutilizadas durante o processamento, cerca de 12 % dos corantes utilizados na indústria de alimentos são perdidos durante os processamentos e 20 % acabam indo para as estações de tratamento de efluentes (FARIA, 2017; ESSAWY et al., 2008).

Efluentes gerados nas indústrias de alimentos, são compostos de altas concentrações de matéria orgânica e fortes colorações, devido à baixa fixação dos corantes durante o processamento, e isso faz com que a mesma se torne uma das fontes significativas para poluição dos corpos hídricos, já que a vazões de efluentes liberadas por essa indústria é alta e a maioria das estações de tratamento, não possuem tratamentos adequados para eliminação desses corantes (BENINCÁ, 2012).

Os corantes azoicos, como o amarelo crepúsculo, são considerados poluentes orgânicos persistentes (POPs), que são poluentes que possuem características físicas e químicas, que faz com que os mesmos permaneçam intactos por períodos de tempo imensamente longos quando liberados no meio ambiente, além de serem altamente resistentes aos tratamentos convencionais (EL-SHAHAWI et al., 2010).

Efluentes que possuem concentrações menores que 1 g L⁻¹ desses compostos já são caracterizados por terem alta alcalinidade, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) (SRINIVASAN et al., 2010).

Esse composto quando lançado no meio ambiente, faz com que a passagem de luz solar seja dificultada, devido a diminuição da transparência da água, altera a quantidade de oxigênio dissolvido, resultando na alteração da fotossíntese e processos biológicos da fauna e da flora aquática, além da tendência de sequestrar metais causando micro toxicidade em organismos aquáticos, devido a sua estrutura química (DOTTO, 2012).

A estrutura complexa, faz os corantes se tornam recalcitrantes e muito estáveis, dificultando sua degradação e retirada dos efluentes por métodos convencionais, já que acabam se mostrando ineficientes e com alto custo (GUPTA et al., 2009).

Contudo, outros métodos visando a eliminação dos corantes, vem sendo aplicados, como a adsorção, pois apresenta baixo custo e alta eficiência na remoção. Atualmente o material mais utilizado como material adsorvente é o carvão ativado, no entanto vários estudos, como esse, utilizando biomassa como material adsorvente vem sendo desenvolvido (DALLAGO, 2005).

3.4. ADSORÇÃO

A adsorção, de maneira simplificada, é um processo onde uma espécie química, na fase líquida, sólida ou gasosa, fica aderida à superfície de um sólido. A espécie química, que é adsorvida é chamada de adsorvato e a superfície que retém a espécie é chamada de adsorvente (FERREIRA, 2013; SÁ, 2013).

A adsorção dos corantes, pode envolver difusão das moléculas de corante da solução para a superfície externa dos adsorventes, adsorção das moléculas do corante na superfície externa das partículas, difusão das moléculas do corante da superfície externa para a interna da partícula e a adsorção no interior da partícula (SANGHI et al., 2002).

Os compostos são adsorvidos devido as forças químicas envolvidas entre o adsorvato e adsorvente, podendo ser elas ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e força de Van der Waals, essas forças que classificam o tipo de adsorção em física ou química, ou seja, em fisiossorção e quimiossorção (FANGMEIER, 2012).

Geralmente os adsorventes são compostos de partículas que são empacotadas em um leito fixo que passa a fase fluida, como o adsorvato se concentra na superfície do adsorvente, quanto maior essa área superficial, maior é a eficiência da adsorção,

por isso se usa habitualmente materiais adsorventes sólidos com partículas porosas (BORBA, 2006).

O processo de adsorção depende de vários fatores para que ocorra de forma eficiente, a natureza tanto do adsorvente, como o tamanho do poro do material adsorvente, a área superficial, quanto a natureza do adsorvato, que depende da solubilidade e da acidez e basicidade da mesma, irá influenciar no processo, assim como as condições de operações utilizadas, que incluem principalmente a temperatura, pH, agitação e o solvente que será utilizado (COONEY, 1999).

A temperatura na adsorção se torna um fator importante, pois o aumento pode provocar a abertura dos poros do adsorvente, permitindo que moléculas maiores sejam adsorvidas, aumentando assim a velocidade do processo. Já o pH determina a carga da superfície do adsorvente e comanda as interações entre o adsorvente e adsorvato, a importância desse parâmetro se dá pois, as cargas dos adsorventes e adsorvatos devem ser opostas para que haja interação, cargas iguais provocam repulsão prejudicando o processo de adsorção. A agitação favorece a dispersão das partículas fazendo com que o contato entre elas aumente, tendo como consequência o aumento na taxa de transferência de massa, já que maiores agitações facilita o deslocamento do adsorvato e permite uma maior difusão adsorvato/adsorvente (AL-QODAH, 2000; TOLEDO, 2005; DOGAN et al., 2006; O'NEILL et al., 2007;).

Adsorção tem se mostrado um método eficiente e de baixo custo para o tratamento de efluentes, se tornando um dos processos mais utilizados na remoção de diversos poluentes incluindo os corantes, reduzindo assim os compostos tóxicos que são despejados no meio ambiente diariamente.

4. MATERIAIS E METÓDOS

4.1. MATERIAIS

Para a realização do procedimento experimental, foi utilizado bagaço de cana-de-açúcar cedido pela usina Renuka Vale do Ivaí S/A, que se encontra localizada na Estrada Mariza, Km 03, na cidade de São Pedro do Ivaí – PR. Para o tratamento do bagaço, utilizou-se soluções de hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $3,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Vidrarias em geral, reagentes e os equipamentos, foram disponibilizados pelo laboratório da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Campo Mourão (UTFPR – CM), como: manta aquecedora marca CIENLAB modelo MA-1, sistema de refluxo composto por balão de fundo redondo com capacidade para 300 mL acoplado a refluxo, para condensação dos voláteis, capela, estufa marca CIENLAB modelo CE-220/100, balança analítica marca MARCONI modelo AL500C e espectrofotômetro UV/Vis marca BEL Engineering, modelo UV-M51 UV\Vis Spectrophotometer, Figura 2.

Figura 2 - Espectrofotômetro UV/Vis utilizado.



Fonte: A Autora (2019)

Os reagentes como KOH e NaOH, foram utilizados para o preparo das soluções utilizadas no tratamento do bagaço de cana-de-açúcar e água destilada, o corante utilizado foi o soft gel na cor laranja da marca Mix, Figura 3, comprado em loja de artigos de confeitaria na cidade de Campo Mourão – Pr.

Figura 3 - Corante Amarelo Crepúsculo utilizado



Fonte: A Autora (2019)

4.2. TRATAMENTO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Inicialmente o bagaço de cana-de-açúcar foi lavado em água corrente e água destilada. O bagaço foi seco em estufa de circulação de ar forçada por 24 h a 70 °C, Figura 4. Após seco, o bagaço de cana-de-açúcar foi tratado com soluções aquosas, previamente preparadas de hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH), 1,5 mol L⁻¹ e 3,0 mol L⁻¹, para realizar o tratamento alcalino do bagaço, as concentrações foram determinadas segundo o estudo de Vargas (2012).

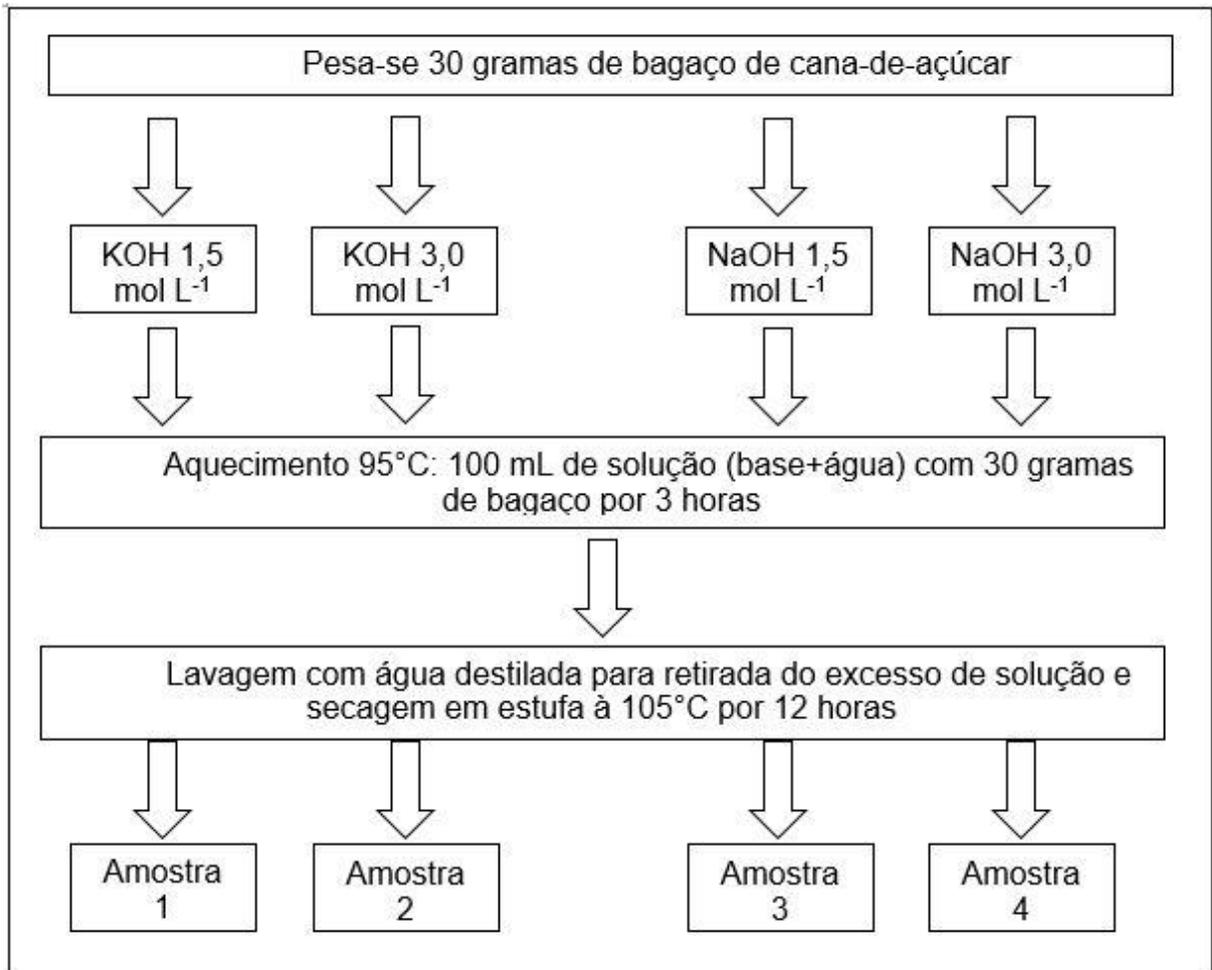
Figura 4 - Bagaço seco em estufa, antes de ser tratado.



Fonte: A Autora (2018)

O tratamento utilizando a solução de KOH $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $3,0 \text{ mol L}^{-1}$, permitiu a obtenção das amostras 1 e 2 respectivamente, o tratamento com NaOH $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $3,0 \text{ mol L}^{-1}$, obtendo as amostras 3 e 4 respectivamente, todos os tratamentos foram realizados em duplicata, se obtendo ao final um total de 8 amostras tratadas. Esse procedimento pode ser visualizado no esquema demonstrado na Figura 5.

Figura 5 - Esquema procedimento experimental realizado.



Fonte: A Autora (2019)

Para realização do tratamento alcalino, foram pesadas 30 g de bagaço de cana-de-açúcar seco, adicionou-se em balão de fundo redondo, acrescentou-se 100 mL da solução alcalina desejada para o tratamento e levou-se para manta de aquecimento e refluxo, assim que a mistura atingiu temperatura de ebulição (95°C), manteve-se por 3 horas nesta condição, o refluxo tinha por objetivo a condensação do vapor, devido ao processo de ebulição. O sistema de aquecimentos e refluxo utilizados para o tratamento alcalino das amostras é apresentado na Figura 6.

Figura 6 - Amostras mantidas sob refluxo, com aquecimento utilizando mantas aquecedoras.



Fonte: Autora (2018).

Após as 3 horas, desligou-se as mantas de aquecimento e aguardou-se até as amostras atingirem uma temperatura menor (45°C). O bagaço tratado foi lavado com água destilada por várias vezes, afim de retirar o excesso de solução alcalina. Posteriormente o bagaço foi seco de maneira uniforme, em estufa por 12 horas com temperatura de 105°C .

Esse mesmo procedimento foi realizado para obtenção de todas as amostras utilizadas neste trabalho. As amostras secas, foram acondicionadas em sacos plásticos, identificadas e guardadas em temperatura ambiente, até ser realizado os testes de adsorção. As amostras acondicionadas são apresentadas na Figura 7.

Figura 7 - Amostras acondicionadas após 12 horas de secagem.



Fonte: A Autora (2018)

4.3. PREPARO EFLUENTE SINTÉTICO CONTENDO CORANTE

Os testes de adsorção, foram feitos a partir das amostras de bagaço de cana-de-açúcar tratado com solução alcalina e utilizando efluente sintético. O efluente sintético foi preparado de acordo com o estudo feito por Vargas (2012). Primeiramente pesou-se 0,4 gramas de corante amarelo crepúsculo e o dilui em 1000 mL de água destilada, utilizando um balão volumétrico, obtendo assim uma solução 400 mg.L^{-1} , esta concentração foi utilizada para os ensaios de adsorção, com as amostras obtidas.

A solução foi feita com a intenção de simular um efluente proveniente da indústria de alimentos, principalmente das indústrias de balas, que possa ser tratado, por possuir alta carga de corantes de diversas cores e tipos.

Figura 8 - Efluente sintético contendo corante amarelo crepúsculo, na concentração de 400 mg.L^{-1} .



Fonte: A Autora (2019)

4.4. QUANTIFICAÇÃO ATRAVÉS DO ESPECTROFOTÔMETRO UV/Vis

O espectrofotômetro, foi utilizado para testar as amostras de bagaço de cana-de-açúcar tratado de forma alcalina e avaliar a efetividade das amostras como material

adsorvente. Para isso foi necessário a construção de uma curva de calibração para a solução de efluente sintético contendo corante amarelo crepúsculo (solução mãe de 400 mg L⁻¹). Para obter a curva de calibração foram preparadas sete diluições a partir da solução mãe, entre as concentrações de 0,01 mg L⁻¹ e 350 mg L⁻¹, essas concentrações foram determinadas com base no estudo feito por Vargas (2012).

Com os pontos da curva de calibração definidos, as amostras foram lidas em espectrofotômetro de absorção molecular na região do visível, empregando-se um comprimento de onda de 480 nm, para quantificar a concentração da solução. A curva de calibração para a quantificação do amarelo crepúsculo em solução aquosa, é apresentada no Anexo 1. A equação da reta dada pela curva de calibração, assim como seu R² é mostrada na equação (1).

$$y = 2,9534x \quad (1)$$

$$R^2 = 1$$

A partir da curva de calibração, é possível quantificar a concentração da solução de efluente sintético após os ensaios de adsorção com o bagaço tratado, por diferença é possível saber exatamente o quanto de corante foi retido pelo bagaço de cana-de-açúcar.

Os testes de adsorção aplicados nesse estudo, avaliaram a capacidade de retenção de corante pelo bagaço tratado, avaliando o tempo de contato do adsorvente com a solução de efluente sintético com corante amarelo crepúsculo. Para isso, pesou-se ± 2 gramas das amostras 1, 2, 3 e 4, e para uma amostra de bagaço de cana-de-açúcar sem tratamento (branco), sendo o mesmo procedimento aplicado as suas respectivas duplicatas e foram colocadas em erlenmeyer onde adicionou-se 200 mL da solução de efluente sintético 400 mg L⁻¹.

Os erlenmyers foram mantidos sob agitação, a 100 rpm, durante 3 horas, à temperatura ambiente (26°C). Os tempos de coleta foram pré-estabelecidos em 0, 30, 60, 90, 150, 180 e 210 minutos, Figura 9. Em cada tempo determinado, foram coletados e filtradas 2 mL da amostra, para realizar as leituras em espectrofotômetro para determinar a concentração residual de corante no efluente. As amostras necessitaram ser diluídas em água destilada na proporção de 1:1, e foram lidas em cubetas de acrílico, e analisadas utilizando a espectrofotometria UV/Vis.

Figura 9 - Amostras sob agitação.



Fonte: A Autora (2019)

O segundo teste, avaliou a capacidade de retenção de corante amarelo crepúsculo pelo bagaço de cana-de-açúcar, variando pH da mistura contendo o bagaço e a solução de efluente, mantidos em contato e sob agitação.

Para isso ± 2 gramas das amostras foram pesadas e adicionou-se 200 mL de solução de efluente sintético de 400 mg L^{-1} . Então mediu-se o pH resultante da mistura, efluente sintético e bagaço, utilizando um pHmetro de bancada, e para as amostras 1, 2, 3 o pH inicial foi de aproximadamente 9, para amostra 4 foi de aproximadamente 8 e para o branco o foi de aproximadamente 5.

Para a redução do pH da mistura, foi utilizado solução aquosa de H_2SO_4 com concentração 1:3. Foram coletados e filtrados 2 mL de solução para o pH igual a 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 e 1. Para realizar a leitura, as amostras foram diluídas em água destilada na proporção de 1:1 em cubetas de acrílico e analisadas por espectrofotometria UV/Vis.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A capacidade de retenção do bagaço de cana-de-açúcar tratado (amostras 1, 2, 3 e 4) e não tratado (amostra 5), variando-se apenas o tempo de contato entre o material e a solução, utilizou-se da equação (2), para o cálculo da porcentagem de remoção de corante.

$$\%remoção = 100 \times \frac{C_i - C_f}{C_i} \quad (2)$$

Sendo:

C_i = concentração inicial da solução de corante;

C_f = concentração final de corante após a remoção pelo processo de adsorção;

Os resultados obtidos durante o experimento em função do tempo de exposição, para as amostras 1, 2, 3, 4 e 5 mostrou que apenas a variação do tempo de contato, não é suficiente para que o bagaço de cana-de-açúcar tratado de forma alcalina, seja capaz de reter o corante, já que para todos os tempos testados não houve remoção de corante da solução, em nenhum dos testes realizados.

O procedimento realizado para avaliar a retenção de corante variando-se o pH, 9 a 1, da solução de efluente sintético em contato com bagaço, verificou-se uma porcentagem de remoção do corante amarelo crepúsculo, quando empregada a equação (2), para as amostras 1, 2, 3, 4 e 5. Os resultados obtidos para os ensaios com variação do pH estão dispostos na Tabela 3.

Tabela 3- Resultados obtidos para o teor de remoção de corante removido variando o pH

pH	KOH 1,5 mol L ⁻¹ % Remoção	KOH 3,0 mol L ⁻¹ % Remoção	NaOH 1,5 mol L ⁻¹ % Remoção	NaOH 3,0 mol L ⁻¹ % Remoção	Branco % Remoção
9	0	0	-	0	-
8	0	8,23±0,113	0	7,55±0,039	-
7	2,85±0,075	9,63±0,111	0,06±0,013	7,17±0,041	-
6	0,69±0,077	8,31±0,069	2,51±0,007	7,21±0,030	-
5	6,96±0,059	10,35±0,126	4,25±0,013	12,33±0,047	-
4	13,05±0,027	19,74±0,123	13,56±0,013	18,90±0,033	10,64±0,077
3	33,46±0,019	32,10±0,079	29,65±0,089	29,18±0,060	25,37±0,048
2	40,57±0,041	46,16±0,031	44,04±0,022	49,50±0,019	31,47±0,046
1	-	-	-	-	45,86±0,016

Fonte: A Autora (2019)

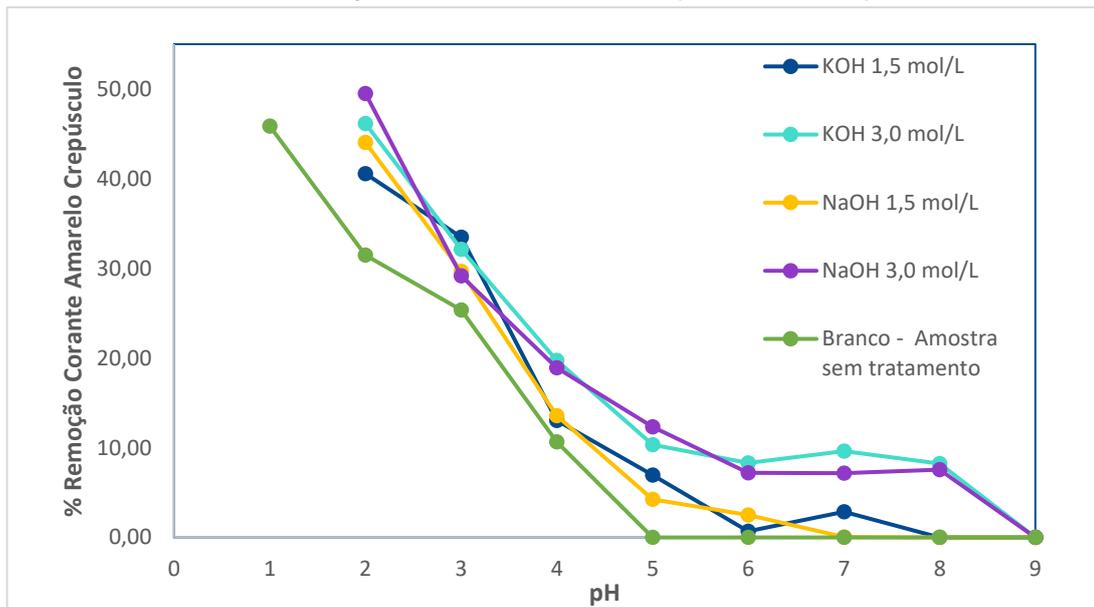
Esse teste foi realizado, com base no conhecimento de que o pH é um fator que influencia diretamente na adsorção, principalmente de corantes. Visto que os corantes azoicos, como o amarelo crepúsculo, no seu processo de degradação dependem essencialmente do pH do meio, além da presença de outros aditivos. Pois o pH controla a intensidade da carga eletrostática transmitida para as moléculas ionizantes dos corantes (OSTROSKI et al., 2005; ÖNAL et al., 2006).

Soluções aquosas possuem a tendência de se comportar de maneira diferente de acordo com o adsorvente que ela está em contato quando se varia o pH da solução. Corantes quando em meio aquoso são primeiramente dissolvidos e os grupos sulfonados que pertence a sua estrutura são dissociados e convertidos em íons de corantes aniônicos (MALL et al., 2006; LI et al., 2009; CARDOSO, 2010). Importante salientar, que a faixa de trabalho escolhida para o pH, partiu da premissa de que os corantes utilizados nas indústrias de alimentos, dificilmente atuam em alimentos que apresentem pH acima de 8, proporcionando características ácidas, devido a propriedade dos alimentos em que são adicionados.

Nota-se através dos resultados expressos na Tabela 3, que a remoção se torna maior quando o pH da solução está ácido, o que confirma o estudo de Sá (2013), que mostra que o pH da solução influencia diretamente na carga superficial dos adsorventes, ou seja, quando pH do sistema aumenta o número de sítios ativos carregados negativamente também aumenta, fazendo com que a adsorção desses corantes em pH ácido aumente. Assim comprova-se que corantes aniônicos, como o amarelo crepúsculo, apresentam porcentagens de remoção mais efetivas quando em pH ácido.

Na Figura 10, está representado graficamente as porcentagens de remoção do corante amarelo crepúsculo, de acordo com a variação do pH. É possível notar que o tratamento utilizando NaOH 3,0 mol L⁻¹, foi o que exibiu melhor efetividade de remoção, apresentando 49,50 % quando a faixa do pH foi de aproximadamente 2. Porém através da Figura 10, observar-se que as maiores remoções, para todos os tratamentos, ocorreram na mesma faixa de pH

Figura 10 - Gráfico de % de remoção de corante amarelo crepúsculo versus pH



Fonte: A Autora (2019)

Observa-se que o tratamento com KOH 3,0 mol L⁻¹, foi o segundo tratamento a apresentar boa efetividade de remoção, sendo de 46,16 %. Este resultado indica que a utilização de soluções mais concentradas no tratamento, pode interferir na adsorção do corante pelo bagaço de cana-de-açúcar. Contudo a amostra sem tratamento também apresentou alta remoção do corante, 45,86%, porém apenas para os pH 1 e 2 aproximadamente.

Com a amostra sem tratamento apresentando resultados expressivos, deve-se levar em conta que a utilização do bagaço de cana-de-açúcar sem o tratamento acaba se tornando provavelmente mais viável a indústria uma vez que o tempo de preparação da amostra seria evitado e conseqüentemente se teria uma economia de tempo, energia e dinheiro pois não se gastaria com reagentes do tratamento, apenas com o ácido necessário para se baixar o pH na faixa indicada de maior remoção.

O que também deve-se levar em consideração é que nos ensaios, a temperatura não foi controlada, o que pode fazer que o branco apresente ainda maiores remoções quando se associar o controle de temperatura com uma maior agitação, quando na faixa do pH estabelecido.

Portanto, os ensaios comprovaram a característica ácida desse corante, porque sua ligação azo (N-N) é carregada negativamente, o tornando um corante aniônico, que possui facilidade de ser removido quando submetido a soluções com pH ácido.

A razão para que nesse trabalho o bagaço de cana-de-açúcar fosse escolhido, foi devido a sua alta produção no país, visto que o Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar. Sendo assim, esse resíduo da agroindústria é de fácil obtenção e baixo custo, podendo ser usado em grandes quantidades para se alcançar bons teores de remoção, sem necessariamente ocorrer um tratamento prévio da mesma.

Diante de todos motivos apresentados no decorrer deste estudo, fica evidente a necessidade de se encontrar novas alternativas para a remoção de corantes dos efluentes gerados pelas indústrias do setor alimentício, pois os tratamentos existentes são pouco eficientes e apresentam alto custo, fazendo que esse aditivo seja descartado sem tratamento adequado, trazendo grandes prejuízos ao meio ambiente.

6. CONCLUSÃO

Com os ensaios de adsorção realizados nesse estudo, pode-se perceber que os testes que foram utilizados a variação do pH, as porcentagens de remoção para todos os tratamentos foram expressivas, quando o pH se encontrava na faixa de aproximadamente 2. O tratamento utilizando NaOH 3,0 mol L⁻¹ demonstrou maior efetividade, sendo a remoção igual a 49,50 %, confirmando o carácter ácido do corante utilizado. Notou-se também, que o tratamento utilizando KOH 3,0 mol.L⁻¹ mostrou uma remoção efetiva de 46,16 %, sendo muito próxima a porcentagem de remoção da amostra sem tratamento que foi de 45,86 %, porém em pH inferior. O motivo para que o tempo de contato entre a amostra e a solução não gerasse resultados, pode ter se dado pelo fato de não ter sido feito um controle da temperatura, já que a mesma é um parâmetro importante no processo de adsorção e que a agitação empregada não foi suficiente para auxiliar no transporte das partículas.

Logo, o bagaço de cana-de-açúcar, usado como material adsorvente, torna-se um meio alternativo aos tratamentos empregados atualmente, sendo extremamente atrativo devido ao seu baixo custo, fácil obtenção, grande disponibilidade e alta eficiência, podendo ser operado dentro das estações de tratamentos industriais, reduzindo assim os impactos causados por esses efluentes na vida aquática.

Como sugestões para novos trabalhos, ficam dispostas as seguintes ideias:

- Estudar formas onde o material adsorvente pode ser utilizado no processo.
- Mensurar a quantidade de bagaço de cana-de-açúcar que influencia na remoção do corante.
- Realizar o controle de temperatura nos ensaios, para o tempo de contato entre a solução e o bagaço, avaliando a influência na característica adsorvente do material.
- Aumentar a rotação da agitação no ensaio de tempo de contato.

7. REFERÊNCIAS

AL-QODAH, Z. Adsorption of Dyes Using Shale Oil Ash. **Water Resources**, v. 34, n. 17, p. 4295-4303, 2000.

ARNOLD, L.; LOFTHOUSE, N.; HURT, E. Artificial food colors and attention-deficit/hyperactivity symptoms: conclusions to dye for. **Neurotherapeutics**, Berlim. v. 9, p. 599- 609, 2012.

BAFANA, A.; DEVI, S.; CHAKRABARTI, T. Azo dyes: past, present and the future. **Environmental Reviews**, Ottawa, v. 19, p. 350-370, 2011.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 382 a 388, de 09 de agosto de 1999. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Poder Executivo, Brasília, DF, 1999.

BRASIL. ANVISA. Resolução no 44/77, de 1977 (DOU – Seção I, 01/02/78 e 24/04/78).

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente). Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011.

BENINCÁ, C. **Degradação do Corante Alimentício Ponceau 4R e Tratamento de Efluente de uma Indústria de Alimentos Utilizando Processos Oxidativos Avançados**. Tese Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

BORBA, C. E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. Dissertação de mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2006.

BRANDÃO, C. A. **Avaliação do Uso do Bagaço de Cana como Adsorvente para Remoção de Contaminantes, Derivados do petróleo, de Efluentes**. Dissertação Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia – Faculdade de Engenharia Química, Uberlândia, 2006.

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

CÂMARA, M.A. **Corantes Azo: Características Gerais, Aplicações e Toxicidade**. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Graduação em Nutrição, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

CARDONA, A.C.; QUINTERO, A. J.; PAZ, C. I. Production of bioethanol from sugarcane bagasse: Status and perspectives. **Bioresource Technology**, v.101, p. 4754-4766, 2010.

CARDOSO, N. F., **Remoção do corante azul de metileno de efluente aquosos utilizando casca de pinhão in natura e carbonizada como adsorvente**. 2010, 54f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

CATANHO, M.; MALPASS, P. R. G.; MOTHEO, J. A. Avaliação dos Tratamentos Eletroquímico e Fotoeletroquímico na Degradação de Corantes Têxteis. **Revista Química Nova**, v.29, n.5, p. 983-989, 2006.

CHUNG, K. T. Azo dyes and human health: a review. **Journal of Environmental Science and Health**, Londres, parte C, v. 34, n. 4, p. 233-261, 2016.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da Safra Brasileira – Cana-de-Açúcar, v.5, safra 2018/19, quarto levantamento, abril 201

COONEY, D. O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Florida: CRC Press, 1999.

CONSTANT, L. B. P.; STRINGHETA C. P.; SANDI D. Corantes Alimentícios. **B. CEPPA**, v.20, n.2, p. 203-220, Curitiba, 2002.

CRUZ, H. S. Bagaço e Palha da Cana são Fontes de celulose para Gerar Álcool. **Visão Agrícola**, nº 8, 2008.

DALLAGO, M. R.; SMANIOTTO A. Resíduos Sólidos de Curtumes como Adsorventes para Remoção de Corantes em Meio Aquoso. **Revista Química Nova**, v. 28, n.3, p. 433-437, 2005.

DOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, Ö. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite. **Chemical Engineering Journal**, v. 124, p. 89-101, nov. 2006.

DOTTO, L.G. **Biossorção de Corantes Alimentícios Utilizando Nanopartículas de *Spirulina platensis***. Tese Doutorado – Programa em Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, 2012.

DOTTO, L. G.; VIEIRA G. L. M.; GONÇALVES O. J.; PINTO A. A. L. Remoção dos Corantes Azul Brilhante, Amarelo Crepúsculo e Amarelo Tartrazina de Soluções Aquosas Utilizando Carvão Ativado, Terra Ativada, Terra Diatomácea, Quitina e Quitosana: Estudos de Equilíbrio e Termodinâmica. **Revista Química Nova**, v.34, n.7, p. 1193-1199, 2011.

DÔSSIE CORANTES. **Revista FI – FOOD INGREDIENTS BRASIL**, n.9, 2009.

DOWNHAM, A.; COLLINS, P. Colouring our foods in the last and next millennium. **International journal of food science & technology**, v. 35, n. 1, p. 5-22, 2000.

ELBANNA, K. et al. Microbiological, histological, and biochemical evidence for the adverse effects of food azo dyes on rats. **Journal of Food and Drug Analysis**, Taiwan, v. 25, p. 667- 680, 2017.

EL-SHAHAWI, M.S. et al. An Overview on the Accumulation, Distribution, Transformations, Toxicity. **Talanta**, v.80, p. 1587-1597, 2010.

ESSAWY, A. A.; ALI, A. E.-H.; ABDEL-MOTTALEB, M. Application of novel copolymerTiO₂ membranes for some textile dyes adsorptive removal from aqueous solution and photocatalytic decolorization. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, p. 547–552, 2008

FANGMEIER, M.; HOEHNE, L. Avaliação do carvão ativado e de sílica como adsorventes para amostras com corantes e com sódio. **Revista Destaques Acadêmicos**, v.4, n. 4, 2012.

FATIMA, M. et al. A review on biocatalytic decomposition of azo dyes and electrons recovery. **Journal of Molecular Liquids**, Amsterdam, v. 246, p. 275-281, 2017.

FARIA, C. H. **Estudo Físico-químico da fotodegradação de Corantes Alimentícios**. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Graduação em Química. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, 2017.

FERREIRA, T. F. **Adsorção do corante amarelo tartrazina utilizando carvão ativado e casca de arroz**. Trabalho de Diplomação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

FILHO, P. L. Aplicações Sustentáveis de Biomassa: Novas Perspectivas. **Revista da Unifebe**, p. 100-109, 2011.

GHONEIM, M.; EL-DESOKY, H.; ZIDAN, N. Electro-Fenton Oxidation of Sunset Yellow FCF azo-dye in Aqueous Solutions. **Desalination**, v.274, p. 22-30, 2011.

GUPTA, V.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal - a review. **Journal of Environmental Management**, 2009. v. 90, p. 2313–2342, 2009.

HASHEM, M. M. et al. Immunological studies on Amaranth, Sunset Yellow and Curcumin as food colouring agents in albino rats. **Food and Chemical Toxicology**, v. 48, n. 6, p. 1581- 1586, 2010.

KIMURA, Y. I.; JR, G. C. A.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, T. V. **Efeito do pH e do Tempo de Contato na Adsorção de Corantes Reativos por Microesferas de Quitosana**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 1999.

KOBYLEWSKI, S.; JACOBSON, M. F. Food dyes: A rainbow of risks. **Washington: Center for Science in the Public Interest**, p.68, 2010.

LEE, A. F.; BENNETT, J. A.; MANAYIL, J. C.; WILSON, K. Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 22, 7887-7916, 2014.

LI, Y. et al. Adsorption properties of aluminum magnesium mixed hydroxide for the model anionic dye reactive brilliant red k-2bp. **Journal of Hazardous Materials**, 2009. v. 164, p. 1098–1104, 2009.

LIDON, F.; SILVESTRE, M. M. *Industrias Alimentares. Aditivos e Tecnologia*. Portugal, 2007.

MAGDALENA, P. C. **Adsorção de Corante Reativo Remazol Vermelho RB de Solução Aquosa usando Zeólita de Cinzas de Carvão e Avaliação da Toxicidade Aguda com *Daphnia Similis***. Dissertação Mestrado – Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V. C.; AGARWAL, N. K. Removal of orange-g and methyl violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash kinetic study and equilibrium isotherm analyses. **Dyes and Pigments**, 2006. v. 69, p. 210–223, 2006.

MARMITT, S.; PIROTTA, V. L.; STÜLP, S. Aplicação de Fotólise Direta e UV/H₂O₂ a Efluente Sintético contendo Diferentes Corantes Alimentícios. **Revista Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 384-388, 2010.

MICHELLON, E.; SANTOS, L. A. A.; RODRIGUES, A. R. J. **Breve Descrição do Proálcool e Perspectivas Futuras para o Etanol Produzido no Brasil**. SOBER – Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural, Rio Branco, Acre, 2008.

ÖNAL, Y. et al. Adsorption kinetics of malachite green onto activated carbon prepared from Tunçbilek lignite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 128, n. 2–3, p. 150-157, 2006.

O'NEILL, A.; ARAÚJO, R.; CASAL, M.; GUEBITZ, G.; CAVACO-PAULO, A. Effect of the agitation on the adsorption and hydrolytic efficiency of cutinases on polyethylene terephthalate fibres. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 40, p. 1801–1805, 2007.

OSTROSKI, I.; BARICCATTI, R. A.; LINDINO, C. A. Estabilidade dos corantes Tartrazina e Amarelo Crepusculo. **Acta Science Technology**, v. 27, p. 101- 106 ,2005.

PINTO, P. Adenomas Hepáticos: do Genótipo à Clínica. **Arquivos de Medicina**, p. 69-67, 2012.

PRADO, A. M.; GODOY, T. H. Corantes Artificiais em Alimentos. **Alim. Nutr.** v. 14, n. 2, p. 237-250, 2003.

PRADO, A. M.; GODOY, T. H. Determinação de Corantes Artificiais por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) em Pó para Gelatina. **Revista Química Nova**, v. 27, n.1, p. 22-26, 2004.

PRADO, A. M.; GODOY, T. H. Teores de Corantes Artificiais em Alimentos Determinados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. **Revista Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 268-273, 2007.

ROVINA, K. et al. Methods for the analysis of Sunset Yellow FCF (E110) in food and beverage products-a review. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 85, p. 47-56, 2016.

SÁ, P. F. **Adsorção e Fotodegração de Corantes, Amarelo Crepúsculo e Azul Brilhante, para Tratamento de Efluentes de Indústrias Alimentícias.** Tese Doutorado – Programa Multiinstitucional de Doutorado em Química, Universidade Federal de Goiás, 2013.

SANJUÁN, R.; ANZALDO, J.; VARGAS, J.; TURRADO, J.; PATT, R. Morphological and Chemical Composition og Pith and Fibers from Mexican Sugarcane Bagasse. **Holz als Roh- un Werkstoff**, p. 447-450, 2001.

SANTOS, G. E.; ALSINA, S. L. O.; SILVA, H. L. F. Desempenho de Biomassas na Adsorção de Hidrocarbonetos Leves em Efluentes Aquosos. **Revista Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 327-331, 2007.

SANTOS, C. T.; SOUZA, S. R.; SILVA, M. M. L. V.; LIMA, R. M. L. Estudo da Cinética de Adsorção de Hidrocarbonetos Derivados do Petróleo utilizando Bagaço de Cana-de-Açúcar “in natura” e Reutilizada obtida através do Processo de Adsorção em Leito Fixo. **VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**, 2009.

SANTOS, L. M.; LIMA, J. O.; NASSAR, J. E.; CIUFFI, J. K.; CALEFI, S. P. Estudos das Condições de Estocagem do Bagaço de Cana-de-Açúcar por Análise Térmica. **Revista Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 507-511, 2011.

SANTOS, S. D. R. Gestão de Resíduos em uma Agroindústria Canavieira no Vale do São Francisco: O reaproveitamento do Bagaço da Cana de Açúcar. **IBEAS – Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais**, Goiânia, 2012.

SANTOS, J. A. **Tratamentos de Águas Contaminadas com Corantes Azoicos pela Aplicação de Processos Oxidativos Avançados Fotoquímicos, Eletroquímicos e Fotoeletroquímicos utilizando Radiação UVA e Solar**. Tese Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2018.

SATO, S. G.; CHARARIBERY, D.; MAIA, L. M.; CARVALHO, C. F.; NETO, N. A.; MARQUES, A. S. Tendência de Mercado para Corantes na Indústria de Alimentos. **Agricultura em São Paulo, SP**, v. 39, supl.1, p.1-50, 1992.

SILVA, M. M. L. V.; GOMES, C. W.; ALSINA, S. L. O. Utilização do Bagaço de Cana de Açúcar como Biomassa Adsorvente na Adsorção de Poluentes Orgânicos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.2, p.27-32, 2007.

SILVA, R. V.; VASQUEZ, C. E.; ANDRADE, F. E.; MANTOVANI D.; MAFRA I. L. Avaliação do Processo de Adsorção e Processo Oxidativo Fenton para a Remoção de Corante de Efluente de Indústria Têxtil. **Revista Tecnológica**, v.20, p.55-62, 2011.

SRINIVASAN, A.; VIRARAGHAVAN, T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. **Journal of Environmental Management**, 2010. v. 91, p. 1915–1929, 2010.

TOLEDO, B. I. et al. Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry. **Environmental Science Technology**, v. 39, p. 6246–6250, 9 jul. 2005.

TRAVIS, A. S. Anilines: historical background. In: RAPPOPORT, Z. (Ed.) **Chemistry of Anilines**, Chichester: John Wiley & Sons, Inc., p. 1-73, 2007.

TRIPATHI, M.; KHANNA, S. K.; DAS, M. Surveillance on use of synthetic colours in eatables vis a vis prevention of food adulteration act of india. **Food Control**, v. 18, p. 211–219, 2007.

UNESCO, The United Nations World Water Development Report, 4, v. 1: Managing Water Report under Uncertainty and Risk, 2017.

VARGAS, A. M. M. et al. Kinetic and equilibrium studies: Adsorption of food dyes Acid Yellow 6, Acid Yellow 23, and Acid Red 18 on activated carbon from flamboyant pods. **Chemical Engineering Journal**, v. 181–182, n. 0, p. 243-250, 2012.

YE, X. et al. Fabrication of β -cyclodextrin-coated poly (diallyldimethylammonium chloride)- functionalized graphene composite film modified glassy carbon-rotating disk electrode and its application for simultaneous electrochemical determination colorants of sunset yellow and tartrazine. **Analytica Chimica Acta**, v. 779, p. 22-34, 2013.

8. ANEXO 1

8.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO

