



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Avaliação da Moringa oleífera Lam na remoção do corante remazol ultra amarelo RGBN.



Katiusca Lima Cézar

João Pessoa – PB – Brasil
setembro/2020



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Avaliação da *Moringa oleífera* Lam na remoção do corante remazol ultra amarelo RGBN.

Katiusca Lima Cézar*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração Química Analítica.

**Orientador: Prof.^a Dra. Liliana de Fátima Bezerra Lira de Pontes
Co-orientador: Prof.^a Dra. Cláudia de Oliveira Cunha**

***Bolsista (CAPES)**

**João Pessoa – PB – Brasil
setembro/2020**

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

C425a Cézar, Kátiusca Lima.

Avaliação da Moringa oleífera Lam na remoção do corante remazol ultra amarelo RGBN / Kátiusca Lima Cézar. -

João Pessoa, 2020.

79 f.

Orientação: Lílilana de Fátima Bezerra Lira de Pontes.

Coorientação: Cláudia de Oliveira Cunha.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN.

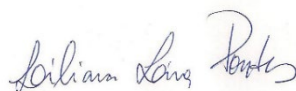
1. Química. 2. Moringa oleífera Lam. 3. planejamento fatorial. 4. toxicidade. I. Pontes, Lílilana de Fátima Bezerra Lira de. II. Cunha, Cláudia de Oliveira. III. Título.

UFPB/BC

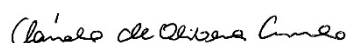
CDU 54(043)

Avaliação da *Moringa oleífera* Lam na remoção do corante remazol ultra amarelo RGBN.

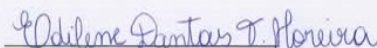
Dissertação de Mestrado apresentada pela aluna Katiusca Lima Cézar e aprovada pela banca examinadora em 17 de setembro de 2020.



Prof.^a Dra. Liliana de Fátima Bezerra Lira de Pontes
Departamento de Química da UFPB
Orientador/Presidente



Prof.^a Dra. Cláudia de Oliveira Cunha
Departamento de Química da UFPB
Co-orientador



Prof.^a Dra. Edilene Dantas Teles Moreira
Departamento de Química e Física da UFPB – Campus II
Examinadora



Profa. Dra. Marta Maria da Conceição
Centro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional – CTDR
Examinadora

Aos meus pais, que me incentivaram para continuar e nunca desistir dos
meus sonhos.
Ao meu irmão, que me ensinou a acreditar em mim e nunca desistir da vida
acadêmica.

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, fonte de toda a sabedoria e vida. A Jesus, mestre de luz e inspiração de todas as horas, a mãe santíssima e a doutrina espírita que me sustentou nas horas mais difíceis.

As minhas orientadoras, Professora Doutora Liliana de Fátima e Professora Doutora Cláudia Cunha que com todo o carinho e dedicação fizeram aprender, nesta etapa tão importante de minha carreira, quais seriam os caminhos certos a trilhar, principalmente no caminho acadêmico.

Aos meus amigos de todas as horas, Adeilda, Josy e seu esposo Rafael, Edvaldo, Levi, Socorro, Flaviana, Jaqueline, Ana Rosa, Railson, Cassio, Denise e todos os alunos de mestrado e doutorado dos laboratórios de Química.

E não poderia esquecer de todo apoio da Professora Doutora Ilda, dos meus colegas do LEQA, Mary, Isla e Kelvin e os estagiários, Herbet, Jaqueline e Lavinia.

A coordenação do curso de pós-graduação, em especial ao Professor Júlio Santos Rebouças e ao amigo Marcos Pequeno por toda presteza e atenção.

A todos os professores da pós-graduação, em especial ao Professor Doutor Luciano Farias, Professor Doutor Mário Ugolino, Professor Doutor Edvan Cirilo, Professor Doutor Márcio José, Professora Doutora Katia Bichinho e Professor Doutor Wallace Duarte que contribuíram de forma significativa para o meu conhecimento científico.

Aos técnicos de laboratórios, em especial a Ted, Sousa e Wellington, que sempre me disponibilizaram auxílio.

A CAPES, pela contribuição e apoio para a formação deste trabalho.

Aos funcionários da biblioteca, aos funcionários de serviços gerais, aos guardas, enfim a todos que de forma direta e indireta contribuíram para que esse trabalho tenha sido realizado.

Gratidão a todos.

RESUMO

Os corantes sintéticos são um dos produtos mais consumidos no setor têxtil gerando efluentes tóxicos, com resíduos químicos de diversas composições. Os processos de tratamentos biológicos convencionais demonstram pouca eficácia na remoção destes compostos químicos. A *Moringa oleífera Lam* é uma planta nativa da Índia que se adaptou bem ao clima quente e seco, tem sido estudada por apresentar potencial capacidade de substituir os coagulantes comerciais nos tratamentos de efluentes. Este trabalho propõe uma alternativa de baixo custo no tratamento de corantes que se mantem persistentes em efluentes têxteis após tratamentos convencionais. O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência deste bioadsorvente (*Moringa oleífera Lam*) na remoção do corante remazol ultra amarelo RGBN e monitorar a toxicidade das soluções de concentração residual após o experimento. Para esse propósito, a superfície do adsorvente foi caracterizada antes e após a interação com o corante. O espectro de Infravermelho apresentou picos característicos de grupos específicos do adsorvente como em 1748 (cm⁻¹) correspondente ao -COOH de ácidos carboxílicos e grupo carbonila da hemicelulose. Um planejamento fatorial 2³ com ponto central foi realizado para avaliar as condições experimentais ótimas. Os fatores estudados foram agitação, massa e granulometria. Estudos cinéticos e modelos de isotermas foram utilizados para determinar a capacidade de adsorção. Além disso, estudos de toxicidade, com sementes de alface (*Lactuca sativa*), e a DQO foram realizados. Os resultados do planejamento mostraram que a agitação em nível superior (450 rpm), junto com a granulometria em nível inferior (250 µm) proporcionaram maior remoção do corante remazol ultra amarelo RGBN. A isoterma Langmuir e o método de pseudo-segunda ordem mostraram os melhores ajustes considerando os valores R² (0,9978) e (0,9966) respectivamente. Os índices de inibição das raízes foram significativos, demonstrando ausência de toxicidade nos ensaios. A análise de DQO indicou que a utilização de uma pequena quantidade de *Moringa oleífera Lam* é eficiente no processo de remoção, não alterando o nível de oxigenação nos efluentes tratados. Os resultados obtidos nos experimentos envolvendo a adsorção do corante mostrou eficiência acima de 80% do bioadsorvente *Moringa oleífera Lam* in natura.

Palavras-chave: *Moringa oleífera Lam*, planejamento fatorial e toxicidade.

ABSTRACT

Synthetic dyes are one of the most consumed products in the textile sector, generating toxic effluents, with chemical residues of different compositions. Conventional biological treatment processes demonstrate little effectiveness in removing these chemical compounds. The *Moringa oleifera* Lam is a plant native from India that has adapted well to the hot and dry climate, it has been studied for presenting potential capacity to replace the commercial coagulants in the effluent treatments. This work proposes a low cost alternative in the treatment of dyes that remain persistent in textile effluents after conventional treatments. The objective of this work was to evaluate the efficiency of this bioadsorber (*Moringa oleifera* Lam) in the removal of the remazol ultra yellow RGBN dye and to monitor the toxicity of the residual concentration solutions after the experiment. For this purpose, the surface of the adsorbent was characterized before and after the interaction with the dye. The Infrared spectrum showed peaks characteristic of specific groups of the adsorbent as in $1748\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ corresponding to the -COOH of carboxylic acids and carbonyl group of hemicellulose. A factorial design 2^3 with a central point was performed to evaluate the optimal experimental conditions. The factors studied were agitation, mass and granulometry. Kinetic studies and isotherm models were used to determine the adsorption capacity. In addition, toxicity studies with lettuce seeds (*Lactuca sativa*) and DQO were carried out. The planning results showed that agitation at the upper level (450 rpm), together with the granulometry at the lower level (250 μm) provided greater removal of the remazol ultra yellow RGBN dye. The Langmuir o isotherm and the pseudo-second order method showed the best adjustments considering the values R^2 (0.9978) and (0.9966) respectively. Root inhibition rates were significant, demonstrating no toxicity in the tests. The DQO analysis indicated that the use of a small amount of *Moringa oleifera* Lam is efficient in the removal process, without changing the oxygenation level in the treated effluents. The results obtained in the experiments involving the adsorption of the dye showed efficiency above 80% of the bioadsorber *Moringa oleifera* Lam in natura.

Keywords: *Moringa oleifera* Lam, factorial design and toxicity.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIT	Associação brasileira da indústria têxtil e de confecção
ANOVA	Análise de variância
α	Taxa de adsorção inicial
B	Constante relativa de calor de adsorção
β	Constante de dessorção
C_e	Concentração da solução em equilíbrio
C_o	Concentração inicial
CONAMA	Conselho nacional do meio ambiente
CRA	Comprimento da radícula na amostra
CRC	Comprimento da radícula no controle negativo
DQO	Demanda química de oxigênio
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
ICR	Índice de crescimento radicular
K_f	Constante de capacidade de adsorção.
K_L	Constante de interação adsorbato/adsorvente
K_t	Constante de ligação de equilíbrio isotérmico de Temkin
K_1	Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem
K_2	Constante de velocidade de pseudo-segunda ordem
pH _{PCZ}	Ponto de pH da carga zero ou neutra
POA	Processos avançados de oxidação
q_e	Quantidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio
q_m	Quantidade máxima de corante adsorvido
q_t	Quantidade máxima em equilíbrio do corante no tempo

R^2	Coeficiente de determinação
SGA	Número de sementes germinadas na amostra
SGC	Número de sementes germinadas no controle negativo
t	Tempo
V	Volume
VPA	Volume da solução ferrosa gasto na titulação da prova na amostra
VPB	Volume da solução ferrosa gasto na titulação da prova em branco
VP	Volume da solução ferrosa gasto na titulação da prova padrão
W	Massa
λ	Comprimento de onda

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Fluxograma dos tipos de tecido.....	6
Figura 2	Corante remazol ultra amarelo ouro RNL.....	8
Figura 3	Fluxograma do processamento têxtil.....	10
Figura 4	Processos de tinturaria e estamparia com a utilização de corantes...	11
Figura 5	Sementes com cascas do adsorvente <i>Moringa oleífera Lam</i>	19
Figura 6	Procedimentos para os ensaios de adsorção.....	32
Figura 7	Processos de filtração da adsorção do corante com <i>Moringa oleífera Lam</i>	34
Figura 8	Bloco de aquecimento com frascos de DQO dos ensaios de adsorção.....	36
Figura 9	Metodologia para os ensaios de fitotoxicidade nos filtrados das soluções após tratamento.....	38
Figura 10	Remoção do corante remazol ultra amarelo RGBN (100 mg L ⁻¹) através da adsorção com <i>Moringa oleífera Lam</i> realizada no espectrofotômetro UV-Visível T=298K.....	41
Figura 11	Gráfico de Pareto em função da estatística do planejamento fatorial 2 ³ com ponto central.....	43
Figura 12	Gráfico dos valores observados vs. preditos.....	44
Figura 13	Espectros de radiação infravermelho do corante adsorvido na <i>Moringa oleífera Lam</i> e apenas <i>Moringa oleífera Lam</i>	45
Figura 14	pH _{PCZ} da <i>Moringa oleífera Lam</i>	46
Figura 15	Isotermas de adsorção do corante remazol ultra amarelo RGBN em <i>Moringa oleífera Lam</i> (T=298 K), (C _o = 80-200 mg L ⁻¹ , tamanho da partícula 250 µm, m=0,08 g, T=298 K e pH 4,4).....	51
Figura 16	Estudo cinético de adsorção do corante remazol ultra amarelo RGBN em <i>Moringa oleífera Lam</i> (T=298 K), (C _o = 80-200 mg.L ⁻¹ , tamanho	51

da partícula 250 μm , $m=0,08$ g, $T=298$ K e pH 4,4).....

	Teste de germinação do controle positivo ao lado esquerdo, corante	
Figura 17	em uma solução de 100 mg L^{-1} , e controle negativo, água destilada	
	ao lado direito.....	54
Figura 18	Inibição do crescimento relativo de radícula.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Classificação quanto ao método de fixação.....	7
Tabela 2	Vantagens e desvantagens apresentados na utilização nos métodos de remoção ou degradação de corantes.....	15
Tabela 3	Tipos de mecanismos de adsorção e suas propriedades.....	17
Tabela 4	Composição química da semente da <i>Moringa oleífera Lam</i>	19
Tabela 5	Valores dos fatores de R_L correspondente ao processo de adsorção..	24
Tabela 6	Níveis e fatores usados no planejamento fatorial 2^3 com ponto central para a avaliação da <i>Moringa oleífera Lam</i> , $T=298\text{ K}$ e $\text{pH } 4,4$	33
Tabela 7	Matriz utilizada no planejamento fatorial 2^3 com ponto central para a avaliação da <i>Moringa oleífera Lam</i> , $T=298\text{ K}$ e $\text{pH } 4,4$	33
Tabela 8	Planejamento fatorial com três pontos centrais referentes aos q_e dos ensaios.....	40
Tabela 9	Tabela ANOVA dos ensaios do planejamento fatorial 2^3 com ponto central para os valores de q_e	42
Tabela 10	Planejamento fatorial com três pontos centrais referentes aos resultados do estudo de toxicidade e do experimento da Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	44
Tabela 11	Resultado dos modelos de equilíbrios isotérmicos ($C_o = 80\text{-}200\text{ mg L}^{-1}$, tamanho da partícula $250\text{ }\mu\text{m}$, $m=0,08$, $T=298\text{ K}$ e $\text{pH } 4,4$).....	49
Tabela 12	Resultado dos modelos de equilíbrios cinéticos ($C_o = 100\text{ mg L}^{-1}$, tamanho da partícula $250\text{ }\mu\text{m}$, $m=0,08$ e $\text{pH } 4,4$).....	52
Tabela 13	Planejamento fatorial com três pontos centrais referentes ao resultado do estudo do experimento da Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	53

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	01
2	OBJETIVOS.....	04
2.1	OBJETIVO GERAL.....	04
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	04
3	FUNDAMENTAÇÃO TEORICA.....	05
3.1	CORANTES.....	05
3.2	INDUSTRIA TÊXTIL.....	09
3.2.1	Efluente têxtil.....	12
3.4	ADSORÇÃO.....	16
3.5	MORINGA OLEÍFERA LAM.....	18
3.6	PLANEJAMENTO FATORIAL.....	21
3.7	EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.....	22
3.7.1	Isotermas de adsorção.....	22
3.7.1.1	Isoterma de Langmuir.....	23
3.7.1.2	Isoterma de Freundlich.....	24
3.7.1.3	Isoterma de Temkin.....	25
3.7.2	Modelos cinéticos.....	25
3.7.2.1	Pseudo-primeira ordem.....	26
3.7.2.2	Pseudo-segunda ordem.....	26
3.7.2.3	Modelo de Elovich.....	27
3.8	DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO.....	28
3.9	TOXICOLOGIA.....	29
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	31

4.1	COLETA E PREPARO DO BIOADSORVENTE.....	31
4.2	REAGENTES E SOLUÇÕES.....	31
4.3	PREPARO DO ADSORBATO.....	31
4.4	ENSAIOS DE ADSORÇÃO E PALNEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	32
4.5	CARACTERIZAÇÃO DA MORINGA OLEIFERA LAM.....	34
4.5.1	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	34
4.5.2	Ponto de pH de carga neutra ou carga zero (pH_{Pcz}).....	35
4.6	ESTUDOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.....	35
4.7	DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO).....	36
4.8	TOXICIDADE.....	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
5.1	PLANEJAMENTO FATORIAL.....	40
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE.....	45
5.2.1	Caracterização do FTIR.....	45
5.2.2	Caracterização do ponto de carga zero.....	46
5.3	ESTUDO DE EQUILÍBRIO.....	48
5.3.1	Isotermas de adsorção.....	48
5.3.2	Estudo cinético.....	51
5.4	ENSAIOS DE DQO.....	52
5.5	TOXICIDADE DAS AMOSTRAS.....	53
6	CONCLUSÃO.....	56
7	PERSPECTIVAS.....	57
	REFERÊNCIAS.....	58

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, o motivo de grande preocupação com os corpos hídricos são as águas residuais provindas de indústrias têxteis. Os altos consumos de água para a produção de materiais têxteis geram, conseqüentemente, um elevado volume de águas residuais. O tratamento indevido dessas águas acarreta grandes agentes contaminantes de corpos aquáticos.

Com suas importantes propriedades químicas, os corantes sintéticos são insumos indispensáveis para os diversos setores industriais, tais como: couro, papel e têxtil. Cerca de 100 000 toneladas destes corantes são consumidos anualmente (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018) e as indústrias têxteis estão em primeiro lugar, mundialmente, no que se refere ao consumo destes corantes, na qual influenciam nas condições econômicas e sociais de muitos países.

A classificação dos corantes é estabelecida de acordo com sua estrutura e fixação ao substrato, quanto à fixação podem ser identificados em vários grupos diferentes, como ácido, básico, corantes dispersos e diretos. Já em relação à sua estrutura química, muitos compostos são incluídos como: índico, ftalocianina, antraquinona e corantes azos (GÜRSES A. et al, 2016).

Estimativas apontam que cerca de 2% dos corantes produzidos são despejados nos corpos aquáticos por meio de efluentes (DUMAN; TUNÇ; GÜRKAN POLAT, 2015). Além disso, esses efluentes contêm uma ampla variedade de contaminantes, sejam estes de baixo ou alto risco para a vida aquática ou para quem dela sobrevive (BELTRÁN-HEREDITA et al., 2009). A presença destes contaminantes em corpos de água dificulta a penetração de luz solar cuja finalidade está direcionada na atividade fotossintética (NASCIMENTO et al., 2014).

Muitos corantes são resistentes à biodegradação, devido apresentarem uma estrutura molecular aromática complexa, que dificulta o processo de tratamento em efluentes têxteis (MOUNI et al., 2018). O corante reativo azo (remazol amarelo RGBN) utilizado na pesquisa está inserido nessa classificação dos não biodegradáveis, ou seja, resistentes as condições ambientais. Desta forma, apresenta-se como composto de difícil remoção através de tratamentos convencionais.

Alguns dos compostos químicos presentes nestes corantes possuem um grande impacto toxicológico. A avaliação dos agentes tóxicos nos efluentes de indústrias tem sido realizada usando sementes de diversos tipos de plantas terrestres, como por exemplo, a *Lactuca sativa* que vem ganhando destaque pela sua simplicidade em análise de fitotoxicidade (LYU et al., 2018).

Uma combinação de vários métodos nos tratamentos físicos de efluentes têxteis tem sido utilizado e reportado na literatura, entre os quais estão a coagulação, floculação, eletro-floculação, filtração por membrana, eletroquímica, troca iônica, precipitação, radiação até ozonização (MOUNI et al., 2018). Todavia, esses tratamentos apresentam elevado custo para alcançar uma boa eficiência. Por conta disso, tratamentos alternativos têm sido estudados para contornar esse inconveniente.

A *Moringa oleífera Lam* tem sido utilizada como uma alternativa do ponto de vista da utilização de um coagulante natural. Pertencente à família Moringaceae é também conhecida como rábano ou árvore de baqueta, podendo ser encontrada em toda a Índia, Ásia, algumas partes da África e América (LUZ et al., 2013). Há pesquisas demonstrando que a proteína catiônica encontrada na *Moringa oleífera Lam* é o principal componente responsável pelo processo de coagulação (SANCHEZ-MARTÍN; GHEBREMICHAEL; BELTRÁN-HEREDITA, 2010). A planta *Moringa oleífera Lam* se adaptou muito bem ao solo semiárido Paraibano, o que gerou um aumento no seu cultivo nessa área. O surgimento de frutos ocorre a partir dos 6 meses depois do plantio e cada fruto possui cerca de 10 a 20 sementes (DA SILVA, 2018).

A *Moringa oleífera Lam* vem sendo considerada um coagulante orgânico na substituição do sulfato de alumínio, coagulante comercial (AMAGLOH; BENANG, 2009; DELEGN; SAHILE; HUSEN, 2018). Sabe-se que o sulfato de alumínio como coagulante gera uma grande produção de lodo não biodegradável (DA SILVA, 2018), tornando a utilização da *Moringa oleífera Lam*, uma forma alternativa para o tratamento de efluentes.

Muitos trabalhos na literatura vêm relatando o uso da *Moringa oleífera Lam* na forma de extratos para a adsorção de corantes como o vermelho ácido 88 (BELTRÁN-HEREDITA et al., 2012) e o corante reativo vermelho 120 (ÇELEKLI; AL-NUAIMI; BOZKURT, 2019). Todavia, para a utilização da *Moringa oleífera Lam* nessas condições se faz a purificação do extrato através do etanol e para a remoção do último

corante, a utilização da água destilada no extrato para melhor obtenção de resultados, aumentando assim o número de etapas de preparação.

Diante do exposto, esse corante (remazol ultra amarelo RGBN) se enquadra como um composto persistente e que está presente em muitos efluentes têxteis. Sendo assim, se faz necessário o desenvolvimento de estratégias que viabilizem a remoção deste corante. Até o momento, não há relato na literatura da utilização da moringa in natura para a remoção de corantes, sem a necessidade de ajuste de pH ou alteração na superfície das sementes.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a capacidade de adsorção do material bioadsorvente, *Moringa Oleífera Lam*, in natura, na remoção do corante têxtil remazol ultra amarelo RGBN.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Caracterizar o adsorvente na forma de apresentação pura e após adsorção do corante;
- ✓ Determinar o ponto de carga zero do adsorvente (pHpzc)
- ✓ Utilizar um planejamento fatorial para determinar a influência das variáveis agitação, granulometria e massa da *Moringa oleífera Lam* no processo de adsorção do corante na *Moringa oleífera Lam* in natura;
- ✓ Utilizar modelos cinéticos, isotérmicos de equilíbrio para determinar a capacidade de adsorção da *Moringa oleífera Lam*;
- ✓ Determinar os níveis de DQO e toxicidade, esta última, empregando semente de *Lactuca sativa* (alface).

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 CORANTES

As cores deslumbram os nossos sentidos visuais há muitos séculos. O homem aprendeu a fazer uso dos corantes naturais, extraídos das cascas, raízes e folhas de plantas, antes mesmo do surgimento das antigas civilizações. Isto pode ser comprovado através de pinturas pré-históricas descobertas em cavernas (FUNARI; NOELLI, 2002).

Segundo Zaroni e Yamanaka (2016) o tingimento, com corantes naturais, em utensílios e tecidos confeccionados pelo homem, data desde 2000 a. C pelos fenícios. Porém, há relatos que estes processos são oriundos da China e da Índia. A necessidade de reproduzir e comercializar os corantes naturais nascem com a busca e a pouca demanda deste composto no processo de tingimento. Muitos químicos contribuíram para o aprimoramento destes processos, mas não tiveram seus méritos divulgados. Como exemplo, podemos citar P. Woulfe em 1771 que manipulou índigo extraído da planta (*Indigofera tinctoria*) com ácido nítrico e obteve o ácido pícrico, sendo este utilizado no tingimento do amarelo na seda.

Em 1856, o químico inglês William Henry Perkin investigava a síntese de anilina, e tentando obter a reprodução desta por meio da oxidação empregando bases de alcatrão do carvão, não obteve êxito. No entanto, descobriu que ao adicionar metanol a esta reação, obtinha uma solução de cor púrpura intensa que ao tingir a seda proporcionava ao tecido uma cor resistente tanto a lavagem quanto a exposição à luz solar. No ano seguinte, o composto encontrado foi patenteado e produzido com o nome referente à sua cor, malva, e assim o primeiro corante sintético foi criado. A descoberta de Perkin incentivou a criação de outros corantes e pigmentos sintéticos. (ZANONI; YAMANACA, 2016). Os primeiros cromógenos de corantes foram produzidos industrialmente junto com o surgimento de fibras sintéticas (nylon e poliéster).

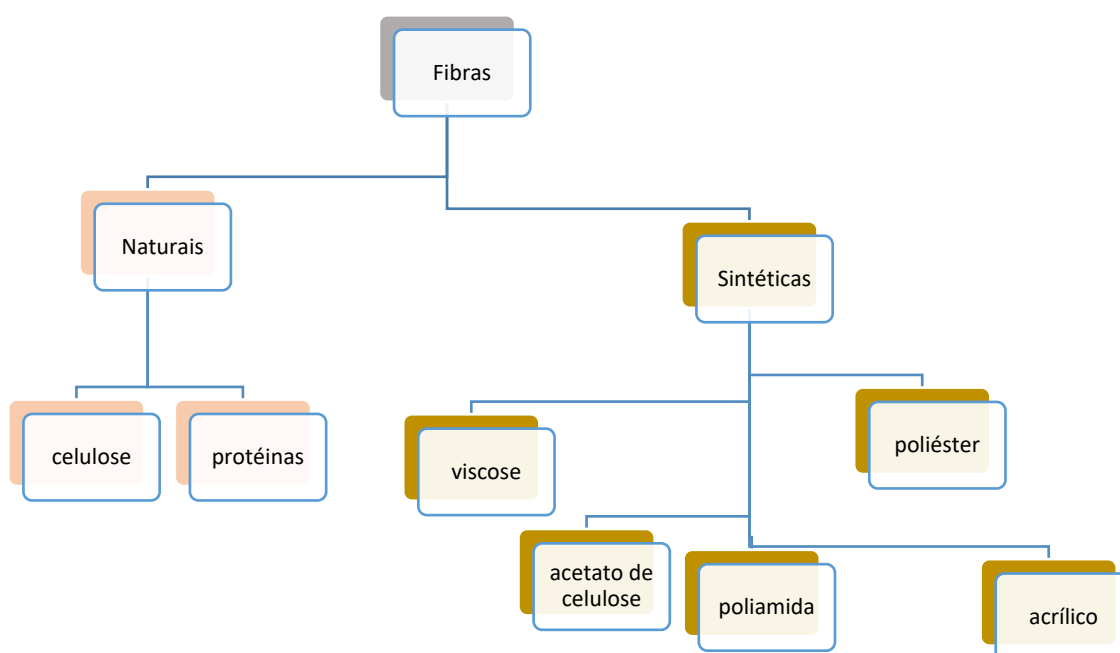
O tingimento nas fibras de algodão ganhou um corante mais apropriado, o corante reativo. Apesar de ter seu lançamento comercial somente em 1956, dois anos

após a sua descoberta até hoje pesquisas e avanços tecnológicos são realizados voltados ao estudo desse tipo de corante (HUNGER, 2003).

No início do ano de 1970, a crise do petróleo cria um impacto econômico na fabricação têxtil com elevação de preços na sua matéria-prima, gerando a necessidade de melhoria na eficiência dos processos de fabricação e a substituição dos corantes fracos, antraquinona, por corantes mais fortes, como azo (heterocíclico) e benzodifuranona (HUNGER, 2003), sendo este primeiro o mais comercializado atualmente.

De acordo com Guaratini e Zanoni (2000) os corantes podem ser classificados em duas categorias, um referente à estrutura química e a outra ao método de fixação ao tecido, sendo o tecido dividido em dois grandes grupos, os naturais e os sintéticos, mostrados resumidamente na Figura 1.

Figura 1 - Fluxograma dos tipos de tecido.



Fonte: Elaboração própria.

As fibras naturais mais usadas são as celulosas, cadeias poliméricas lineares de glucose, já as fibras derivadas das proteínas são constituídas por polímeros complexos compostos de distintos aminoácidos (lã, seda, algodão e linho). As fibras

sintéticas de viscose são obtidas da madeira em forma de xantato de celulose e, a fibra sintética de acetato de celulose possui estrutura de triacetato de celulose também adquirida da madeira. A fibra poliamida encontra-se na estrutura condensada do ácido adípico e hexametileno diamina, e a fibra poliéster na forma de polímero do ácido tereftálico e etilenoglicol. Por seguinte, a fibra sintética acrílica apresenta em sua estrutura uma polimerização da acrinonitrila (GUARATINI; ZANONI, 2000).

O método de fixação ao substrato (fibra) associado aos cromóforos referentes a estruturas dos corantes pode ser descrito na Tabela 1.

Tabela 1 – Classificação quanto ao método de fixação.

Classe	Substratos	Cromóforos	Método de fixação
Reativos	Fibras proteicas e poliamida	Azo, antraquinona e ftalocianina	A reação química ocorre através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose.
Diretos	Fibra proteica, viscose e poliamida	Azo, diazo, ftalocianina e metalizados	São compostos solúveis em água capazes de tingir as fibras celulósicas através de interações de Van der Waals.
Azoicos	Fibra proteica, viscose, acetato de celulose e poliéster	Azo	Por serem insolúveis em água, a fibra é impregnada por um composto solúvel em água, naftol, com alta afinidade por celulose.
Dispersos	Fibras sintéticas	Azo, antraquinona e nitro	O corante sofre hidrólise a forma insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa sobre o acetato de celulose.
Ácidos ou aniônicos	Poliamida, fibra proteica e acrílico modificado.	Azo, antraquinona, nitro e nitroso	O corante previamente neutralizado se liga a fibra por uma troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras proteicas.
À cuba	Fibra natural e viscose	Estruturas macromoleculares	Insolúveis em água são reduzidos com ditionito, em solução alcalina tornando-se forma leuco, depois oxidado pelo ar, retorna forma original do corante sobre a fibra.
Pré-metalizados	Fibra natural e couro	Azo e antraquinona com pontes de polissulfeto	Com pouca afinidade com a fibra, necessita para este propósito de um mordete (ex. derivados de cromo).
Branqueadores ópticos	Aplicado a todas as fibras	Estilbenzenos, coumarina e naftalamidas	São aplicados na forma de suspensão ou dispersão.

Fonte: Guaratini, Zanoni (2000); Zanoni, Yamanaka (2016).

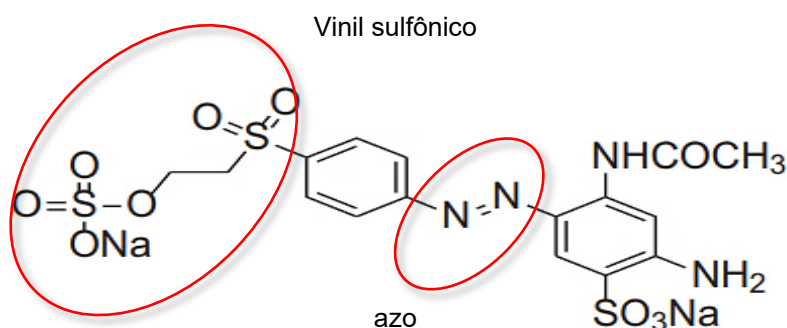
O grupo cromóforo faz transições eletrônicas de um sistema conjugado de duplas ligações (-N=N-), possibilitando a identificação do corante na banda de absorção na região ultravioleta e visível do espectro. Além disso, consta na literatura outras duas partes importantes dos corantes os auxocromos e os antiauxocromos, grupos capazes de doar e receber elétrons que corroboram na diversificação da cor inerente ao corante (ZANONI; YAMANAKA, 2016).

Segundo Hunger (2003) e Zanoni; Yamanaka (2016) a maneira mais adequada para classificar os corantes é pela sua estrutura química, devido estes apresentarem grupos estruturais semelhantes, um exemplo destes é o corante azo.

Corantes azos: considerada a classe mais produzida no mercado, com mais de 65% de comercialização, devido a sua produção que se baseia na síntese de via diatomização, a qual possibilita a este composto uma ampla faixa espectral de cores. Além disso, são substâncias químicas cujo grupo cromóforo está ligado a um carbono com hibridização sp^2 . O composto possui radicais, ligados em ambos os lados do grupo cromóforo, dispostos a doar e receber elétrons, como exemplo, o anel benzênico ou naftaleno sendo estes considerados os principais ligantes. A estrutura pode conter mais de um grupamento azo (-N=N-) que podem ser denominados de monoazo, diazo, triazo etc.

De acordo com a estrutura química, o corante em estudo apresenta-se como azo, na literatura a estrutura do corante azo possui a seguinte forma (Figura 2).

Figura 2 - Corante remazol amarelo ouro RNL.



Fonte: De Avarenga et al. (2015).

Pode-se observar a presença de do grupo azo (- N=N-) responsável pela cor do corante, ligados por dois radicais aromáticos. O grupo vinil sulfônico, o sulfônico (-SO₃Na) presentes são responsáveis pela reatividade de fixação do corante a fibra (BELTRAME, 2006).

Atualmente, mais de 100.000 corantes comerciais são conhecidos, tendo uma produção de mais de 7×10^5 toneladas por ano. Sendo que as indústrias têxteis consomem dois terços (10.000 toneladas / ano), destes corantes fabricados (RAVAL; SHAH; SHAH, 2016).

3.2 INDÚSTRIA TÊXTIL

A história do Brasil com a produção de corantes surge desde os primórdios de seu descobrimento. O próprio nome do país é proveniente da madeira *Paubrasilia echinata* fonte natural do corante avermelhado. Outra fonte de destaque, neste período, é o corante índigo (*Indigofera tinctoria*). Já a produção de corantes sintéticos foi incorporada no término da Primeira Guerra Mundial (GUARATINI; ZANONI, 2000).

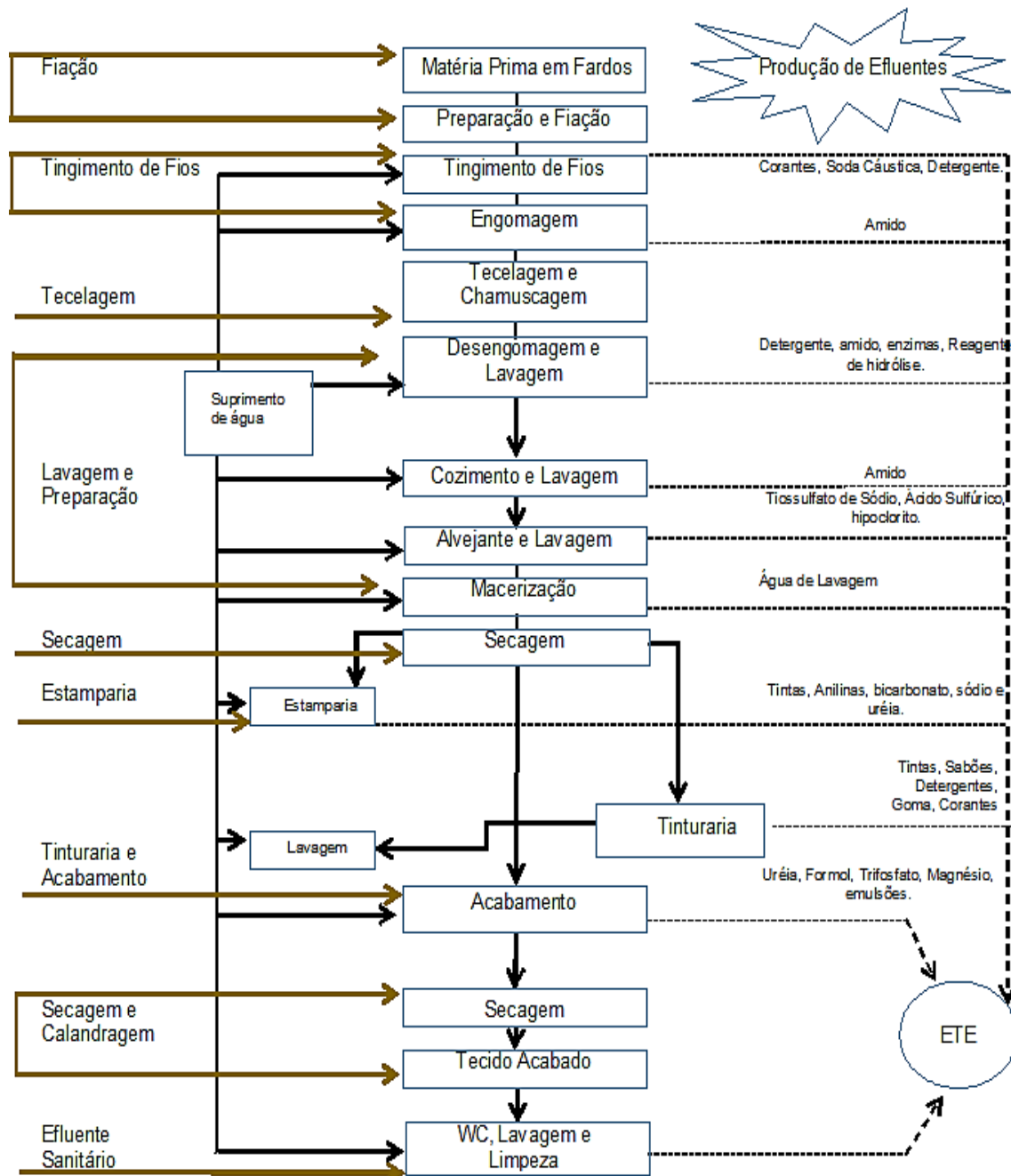
De acordo com ABIT (2017), o Brasil possui o quinto lugar entre as maiores indústrias têxteis no mundo e a Paraíba contrata cerca de 10 mil pessoas no setor têxtil, classificando-se como a segunda maior entre os estados do Nordeste (CINEP, 2019). Contudo, para se adquirir esse alto valor econômico para o país, há a necessidade de um elevado consumo de matéria prima, além, do consumo de água, fator essencial, para a produção de qualquer setor industrial e que vem sendo um dos mais agredidos pelo fator econômico.

O processamento no setor têxtil constitui-se basicamente em três etapas: fiação, tecelagem e beneficiamento. A divisão e suas etapas de processos e as substâncias químicas descartadas nos efluentes de cada setor de produção podem ser vistas e descritas em um fluxograma na Figura 3 (MEDEIROS, 2011).

O processo de fiação, na qual a fibra através de processos mecânicos transforma-se em fio, bem como a etapa de tecelagem não requer a utilização de água no seu processamento, ou seja, não há geração de efluentes líquidos, pois os

andamentos destes processos acontecem a seco. No entanto, as etapas de tingimento, desengomagem e estamparia utilizam um elevado volume de água, gerando assim uma quantidade significativa de efluentes (BRAILE; CAVALCANTE, 1993).

Figura 3 - Fluxograma do processamento têxtil.



Fonte: Medeiros (2011).

As principais etapas e suas funções no setor têxtil, em que gera efluentes contaminantes são:

Tingimento: é a etapa de adicionar cor às fibras (Figura 4), de acordo com o processo de tingimento, vários produtos químicos, além do corante, como metais, sais, surfactantes, auxiliares de processamento orgânico, sulfeto e formaldeído, devem ser inseridos para melhorar a adsorção do corante nas fibras (DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007).

Estamparia: processo em que ocorre a aplicação de desenhos coloridos (estampas) ao tecido, Figura 4, cujo processo deve-se por meio de cilindros (MEDEIROS, 2011).

Figura 4 - Processos de Tinturaria e Estamparia com a utilização de corantes.



Fonte: DEPOSITPHOTOS; ENMODA, 2019.

Engomagem: processo capaz de aumentar a resistência dos fios, esses passam por uma solução de goma a quente para formar urdumes, fios esticados longitudinalmente (ANDRADE, 2003).

Desengomagem: processo inverso a engomagem consiste na remoção da goma dos urdumes. Nesta etapa, utilizam-se substâncias químicas que torne a goma dissolvível em água (MEDEIROS, 2011).

Alvejamento: processo realizado em meio de clorito de sódio, peróxido de hidrogênio, hipoclorito de sódio utilizado para remover a cor natural da fibra (MEDEIROS, 2011).

Marcerização: é a fase química contínua utilizada para aumentar a eficiência do corante, brilho e aparência das fibras (DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007).

Acabamento: última etapa a gerar efluente, ocorre sobre a fibra alvejada (SILVA, 2011).

Após todas as etapas do processo de produção de um tecido ocorre a geração de resíduos aquosos com alta carga de corantes orgânicos de diferentes tipos, principalmente na coloração, com alta turbidez, demanda química e sólidos em suspensão sendo estes denominados de efluentes têxteis (DOTTO et al., 2019).

3.2.1 Efluente têxtil

O Brasil ocupa o quinto lugar mundial na produção de algodão e o segundo em exportação (EMBRAPA, 2019). Já na indústria têxtil, o algodão ocupa o primeiro lugar na produção, pois, a sua fibra se adere perfeitamente ao corante reativo durante o processo de tingimento, necessitando para cada kg de algodão e 40 g de corantes reativos, de 70 a 150 L de água. Sabe-se que aproximadamente 80.000 toneladas destes corantes reativos são produzidas e consumidas por ano, e somente 80 a 70 % são fixados ao tecido e o restante lançado em efluentes tornando-os coloridos e tóxicos (ALLÈGRE, et al., 2006; MOUNI, et al., 2018).

Os efluentes têxteis contaminados com corantes podem impedir a luz solar de penetrar na água, diminuindo a fotossíntese de plantas aquáticas, e com isso prejudicar a solubilidade de oxigênio nestes leitos aquáticos (LALNUNHHLIMI; VEENAGAYATHRI, 2016).

As indústrias têxteis necessitam, devido a sua geração de efluentes poluentes, de tratamentos específicos. Há na literatura um número considerável de métodos específicos para cada efluente industrial produzido, porém sendo os efluentes têxteis constituídos de vários tipos de compostos químicos, pode haver a necessidade de uma combinação de dois ou mais métodos para que seja alcançado o nível de exigência no lançamento destes efluentes (HOLKAR et al, 2016; RAJORIYA et al., 2018).

Os métodos disponíveis para o tratamento de efluentes têxteis podem ser divididos em:

a) Processos químicos

Os processos químicos que mais se destacam nos processos de degradação de corantes estão a oxidação química e a oxidação avançada (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

Um processo avançado de oxidação envolve reações de oxidação rápidas através de radicais hidroxílicos (-OH), capazes de oxidar e degradar contaminantes orgânicos sejam estes presentes no ar ou em águas poluídas (COLLINS; BOLTON, 2016). Estes processos têm a capacidade de degradar compostos tóxicos e seus subprodutos químicos. Processos avançados de oxidação (POA) ocorrem quando os radicais hidroxilas são produzidos em quantidades suficiente para oxidar produtos químicos orgânicos e inorgânicos complexos encontrados nos efluentes têxteis. Outros processos da POA também podem utilizar oxidação fotocatalítica, uso dos raios solares para ativação do catalisador semiconductor e química de Fenton (reação entre os íons Fe^{3+} e H_2O_2). Este último método apresenta a desvantagem na formação de lodo de ferro devido à floculação deste reagente combinada com as moléculas de corante (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; HOLKAR et al., 2016).

A oxidação química utiliza O_3 e H_2O_2 como agentes oxidante, estas substâncias são fortes formadores de radicais hidroxila não seletivos. Os radicais deste método possuem capacidade de quebrar as ligações dos cromóforos e de vários grupos funcionais presentes nos corantes. Contudo, esse processo não contém a mesma eficiência que o método de oxidação avançada em produzir radicais hidroxilas (HOLKAR et al., 2016). A desvantagem na utilização deste processo está na formação de subprodutos tóxicos dos compostos químicos presentes (ASANO et al., 2007).

b) Processos biológicos

Hunger (2003) afirma que o tratamento biológico é uma técnica antiga, sendo difundida e empregada por mais de 150 anos. Há dois tipos de tratamento biológicos tais como, o aeróbico em que o sistema necessita de oxigênio para que os agentes deste sistema (bactérias) façam o processo de degradação do lodo ativado e, o anaeróbico que consiste na degradação com a ausência do oxigênio, porém, a remoção da cor, nestes lodos ativados, fica em torno de 10 a 20%.

Os processos biológicos usam vários tipos de bactérias, fungos e algas para o estudo da remoção de cor em efluentes têxteis, entretanto, há uma necessidade do

uso de mais de um processo deste tratamento (anaeróbico e aeróbico) para que ocorra a remoção completa destes corantes e, o tratamento com bactérias demonstrou ser pouco eficiente para corantes azos (SARAYU; SANDHYA, 2012). Além disso, este tipo de processo remove apenas a matéria orgânica, mas depende da influência da razão de outros fatores tais como: temperatura, concentração de oxigênio no sistema e carga de microrganismos (HOLKAR et al., 2016).

c) Processos físico-químico

A coagulação é um dos tratamentos mais utilizados para remoção de corantes em efluentes têxteis capaz de remover partículas coloidais, cor e turbidez. Contudo, há uma necessidade de grandes concentrações de coagulantes químicos como o Al(III) ou Fe(III) . Este último estando na forma alumínio não foi eficiente para promover a descoloração dos efluentes contendo os corantes azo, reativos e básicos como descrito por Zanoni; Yamanaca (2016).

Segundo Holkar et al. (2016) os métodos de coagulação e floculação são eficientes para a descoloração de efluentes têxteis contendo os corantes dispersos, porém afirma que são de baixa eficiência para a descoloração destes efluentes com corantes reativos. Nesses casos, alguns produtos químicos tais como o sulfato de alumínio são necessários para que ocorra a reações de descoloração. Todavia, o uso desses coagulantes a longo prazo pode resultar em doenças entre as quais está o Mal de Alzheimer (BAIRD; CANN, 2011; DOTTO et al., 2019; ESPARZA; GOMES; DOMINGO, 2019). Neste contexto, deve-se evitar ao máximo o uso desses coagulantes, buscando coagulantes, de preferência naturais, para preservar a saúde do meio ambiente e do homem.

As pesquisas envolvendo a remoção ou degradação de corantes vem sendo cada vez sendo desenvolvidas, porém cabe a cada indústria escolher qual processo deve ser melhor e o seu custo benefício. A Tabela 2 abaixo apresenta alguns destes métodos com suas vantagens e desvantagens.

Tabela 2 - Vantagens e desvantagens apresentados na utilização nos métodos de remoção ou degradação de corantes.

Método	Vantagens	Desvantagens
Peróxido de hidrogênio	É um oxidante ambientalmente amigável	Não é efetivo para todas as classes de cores, pois seu potencial de oxidação não é muito alto
Reação de Feton foto-Feton	Descoloração efetiva e até mineralização de corantes solúveis e insolúveis, pois gera radicais hidroxilas. A água pode até ser reusada após o tratamento	Geração de lodo e faixa ideal de pH para ser efetivo é estreita (2,0 a 3,0) o que pode ser melhorado pelo uso de complexo de ferro.
Ozonização	Aplicado em fase gasosa: sem alteração de volume. Muito eficiente para remoção de cor.	Tempo de meia-vida curto (20 min), não efetivo na mineralização e forma ácidos carboxílicos como produtos de degradação
Fotoquímico	Não há produção de lodo	Formação de subprodutos
NaOCl	Inicia e acelera rompimento de ligações azo, rápida descoloração, mais barato que outros oxidantes e facilmente aplicável	Risco de formação de hidrocarbonetos clorados e aumento de toxicidade
Degradação eletroquímica	Compostos gerados não são perigosos	Alto custo de energia
Carvão ativado	Boa remoção de grande variedade de corantes	Alto custo
Filtração por membrana	Remove todos os tipos de corantes	Produção de lodo concentrado
Irradiação UV	Oxidação efetiva em escala de laboratórios, remove metais pesados. Combinação com um fotocatalisador, ozônio ou H_2O_2 é eficiente, pois gera radicais hidroxila	São necessárias altas concentrações de O_2 dissolvido, gera lodo e há problema devido ao espalhamento de irradiação UV
Degradação biológica	Alternativa econômica e eficiente na aplicação prática, trata efluentes de altas concentrações	Muitos corantes são estáveis e resistentes ao ataque microbiológico, mas o isolamento e adaptação de micro-organismos pode aumentar a eficiência da bioremediação.

Fonte: Joshi; Bansal; Purwar (2004); Robison et al. (2001); Zanoni; Yamanaca (2016).

Um dos processos utilizados na remoção dos corantes que vem ganhando destaque na literatura é aquele que envolve a adsorção, devido apresentar-se bastante eficaz e por se tratar de um processo de baixo custo, sendo viável para o tratamento de efluentes têxteis (DE QUEIROGA, 2012).

3.4 ADSORÇÃO

Classificado como tratamento físico-químico, a adsorção foi proposta pela primeira vez por Bois-Reymond, porém, publicado por Kayser. O termo absorção foi introduzido pelo químico James William McBain, que ao realizar um experimento do hidrogênio no carbono identificou a diferença entre a absorção e adsorção, observando este último mecanismo como mais rápido (DABROWSKI, 2001).

A adsorção consiste em um processo de transferência de espécies químicas, na qual um gás ou um sólido, estando estes em fase fluida, definido como adsorbato, passam a sofrer interações na concentração de sua massa com a superfície de um material, geralmente sólidos com partículas porosas, caracterizado por adsorvente. Este processo possibilita a separação de certos compostos químicos presentes no adsorbato (RUTHVEN, 1984; SKOOG et al., 2013).

O processo de adsorção pode ser identificado através de intensidades das forças atrativas entre o adsorvente/adsorbato. Há dois tipos de mecanismos de adsorção, a fisissorção (adsorção física) que consiste na interação relativamente fraca, aliada as forças de Van de Waals, e o mecanismo de quimissorção (adsorção química) que pode ser caracterizada pelo compartilhamento de elétrons entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente. Além disso, há outras distinções específicas entre estes dois tipos de mecanismos mostrados na Tabela 3 (NASCIMENTO et al., 2014).

Tabela 3 – Tipos de mecanismos de adsorção e suas propriedades.

Propriedades	Adsorção física	Adsorção química
Forças entre adsorbato-adsorvente	Fraca - Van der Waals	Fortes – de natureza química
Temperatura de ocorrência	Predomina em baixas temperaturas	Ocorre, em geral, em temperaturas elevadas.
Natureza do adsorvente e adsorbato	Não seletiva – não depende da natureza dos agentes envolvidos.	Seletiva – altamente específica.
Calor de adsorção	Valor pequeno, em torno de 20 KJ mol ⁻¹	Apresenta valores elevados - da grandeza dos valores envolvidos nas reações químicas (>80 KJ mol ⁻¹)
Velocidade do processo	Alcança rapidamente o equilíbrio	Instantâneo
Reversibilidade cinética	Reversível	Irreversível (em geral, a partícula dessorvida é diferente da adsorvida)
Energia de Ativação	Valor pequeno – 4 KJ mol ⁻¹	Na ordem das ligações químicas
Número de camadas	Várias camadas	Uma camada - monocamada

Fonte: Garcia (2014).

Alguns fatores importantes são capazes de influenciar os mecanismos da adsorção entre os quais estão a natureza do adsorvente, representada pela área superficial, tamanho dos poros e densidade. Quanto ao adsorbato, podemos citar o tamanho das moléculas, a solubilidade e a polaridade. Contudo, as condições operacionais são as que mais se destacam pois, são capazes de tornar o processo reproduzível, entre as condições estão pH, temperatura e tipo de solvente (DE OLIVEIRA, 2016; NASCIMENTO et al., 2014).

Inúmeras técnicas físico-químicas estão sendo avaliadas para a remoção de corantes têxteis, tais como floculação/coagulação, separação de membrana, troca iônica e fotocatalise, porém, a adsorção, ultimamente, tem recebido mais destaque entre estas técnicas no tratamento deste tipo de efluente. Ao depender do tipo de adsorvente a ser utilizado, a adsorção pode apresentar bom custo benefício para as empresas (MOUNI et al., 2018).

O carvão ativado é um sólido conhecido por possuir uma alta eficiência de remoção de pequenas moléculas orgânicas, porém, estas devem encontrar-se em baixas concentrações (BAIRD; CANN, 2011). É, também, considerado o adsorvente

mais consumido no tratamento de efluentes indústrias, mostrando-se eficaz na remoção de corantes (BELLO et al., 2017). Todavia, há um custo elevado para sua obtenção e utilização refletindo assim em desvantagem na sua utilização em longa escala.

Há atualmente na literatura uma ampla divulgação de vários adsorventes de corantes, principalmente aqueles que possuem melhor custo-benefício. Adsorventes como caulim (HARRIS; WELLS; JOHNSON, 2001; MOUNI et al., 2018), lodo têxtil (LEAL et al., 2018), frutas amarelas (BRITO et al., 2018) e *Moringa oleífera* (ÇELEKLI; AL-NUAIMI; BOZKURT, 2019) vem sendo bastante estudados. Neste sentido, a utilização de adsorventes naturais, bioadsorventes, em vez de sintéticos tem sido cada vez mais recorrente. Adsorvente mais adequado a cada tipo de corante além de baixo custo, biodegradáveis e abundantes na natureza são características desejáveis.

3.5 MORINGA OLEÍFERA LAM

A *Moringa oleífera Lam* tem sua origem no Nordeste da Índia, apresenta-se como uma planta arbórea de grande e médio porte. Há relatos do surgimento desta espécie de planta no Brasil por volta de 1950, sua adaptação foi mais propícia a região Nordeste devido as condições climáticas e necessidades nutricionais. A sua aplicação em diversos setores (farmacêutico, nutricionais e tratamentos hídricos) e através de estudos científicos a tornou um potencial valor econômico (NOGUEIRA et al., 2016).

As partes estruturais da *Moringa oleífera Lam* (folhas, flores, frutos e sementes) são fontes de substâncias químicas ricas para vários fins medicinais e tratamento de águas. Vários trabalhos científicos relatam o poder coagulante das sementes em processos de tratamento de águas residuais (SÁNCHEZ-MARTÍN; GHEBREMICHAEL; BELTRÁN-HEREDITA, 2010). Os frutos da *Moringa oleífera Lam* caracterizam-se por uma cápsula trilobular, que quando maduros ou secos são de tonalidade marrom. As sementes (Figura 5) possuem cascas em três cores tais como: marrom, preto e branco esta última cor a identifica por baixa viabilidade em termos de adsorção (RADOVICH, 2011).

Figura 5 – Sementes com cascas do adsorvente *Moringa oleífera* Lam.



Fonte: PINTEREST.

A composição química destas sementes pode ser identificada na Tabela 4. A principal fonte orgânica presente nas sementes utilizadas no tratamento de efluentes são as proteínas coagulantes (NDABIGENGESERE; NARASIAH; TALBOT, 1995) capazes de remover os corantes têxteis (PECORA et al., 2018). As sementes também são caracterizadas como polieletrólitos catiônicos, assim, a carga positiva presente nestas sementes gera pequenos flocos durante a floculação promovendo a adsorção e a neutralização da carga (BAPTISTA et al., 2017).

Tabela 4 - Composição química da semente da *Moringa oleífera* Lam.

Composição	Semente
Umidade (%)	6,30
Açúcares solúveis (g/100g)	3,14
Oligossacarídeos (g/100g)	3,31
Amido (g/100g)	6,02
Proteínas (g/100g)	39,3
Lipídeos (g/100g)	18,8

Fonte: GALLÃO et al., 2006

Trabalhos descritos na literatura como o de Çelekli; Al-Nuaimi; Bozkurt, (2019); mostram que a *Moringa oleífera* Lam foi eficaz na remoção de diversos corantes como o vermelho reativo 120 (100 mg L^{-1}) em extrato aquoso das sementes ($0,5 \text{ g L}^{-1}$), com

cascas e sem casca e a mistura deles. Um estudo cinético e isotérmico foi realizado e mostrou que o pseudo-segunda ordem e o modelo de isoterma Freundlich se mostraram melhor resultado. O processo de equilíbrio foi alcançado em 30 minutos e a máxima capacidade de adsorção foi de 413, 32 mg g⁻¹ a pH 1,0 e 323 K.

O bioadsorvente *Moringa oleífera Lam* também foi considerado por Pecora et al. (2018) com enorme potencial para a remoção do corante laranja ácido 7 (100 µm mL⁻¹). A semente da *Moringa oleífera Lam* sem tegumento em forma de pó e o sobrenadante do extrato foi utilizado. O estudo necessitou de alterações de pH e a remoção em ambas as formas apresentaram pouca diferença. Porém, os melhores resultados foram alcançados com pH ácido (2,5) com adsorção no pó 0,05 g (94,30 ± 2,66%) e sobrenadante 0,05 g (92,40 ± 1,77%).

Já no trabalho de Dotto et al. (2019), para a remoção dos corantes reativos RP-HE7B e OP-HER foi utilizado o extrato da semente de *Moringa oleífera Lam* (5,0 g. mL⁻¹) em KCl e NaCl como coagulante, com variações de pH. Neste estudo foi obtido os melhores valores em pH ácido (4,0) atingindo remoção do corante em 82%.

Beltrán-Heredita et al. (2009) relatam que a remoção do corante alizarin violeta 3R (100 mg L⁻¹) ocorreu com extrato da semente (5 g.mL⁻¹), em cloreto de sódio, a um pH ácido. Dosagens de 100 mg L⁻¹ deste extrato, foram utilizadas obtendo uma remoção de 80 % do corante.

Todos esses trabalhos científicos comprovaram a eficiência do adsorvente *Moringa oleífera Lam* na remoção destes corantes. Tal eficiência se deve, principalmente à presença da proteína catiônica encontradas nestas sementes.

Um fator importante apresentado pela literatura para uma melhor eficiência na adsorção realizada pela *Moringa oleífera Lam* foi o tamanho da partícula, ou seja, a granulometria desta semente, já que quanto menor essa partícula melhor a interação entre os poros da superfície e as moléculas do corante (ÇELEKLI; AL-NUAIMI; BOZKURT, 2019). Sendo assim, se faz necessário avaliar como esse e outros fatores podem influenciar no processo de adsorção do corante na superfície da moringa. Um planejamento experimental pode ser importante na etapa de avaliação desse processo.

3.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento fatorial é uma ferramenta estatística que tem o objetivo de avaliar quais fatores podem influenciar nas respostas de um determinado sistema analítico. Além disso, informa sobre as interações entre os fatores existentes e, qual destes poderão se sobrepor aos demais para o alcançar uma melhor resposta para o experimento (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). O planejamento ideal deve projetar um experimento de forma que ele forneça o tipo de informação que se busca.

Segundo Rodrigues e Lemma (2014) o planejamento fatorial surgiu na década de 50, mas só nas últimas décadas e com o surgimento dos computadores, o uso dessa ferramenta ganhou ênfase nos trabalhos científicos, objetivando analisar as variáveis importantes na obtenção de respostas desejáveis em um curto tempo de experimento.

Um planejamento fatorial é estabelecido especificamente por níveis, inferior e superior, para cada fator determinados em experimentos e, estes níveis são definidos através de símbolos matemáticos (-) e (+) respectivamente (FERREIRA, 2009).

A adição de pontos centrais no planejamento fatorial viabiliza a obtenção da estimativa dos resíduos e dos erros padrões, quando este planejamento não possui réplicas dos seus ensaios (CALADO; MONTGOMERY, 2003). Contudo, essa metodologia somente é válida na utilização de fatores quantitativos, pois fatores qualitativos são inadequados para a colocação de níveis no ponto central (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

O planejamento vem sendo bastante utilizado na busca por otimização nas respostas nos mecanismos de remoção em alguns trabalhos com corantes, isto ocorre devido a sua capacidade em avaliar as interações entre as variáveis e níveis nas condições estabelecidas dos equilíbrios existentes neste experimento. Os trabalhos que utilizam essa ferramenta para esse tipo de estudo podem ser encontrados na literatura, entre os quais estão a remoção do corante remazol amarelo ouro RNL 150% por fotocatalise homogênea (FERREIRA, 2009); a intercalação de etilenodiamina em vermiculita e adsorção do corante reativo azul de remazol RN utilizando métodos quimiométricos (DE QUEIROGA, 2012); O estudo ecotoxicológico de corante têxtil e remediação por fóton e fenton-like (FERNANDES, 2018) e

otimização de adsorvente derivado de resíduos não biodegradáveis empregando metodologia de superfície de resposta em relação ao corante de remoção (MUKHERJEE et al., 2019).

3.7 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

O equilíbrio de adsorção é a parte fundamental para se obter investigações de análise em termos de adsorção. Se houver interação entre o adsorbato e o adsorvente, a reação ocorrerá até que estas interações atinjam o equilíbrio. Com isto, o adsorbato, caso esteja em meio aquoso ou em fase de um gás, depositará suas moléculas ou íons na superfície do adsorvente até que a concentração do soluto nesta fase permaneça em equilíbrio. Neste contexto, pode-se determinar a capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio através de modelos de isothermas e estudos cinéticos (NASCIMENTO et al., 2014).

3.7.1 Isothermas de Adsorção

De acordo com Nascimento et al. (2014) para se obter uma isoterma de adsorção é necessário adicionar a massa fixa do adsorvente a valores fixos de volume (V) de soluções com concentrações iniciais (C_o) definidas e variáveis. Quando adsorção alcançar o equilíbrio, neste instante tem-se a concentração final de solução (C_e) e a determinação da capacidade de massa do adsorbato adsorvida por unidade de massa do adsorvente (q_e , capacidade de adsorção do adsorvente). Um gráfico de q_e (eixo das ordenadas) versus C_e (eixo das abscissas) pode ser plotado. Porém, deve-se ressaltar que a obtenção C_e residual (sobrenadante), o qual resulta de separação do adsorvente, é feito técnicas analíticas a partir deste C_e , seja por meios espectrofotômetros ou cromatográficos. Assim, para obter os valores de q_e para cada C_e , utilizou-se a Equação 1:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{w} \quad (1)$$

Onde:

q_e : quantidade de corante adsorvido por unidade de massa da *Moringa* (mg g^{-1});

C_o : concentração inicial de adsorbato (mg L^{-1});

C_e : concentração final de equilíbrio do adsorbato (mg L^{-1});

w : massa do adsorvente (g) e V é o volume inicial da solução do corante (L).

3.7.1.1 Isoterma de Langmuir

Caracteriza-se por estabelecer a capacidade máxima de adsorção e infere que esse processo ocorre apenas em única camada da superfície do adsorvente, de acordo com a Equação 2. Cada sítio presente nesta camada acomoda somente uma espécie do adsorbato. E cada sítio disposto possui energias equivalentes (BELLO et al., 2017).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m} \quad (2)$$

Em que:

C_e : concentração final em equilíbrio do corante (mg L^{-1});

q_e : quantidade de corante adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1});

q_m : quantidade de corante adsorvido na monocamada do adsorvente (mg g^{-1});

K_L : constante de interação adsorbato/adsorvente (L mg^{-1}).

Para encontrar os parâmetros pode-se construir um gráfico C_e/q_e versus C_e . O fator de separação R_L é correspondente ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção (Tabela 5) e, pode ser expresso pela Equação 3:

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_o)} \quad (3)$$

Em que C_o neste caso é referente ao valor da maior concentração inicial do corante (mg L^{-1}).

Tabela 5 – Valores dos fatores de R_L correspondente ao processo de adsorção.

Fator de separação (R_L)	Tipos de Isotermas
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: Da Silva (2015).

3.7.1.2 Isoterma de Freundlich

Equaciona a relação entre a quantidade do corante adsorvido e a concentração do corante na solução filtrada, sendo neste caso, considerado a heterogeneidade nos sítios dispostos na superfície da *Moringa* (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017). A Equação 4 mostra essa relação:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

Onde:

C_e : concentração final em equilíbrio do corante (mg L^{-1});

q_e : quantidade de corante adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1});

$1/n$: constante a heterogeneidade da superfície;

K_f : constante de capacidade de adsorção.

Os parâmetros K_f e $1/n$ podem ser encontrados pela plotagem do gráfico de $\log q_e$ versus $\log C_e$.

3.7.1.3 Isoterma de Temkin

A isoterma admite que o calor de adsorção das moléculas na camada decresce de forma linear à medida que ocorre o aumento da adsorção (BELLO et al., 2017). Pode ser expresso de acordo com a Equação 5:

$$q_e = B \ln K_t + B \ln C_e \quad (5)$$

Em que:

C_e : concentração final em equilíbrio do corante (mg L^{-1});

q_e : quantidade de corante adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1});

K_t : constante de ligação de equilíbrio isotérmico de Temkin (L mg^{-1});

B : constante relativa de calor de adsorção (J mol^{-1}).

As constantes K_t e B podem ser obtidas pela plotagem do gráfico, por q_e versus $\ln C_e$.

3.7.2 Modelos Cinéticos

A eficácia do mecanismo de adsorção pode ser verificada por modelos cinéticos. O estado equilíbrio determinados pelo tempo de contato entre a concentração constante do soluto na superfície do sólido e a concentração do soluto na fase fluídica pode ser definido como tempo de equilíbrio (DE OLIVEIRA, 2016).

3.7.2.1 Pseudo-primeira ordem

Uma equação, criada por Lagergren (1898) ao observar a adsorção do ácido ocláico e ácido malônico no carvão vegetal, definida em uma equação de primeira ordem cuja finalidade está em estabelecer a capacidade de adsorção na superfície de um sólido, esta equação é expressa a partir da Equação 6:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

Em que:

q_t : a quantidade máxima em equilíbrio do corante no tempo (mg g^{-1});

q_e : a quantidade de corante adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1});

K_1 : constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min^{-1}),

t : tempo (min).

A plotagem do gráfico é dada por $\ln q_e - q_t$ versus t proporciona a obtenção de K_1 .

3.7.2.2 Pseudo-segunda ordem

Modelo cinético é utilizado para prever o comportamento em toda a faixa de adsorção em estudo (NASCIMENTO et al., 2014). Além disso, é baseado na

capacidade de adsorção na fase sólida (BELLO et al., 2017). A expressão que o representa é descrita pela Equação 7:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (7)$$

Onde:

q_t : quantidade máxima em equilíbrio do corante no tempo (mg g^{-1}),

q_e : quantidade de corante adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1}),

K_2 : constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (g mg min^{-1}),

t : tempo (min).

O gráfico obtido através de t/q_t versus t fornecem pelos coeficientes angulares e lineares os valores de q_e e K_2 .

3.7.2.3 Modelo de Elovich

A equação foi proposta por Zeldowitsch quando observou a variação exponencial de adsorção de monóxido de carbono no dióxido de manganês. Esta equação é aplicada para prever a cinética da quimisorção de gases em superfícies heterogêneas (BONILLA-PETRICIOLET et al., 2017). É representada pela Equação 8:

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta} \right) \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (8)$$

Onde:

q_t : quantidade máxima em equilíbrio do corante no tempo (mg g^{-1});

β : constante de dessorção (mg g^{-1})

α : taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$);

t : tempo (min).

A plotagem do gráfico é obtida por q_t versus $\ln t$ na qual fornece os valores da constante de dessorção (β) e a taxa de adsorção inicial (α).

3.8 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO

Segundo Baird e Cann (2011) a demanda química de oxigênio (DQO) é um parâmetro indicativo de quantidade de oxigênio necessária para a decomposição de matéria orgânica em corpo aquático. Nos processos de avaliação da demanda de oxigênio, o dicromato de potássio, assim como qualquer outro agente oxidante, é usado em excesso para que toda a matéria orgânica presente possa ser oxidada pelo reagente. Porém, somente a quantidade remanescente deve ser medida no final da reação, para fins de cálculos, que são apresentados por valores em miligramas de oxigênio consumido por litro de amostra (GRANER et al., 1998). Este parâmetro baseia-se na formação de íon e dicromato a partir do $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em meio ácido, obtendo desta forma um forte agente oxidante. Sendo a semi-reação de redução, na presença de matéria orgânica, da seguinte forma, Equação 9:



Apesar da DQO ser um parâmetro químico indispensável nos tratamentos de efluentes, este pode ser insuficiente, havendo a necessidade de outros testes para discriminar compostos tóxicos que podem afetar os corpos hídricos receptores como é o caso dos ensaios de toxicidade (PIRES, CHAPARRO, 2010).

3.9 TOXICOLOGIA

A toxicologia ambiental caracteriza-se por ser uma ciência multidisciplinar com abrangência em várias áreas de estudos tais como: química (analítica e orgânica), biologia, estatística, genética, fisiologia, ecologia e legislação. O papel principal desta ciência é avaliar os efeitos tóxicos, complementando as análises química que são responsáveis pela determinação da concentração de certos compostos e substâncias presentes em efluentes industriais (COSTA et al., 2008; HODGSON, 2004; YU et al., 2011; ZAKRZEWSKI, 1994).

Os corantes possuem efeito mutagênico ou cancerígeno (DUMAN et al., 2015). A alta disponibilidade e variedades de corantes proporciona uma gama de substâncias químicas dispersas em efluentes têxteis, ocasionada devido a ineficiência de fixação destes corantes a fibra.

Os compostos químicos provenientes de corantes tóxicos tais como, os corantes azos e seus grupos estruturais, aminas aromáticas, são identificados como cancerígenos, mutagênicos, alergênicos e causadores de outras doenças nocivas ao homem. A substituição efetiva destes corantes tóxicos ou o controle de sua propagação por meio de tratamentos adequados, pode reduzir a incidência de câncer e as doenças típicas destes corantes (CHUNG, 2016).

A literatura disponibiliza vários métodos de toxicidade capazes de detectar compostos nocivos nos efluentes industriais. Segundo Lyu et al. (2018) os testes de fitotoxicidade empregando plantas superiores surgiu com a poluição ambiental por herbicidas. Na década de 1980, diversos estudos avaliaram a toxicidade de metais e herbicidas em plantas e algas. O bioensaio com a *Lactuca sativa* (alface) é uma espécie de modelo eficiente para os testes de germinação de sementes na qual avalia os efeitos ecológicos de substâncias tóxicas em efluentes contaminados. A fitotoxicidade com *Lactuca* caracteriza-se por uma metodologia simples, eficiente e de baixo custo.

A identificação na inibição do comprimento das raízes com sementes de *Lactuca* em bioensaios pode constatar a presença do composto químico, o flúor, como sendo o agente tóxico em águas residuais da indústria de revestimento. Neste caso,

o teste de alongamento radicular de *L. sativa* apresentou eficácia na avaliação de toxicidade de materiais complexos de efluentes (PARK et al., 2016).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 COLETA E PREPARO DO BIOADSORVENTE

As sementes de *Moringa oleífera* Lam foram adquiridas no estado da Paraíba, nas cidades de Souza e Cajazeiras. Foram coletadas no mês de outubro e armazenadas em geladeira a uma temperatura em média de 4 °C. Ao serem retiradas da refrigeração, para alcançarem a temperatura ambiente, as sementes sem cascas foram selecionadas de acordo com a cor de massa branca. O pó destas sementes, in natura e sem casca, foi obtido moendo a semente em um almofariz e pistilo. Após esse processo, peneirada usando peneiras de 250; 725 e 1200 µm.

4.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os reagentes químicos usados para este experimento foram de grau analítico. O corante têxtil remazol ultra amarelo RGBN foi cedido pelo grupo Dystar (Kiri dyes & Chemicals Ltda, situada em Singapura), na forma de pó, de cor amarela, inodoro, solúvel em água e pH 4,40. A solução de corante remazol ultra amarelo RGBN foi utilizado como adsorbato para determinar a capacidade de adsorção do pó da semente de *Moringa oleífera* Lam.

4.3 PREPARO DO ADSORBATO

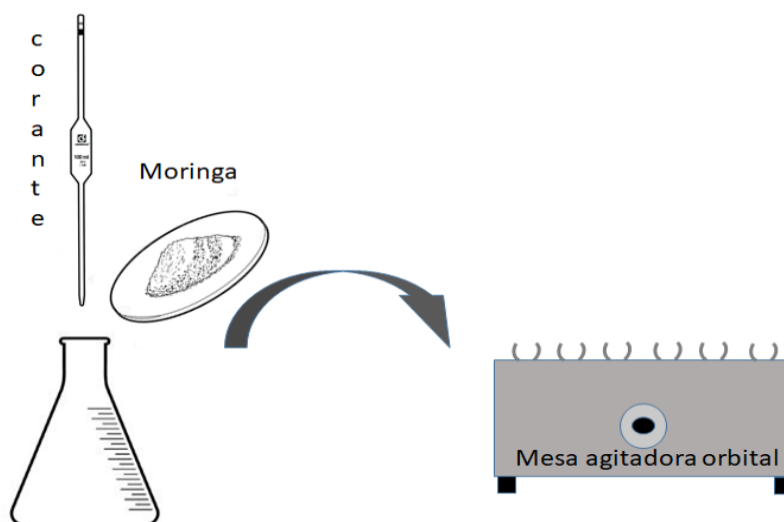
A solução padrão de corante remazol ultra amarelo RGBN foi preparada dissolvendo 120 mg em 1 L de água destilada, concentração de 120 mg L⁻¹, na qual serviu de solução estoque para a preparação de outras soluções com concentrações de 2 a 100 mg L⁻¹. Uma curva analítica foi construída, a partir destas soluções e as concentrações do corante nas soluções antes e após o tratamento foram calculadas

a partir dos espectros UV-VIS obtidos através de um espectrofotômetro UV-vis (Agilent 8453), utilizando uma cubeta de quartzo, percurso óptico de 10 mm, em que a absorbância máxima do grupo azo foi medida em 415 nm.

4.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO E PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A adsorção do corante ultra amarelo RGBN (100 mg L^{-1}) foi realizada em escala de bancada a 25°C e analisada por um planejamento fatorial 2^3 com ponto central, com experimentos em triplicata. Os procedimentos para as interações estão descritos no esquema na Figura 6.

Figura 6 - Procedimentos para os ensaios de adsorção.



Fonte: Elaboração própria.

As variáveis massa da moringa, agitação e granulometria foram estudadas de acordo com as variações descritas no planejamento fatorial (Tabela 6), o volume utilizado foi fixado em 100 mL de solução do corante e colocados em erlenmeyer de 250 mL. As variáveis e níveis foram estabelecidos de acordo com estudos previamente realizados.

Tabela 6 – Níveis e fatores usados no planejamento fatorial 2^3 com ponto central para a avaliação da *Moringa oleífera* Lam, T=298 K e pH 4,4.

Variável	Níveis		
	(-)	(0)	(+)
Granulometria (μm) - GR	250	725	1200
Massa (g) - M	0,04	0,06	0,08
Agitação (rpm) - AG	0	225	450

O planejamento aplicado permitiu a obtenção de 11 ensaios, Tabela 7, em que todas as combinações destes pode ser realizada para obtenção de respostas com efeitos de interações.

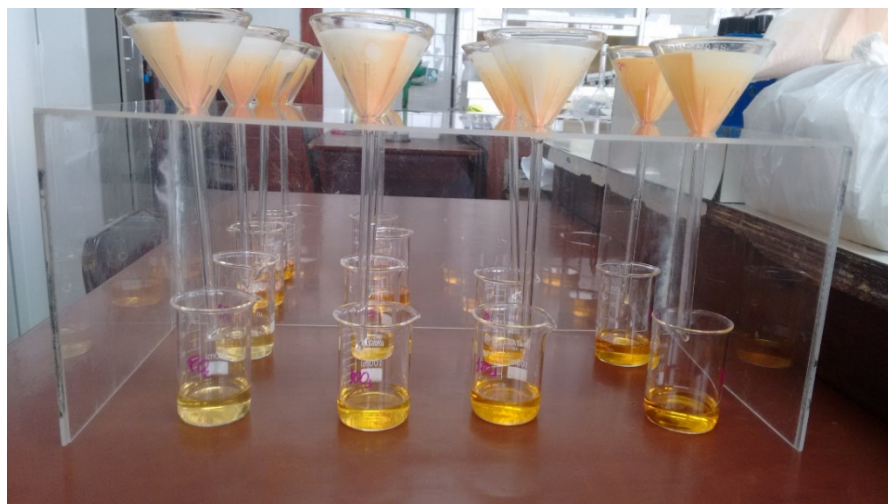
Tabela 7 - Matriz utilizada no planejamento fatorial 2^3 com ponto central para a avaliação da *Moringa oleífera* Lam, T=298 K e pH 4,4 (corante).

Ensaios	GR (μm)	M (g)	AG (rpm)
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
9a	0	0	0
9b	0	0	0
9c	0	0	0

Os dados foram processados através das ferramentas estatísticas dispostas pelo programa Statistica Enterprise 10.0.

Após a interação, que ocorreu em um intervalo de 30 minutos, as soluções das concentrações residuais foram filtradas com papel filtro quantitativo (Figura 7) e analisadas com auxílio do espectrofotômetro UV-vis (Agilent 8453).

Figura 7 - Processo de filtração da adsorção do corante com a *Moringa oleífera* Lam.



Fonte: Elaboração própria.

Os cálculos das quantidades de massas do corante removidas q_e foram calculadas pela Equação 1, descrita no item 3.6.1.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DA MORINGA OLEÍFERA LAM

4.5.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada nesse trabalho. A faixa espectral compreendeu a região de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ em um espectrofotômetro da Shimadzu-IR. As medidas foram realizadas usando pastilhas de KBr (grau de pureza espectroscópico); os espectros no modo transmitância (%) versus número de ondas (cm^{-1}) foram obtidos.

Na amostra, somente *Moringa oleífera* Lam, foi utilizada uma massa de granulometria $250 \mu\text{m}$, já com relação a amostra de adsorção da *Moringa oleífera* Lam/corante remazol ultra amarelo RGBN foi realizado com a massa na granulometria

de 250 μm em um corante com 100 mg.L^{-1} e com agitação de 450 rpm, esta última, baseado nos parâmetros da amostra 5 do planejamento fatorial.

4.5.2 Ponto de pH da carga neutra ou carga zero (pH_{PCZ})

A estrutura da superfície da *Moringa oleífera Lam* antes da adsorção foi caracterizada pelo ponto de pH da determinação de carga neutra (pH_{PCZ}). Conforme Nascimento et al. (2014) o pH é fundamental para distinguir a variação de espécies químicas apropriados a superfície de cada adsorvente.

Para esse procedimento 0,05 mg de pó de *Moringa oleífera Lam* com granulometria igual a 725 μm foi adicionado a um erlenmeyer com 50 mL de solução de NaCl a 0,1 mol L^{-1} . Em seguida, os erlenmeyers com as misturas foram agitados usando uma mesa agitadora orbital a 150 rpm por 24 horas e o pH final medido ao término desse tempo. Um gráfico de $\text{pH}_{\text{inicial}}$ versus pH_{final} foi plotado para a determinação do valor de pH_{PCZ} .

4.6 ESTUDOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção foram realizadas em seis diferentes concentrações iniciais do corante, tais como: 80, 100, 120, 140, 160 e 200 mg L^{-1} . Uma alíquota de 100 mL, de cada uma destas soluções foi retirada e adicionada a 0,08 g de *Moringa oleífera Lam* com granulometria 250 μm em um erlenmeyer e colocados na mesa agitadora orbital a 150 rpm por um período de 60 min.

Para o estudo cinético foi utilizado a mesma quantidade de massa, granulometria e agitação especificados nos estudos das isotermas. A interação foi realizada por um tempo de contato de 0 a 90 min e os ensaios foram efetuados sob agitação constante de 150 rpm em uma mesa agitadora. Ao total foram obtidas 16 misturas, considerando as duplicatas.

A avaliação dos melhores modelos de ajuste de adsorção nos ensaios cinéticos e isotérmicos, no estudo proposto, foi analisada através dos coeficientes de determinação R^2 e seus erros padrões.

4.7 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

O método titulométrico 5220C (APHA, 1995) usando o $K_2Cr_2O_7$ como agente oxidante foi adaptado para a determinação da DQO. Uma alíquota de 2,5 mL das soluções filtradas foi transferida para cada frasco de vial. Em seguida, os frascos foram transferidos para o bloco de aquecimento (Spectroquant® TR 420, MERK) e mantidos a 150 °C por 2 horas, Figura 8. Após esse tempo, os frascos foram retirados do bloco e resfriado em temperatura ambiente. Em seguida, as amostras foram tituladas com sulfato ferroso amoniacal e solução indicadora de ferroína.

Figura 8 – Bloco de aquecimento com os frascos de DQO dos ensaios de adsorção.



Fonte: Elaboração própria.

Os dados obtidos nas análises foram determinados e seus valores em termos de miligramas de oxigênio consumidos por litros calculados de acordo com a Equação 10:

$$DQO (mgO_2.L^{-1}) = \frac{VPB - VPA}{VP} \times 1000 \quad (10)$$

Em que,

VPA = volume da solução ferrosa gasto na titulação da prova que contém a amostra, mL;

VPB = volume da solução ferrosa gasto na titulação da prova em branco, mL;

VP = volume da solução ferrosa gasto na titulação da prova padrão, mL.

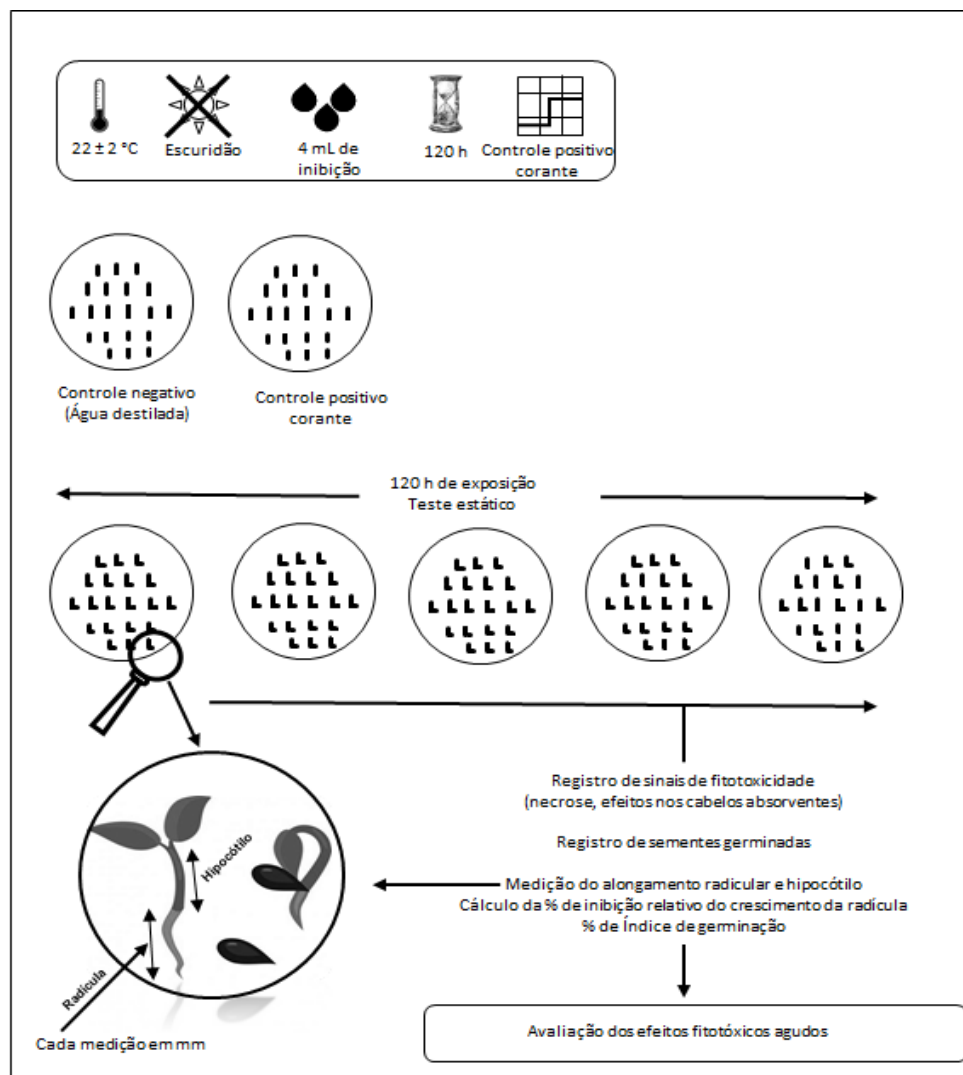
4.8 TOXICIDADE

Com auxílio de uma pinça, dez sementes de *Lactuca sativa* (alface), não tratadas quimicamente, adquiridas no comércio, foram selecionadas somente com tamanho similares ou intermediárias e foram colocadas em placas de Petri (50 mm). A placa já estava preparada com papel de filtro (quantitativo) umedecido com 2 mL das soluções tratadas e filtradas em teste.

As placas de Petri foram seladas com tampa, filme de PVC, e identificadas, antes de serem levadas para incubação. O controle positivo adotado foi o corante sem tratamento (100 mg L⁻¹) e, no controle negativo a água destilada. Em seguida, todos os ensaios e os controles foram mantidos em uma câmara para germinação com fotoperíodo (SOLAB) com uma incubação a 22 ± 2 °C durante cinco dias, sem luminosidade.

As radículas e hipocótilos, após o período de germinação, foram medidas com um paquímetro digital. A metodologia (Figura 9) adotada foi adaptada de Young et al. (2012) e Sobrero e Ronco (2004).

Figura 9- Metodologia para os ensaios de fitotoxicidade nos filtrados das soluções residuais após tratamento.



Fonte: Adaptado de SOBRERO e RONCO, 2004.

Os índices de crescimento relativo foram obtidos através da Equação 11 e a avaliação do índice de germinação podem ser determinados através da Equação 12 (YOUNG et al., 2012):

$$ICR = \frac{CRA}{CRC} \quad (11)$$

ICR: índice de crescimento relativo, *CRA*: comprimento da radícula na amostra e *CRC*: comprimento da radícula no controle negativo.

$$\% \text{ índice de germinação} = ICR \times \frac{SGA}{SGC} \times 100 \quad (12)$$

Onde, *ICR* é o índice de crescimento relativo; *SGA* número de sementes germinadas na amostra e *SGC* número de sementes germinadas no controle negativo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PLANEJAMENTO FATORIAL

A Tabela 8 apresenta os resultados dos 11 ensaios com a *Moringa oleífera Lam* na remoção do corante. É possível observar que os valores de quantidade de massa adsorvida do corante remazol variam entre 45,24 e 102,95 mg g⁻¹.

Tabela 8 - Planejamento fatorial com três pontos centrais referentes aos q_e dos ensaios.

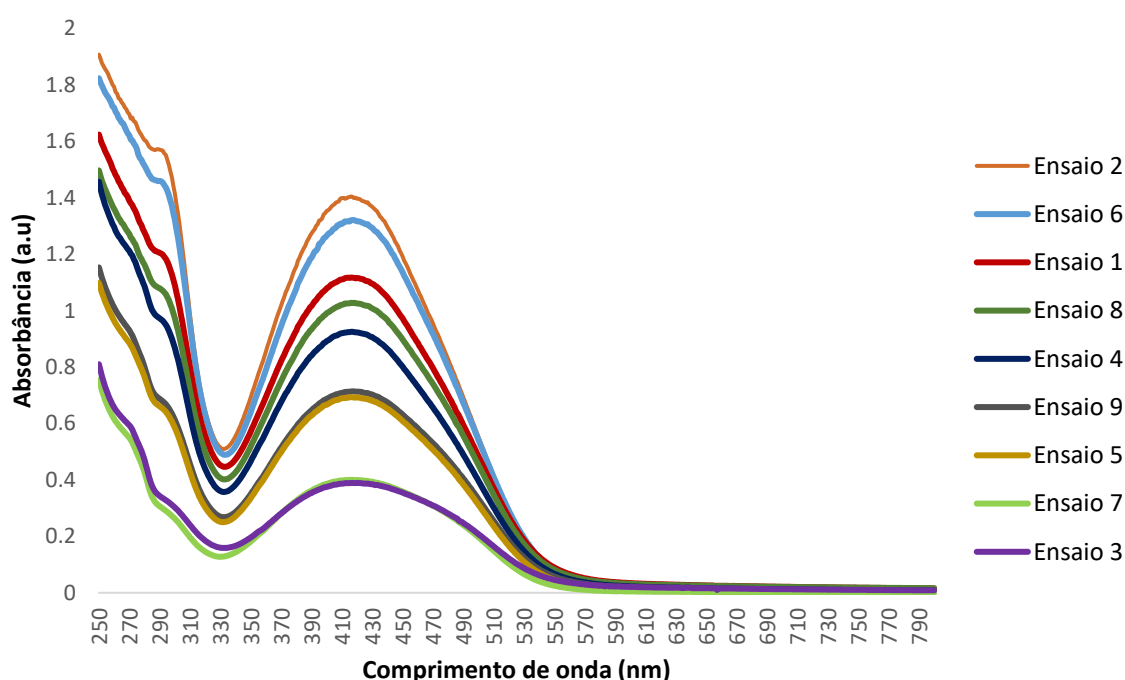
Ensaio	Varáveis			q_e (mg g ⁻¹)
	GR	M	AG	
1	-	-	-	80,23
2	+	-	-	59,80
3	-	+	-	102,77
4	+	+	-	45,24
5	-	-	+	101,48
6	+	-	+	73,45
7	-	+	+	102,95
8	+	+	+	66,03
9a	0	0	0	81,22
9b	0	0	0	80,63
9c	0	0	0	78,53

Os ensaios 3 e 7 apresentaram altos valores de corante adsorvido por massa da *Moringa oleífera Lam* em relação aos demais ensaios. No entanto, foi observado que o ensaio 5 também apresenta uma quantidade de massa de corante adsorvido significativa, apesar de ter apresentado o nível inferior de massa, isso pode ser explicado pelo nível superior de agitação, em que houve maior interação entre o corante e a massa da *Moringa oleífera Lam*.

Após os testes de adsorção usando a *Moringa oleífera Lam* para a adsorção do corante remazol ultra amarelo RGBN foi realizada a curva analítica apresentando a seguinte equação: $y = 0,0192x - 0,0168$ e $R^2 = 0,999$. Os espectros de ultravioleta visível (UV-VIS) foram obtidos através do monitoramento no comprimento de onda de

máxima absorção do corante remazol ultra amarelo RGBN, correspondente a 415nm (Figura 10). Através dos espectros foi possível determinar as concentrações residuais das soluções tratadas (C_e). Desta forma, a quantidade de corante adsorvido pela *Moringa oleífera Lam* (adsorvente) foi calculada com auxílio da Equação 1, e assim obtido as repostas de adsorção citada anteriormente na Tabela 8.

Figura 10 - Remoção do corante remazol ultra amarelo RGBN (100 mg L^{-1}) através da adsorção com *Moringa oleífera* realizada no espectrofotômetro UV-Visível a $T= 298 \text{ K}$.



Fonte: Elaboração própria.

Observa-se que os ensaios 3 e 7 apresentam as menores bandas de absorção correspondentes ao corante amarelo remazol, o que significa que esses experimentos demonstraram melhor remoção do corante pela *Moringa oleífera Lam*, quando se utiliza as condições experimentais já discutidas anteriormente.

A influência das três variáveis independentes na adsorção do corante remazol ultra amarelo RGBN foi analisada em termos estatísticos e para que os efeitos calculados sejam estatisticamente significativos, o valor de p correspondente deve ser menor ou igual a 0,05 para o nível de confiança 95%.

Os resultados nos ensaios do planejamento experimental foram processados no programa Statistica e analisados através das suas ferramentas disponíveis. A análise de variância (ANOVA), Tabela 9, mostrou que não há falta de ajuste para este tipo de modelo linear com apenas dois níveis e três pontos centrais (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

Tabela 9 - Tabela ANOVA dos ensaios do planejamento fatorial 2^3 com ponto central para os valores de q_e .

Fatores de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrados Médios	F	p-Valor
Agitação (AG)	1	390,182	390,182	195,185	0,005084
Massa (M)	1	0,515	0,515	0,258	0,662161
Granulometria (GR)	1	2552,909	2552,909	1277,072	0,000782
Agitação e Massa	1	24,256	24,256	12,134	0,073451
Agitação e Granulometria	1	21,158	21,158	10,584	0,082903
Granulometria e Massa	1	264,385	264,385	132,256	0,007476
Granulometria, Massa e Agitação	1	99,476	99,476	49,762	0,019510
Falta de Ajuste	1	2,800	2,800	1,401	0,358195
Puro Erro	2	3,998	1,999	-	-
Total SS	10	3359,678	-	-	-

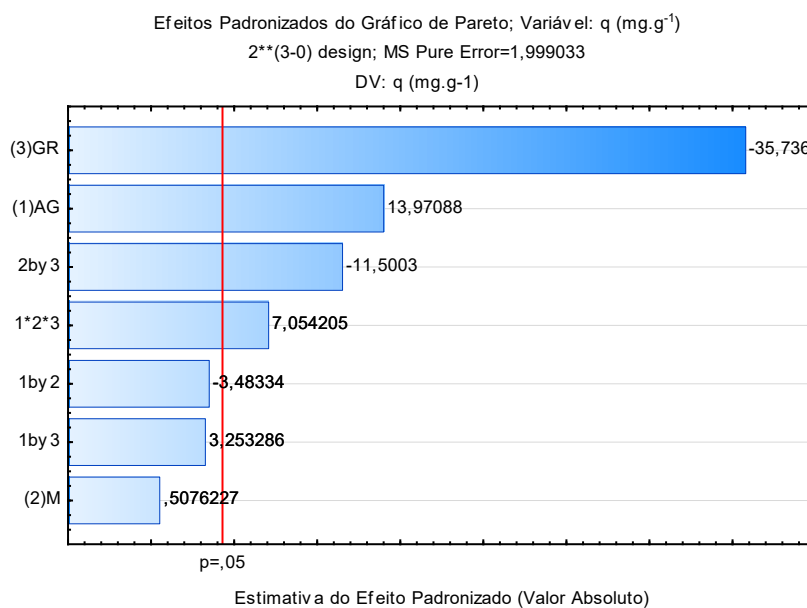
De acordo com o p-valor presente na Tabela 9, apenas as variáveis de agitação, granulometria, granulometria/massa e a interação entre os três fatores de variação são significativas ($p\text{-valor} < 0,05$), valores em vermelho, para os resultados de adsorção para o corante remazol ultra amarelo RGBN. A variável mais significativa foi granulometria com menor p-valor (0,000782), o que corrobora com os resultados mostrados na Tabela 8.

O teste F mostrou que o modelo está ajustado $F_{\text{cal}} < F_{\text{tab}}$, no qual apresentou os valores correspondentes a $1,40 < 18,51$.

O gráfico de Pareto, Figura 11, mostra que o fator de maior influência na adsorção do corante é a granulometria em seu nível inferior, corroborando com a teoria de adsorção, ao fato de que quanto maior a área superficial na massa da

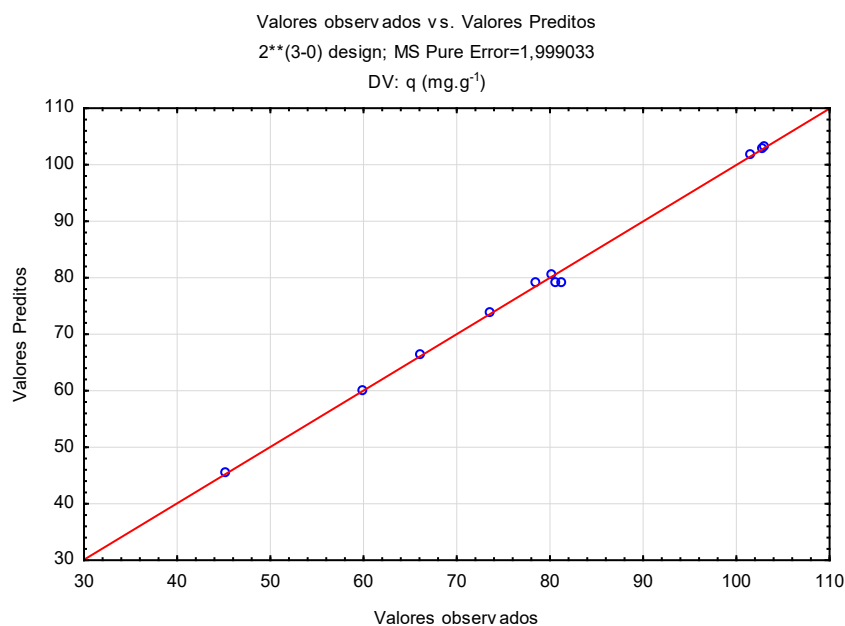
Moringa oleífera Lam maior a disponibilidade de sítios ativos para o processo. A agitação no nível superior (13,97088), seguida da interação entre a massa, agitação e granulometria também apresentam significância.

Figura 11 - Gráfico de Pareto em função da estatística do planejamento fatorial 2^3 com ponto central.



Observa-se que não houve significância na variável principal massa, logo o ensaio 5 apresenta a melhor condição de trabalho uma vez que é possível utilizar pequenas massas evitando elevar as taxas de DQO. Esse comportamento pode ser observado na Tabela 11 quando se compara os valores de DQO e IG nos ensaios 5 e 7.

O gráfico de valores observados versus preditos, Figura 12, demonstrou que os valores observados de q_e apresentam resíduos pequenos, ou seja, seus pontos estão mais próximos à linha de regressão ajustada, indicando um ajuste satisfatório (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

Figura 12 - Gráfico dos valores observados vs. preditos.

As análises de demanda química de oxigênio (DQO) e índice de germinação (IG) foram realizados com as mesmas soluções residuais e com a utilização do planejamento fatorial realizado anteriormente, apresentando suas respectivas respostas Tabela 10.

Tabela 10 - Planejamento fatorial com três pontos centrais referentes aos resultados do estudo de toxicidade e do experimento da Demanda Química de Oxigênio (DQO).

Ensaio	Varáveis			DQO ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	IG (%)
	GR	M	AG		
1	-	-	-	173,4	70,78
2	+	-	-	173,4	86,70
3	-	+	-	199,3	72,81
4	+	+	-	221,4	31,34
5	-	-	+	173,4	84,80
6	+	-	+	191,9	40,56
7	-	+	+	195,6	37,99
8	+	+	+	217,7	39,94
9a	0	0	0	191,9	36,07
9b	0	0	0	-	-
9c	0	0	0	-	-

Os valores de DQO nos ensaios 1, 2 e 5 são os mesmos Tabela 11, porém o ensaio 5 foi escolhido como a melhor condição de trabalho, tendo em vista uma alta quantidade de adsorção ($101,48 \text{ mg.g}^{-1}$), o menor valor de DQO ($173,4 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) e um alto valor de germinação (84,80%).

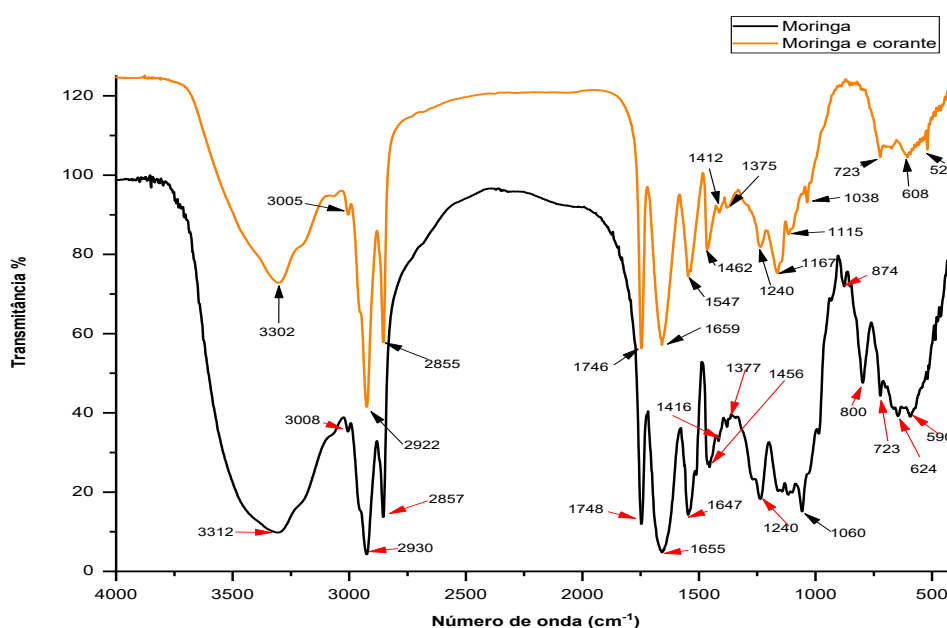
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

5.2.1 Caracterização do FTIR

De acordo com Çelekli et al. (2019) a superfície *Moringa oleífera Lam* é composta por proteínas, lipídeos e polissacarídeos.

O gráfico do FTIR, Figura 13, apresenta as bandas definidas antes e depois da adsorção do corante remazol ultra amarelo RGBN.

Figura 13 - Espectros de radiação infravermelho do corante adsorvido na *Moringa oleífera Lam* e apenas *Moringa oleífera Lam*. ($C_o = 100 \text{ mg L}^{-1}$, tamanho da partícula $250 \mu\text{m}$, agitação 450 rpm e $T = 298 \text{ K}$).

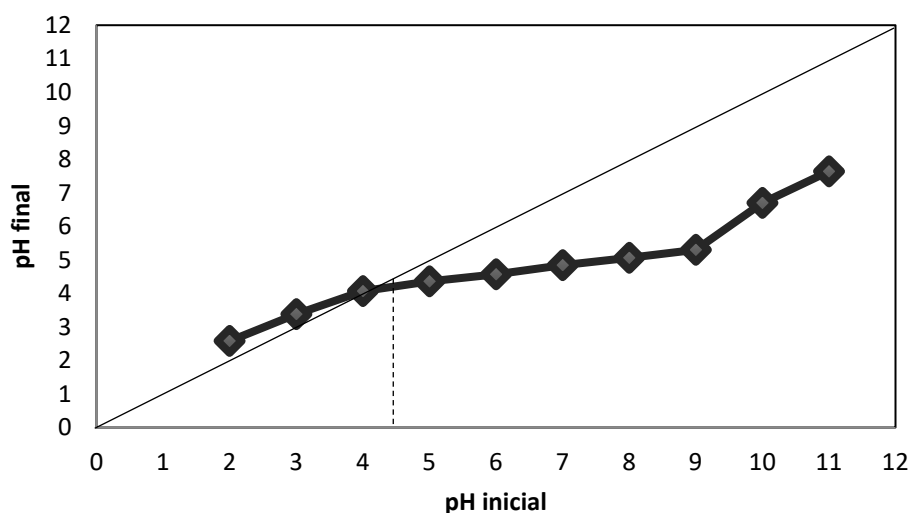


Antes da adsorção (espectro preto) o espectro da *Moringa oleífera Lam* apresenta bandas características em 3312 cm^{-1} referentes aos grupos -OH e -NH_2 , 2922 cm^{-1} C-H alifático, 1748 cm^{-1} -COOH ácidos carboxílicos e grupo carbonila da hemicelulose, 1659 cm^{-1} -C=O amidas, 1455 cm^{-1} -OH e -C-O estiramento, 1240 cm^{-1} C-O estiramento (SKOOG et al., 2013). Após a adsorção (espectro laranja) podemos destacar a presença de bandas entre 1200 a 1500 cm^{-1} com o surgimento de um pico em 1167 cm^{-1} e outro desaparecendo em 1060 cm^{-1} (espectro preto), principalmente no que se refere aos grupos responsáveis pela adsorção no adsorvente (proteínas). Os resultados encontrados neste estudo estão em concordância com outros artigos científicos (ÇELEKLI et al. 2019; SHIRANI et al., 2018).

5.2.2 Caracterização do Ponto de carga Zero

A superfície da *Moringa oleífera Lam*, nesta caracterização, tende a uma carga zero (AHMAD; KUMAR, 2010; DA SILVA, 2015). Como citado na seção 3.4, o pH é uma das condições experimentais capaz de proporcionar eficiência ou não na ativação dos sítios disponíveis, pois, altera o mecanismo de adsorção na superfície do adsorvente (FAKHRI; ADAMI, 2014; MARTINS et al., 2015). A Figura 14 mostra o gráfico do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) para a superfície da *Moringa oleífera Lam*.

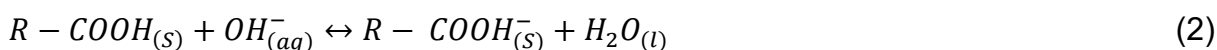
Figura 14 - O pH_{PCZ} da *Moringa oleífera am*.



Através do gráfico de pH é possível observar no intervalo entre 4 e 9 parece haver uma certa estabilização. Neste sentido, o campo elétrico superficial das partículas presentes na *Moringa oleífera Lam* se equipara a um tampão.

A proteína, lipídios e carboidratos são compostos que caracterizam a superfície da *Moringa oleífera Lam*, sendo principais responsáveis pela variação de sua carga superficial. Com isso, é possível analisar as reações destes grupos funcionais diante de variações de pH do meio. Neste contexto, as possíveis reações de dissociação e protonação podem ser expressas da seguinte forma (DAMASIO, 2015):

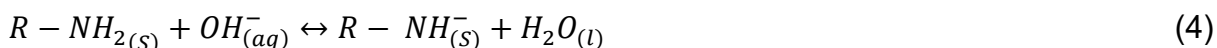
Dissociação do grupo carboxílico:



Dissociação do grupo hidroxila:

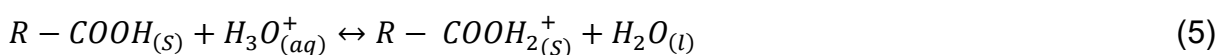


Dissociação do grupo amina:

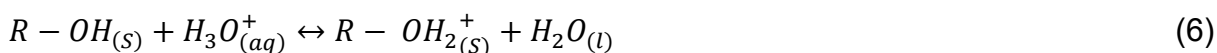


Se o pH da solução do corante amarelo estiver acima do pH_{PCZ} encontrado na superfície da *Moringa oleífera Lam*, é sinal que a carga negativa prevalece devido a dissociação destes grupos funcionais. Caso o contrário, se o pH da solução estiver abaixo do pH_{PCZ} ocasionará a protonação destes.

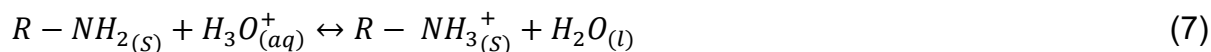
Protonação do grupo carboxílico:



Protonação do grupo hidroxila:



Protonação do grupo amina:



O pH_{PCZ} encontrado foi 4,46 caracterizando que a superfície da *Moringa oleífera Lam* é carregada positivamente. Pois, se o valor do pH_{PCZ} é superior ao pH da solução do corante remazol ultra amarelo RGBN (4,4), uma adsorção de ânions na superfície da *Moringa oleífera Lam* é favorecida. Os resultados dessa caracterização corroboram aos resultados encontrados na literatura, na qual apresenta a proteína catiônica que é a principal responsável pela remoção do corante remazol ultra amarelo RGBN, caracterizado como aniônico (ÇELIKLI et al., 2019).

5.3 ESTUDO DE EQUILÍBRIO

5.3.1 Isotermas de adsorção

O estudo isotérmico apresenta a capacidade de descrever se a adsorção será favorável para o presente trabalho (BELTRÁN-HEREDITA; SANCHEZ-MARTÍN, 2008). A Tabela 11 apresenta os valores numéricos dos parâmetros nos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin.

Tabela 11 - Resultados dos modelos de equilíbrios isotérmicos ($C_0 = 80\text{-}200 \text{ mg L}^{-1}$, tamanho da partícula $250 \text{ }\mu\text{m}$, $m = 0,08 \text{ g}$, $T = 298 \text{ K}$ e $\text{pH } 4,4$).

Isotermas	Parâmetros	Resultados
Langmuir	$q_{\text{máx}}$	126,58
	K_L	0,17
	R^2	0,9978
Freundlich	K_f	64,57
	n	7,24
	R^2	0,9529
Temkin	B	14,38
	K_t	47,47
	R^2	0,9478

A teoria de Langmuir prevê se a adsorção do corante ocorre apenas em uma camada de adsorção (monocamada). Portanto, este modelo pode ser utilizado para determinar o valor de capacidade máxima de adsorção *Moringa oleífera Lam* /corante remazol ultra amarelo RGBN. Através do modelo de linearização, a capacidade máxima ($q_{\text{máx}}$) de remoção do corante amarelo RGBN pela *Moringa oleífera Lam* encontrado foi de 126 mg g^{-1} , apresentando maior eficiência de capacidade quando comparado a outras formas deste adsorvente com corantes azos descritos na literatura (ÇELEKLI et al., 2019) que necessitaram de uma maior massa de *Moringa oleífera Lam* ($0,184 \text{ g}$) para adquirir igual capacidade. Contudo, deve-se evidenciar que no trabalho de Çelekli et al. (2019), alterações no pH da superfície do adsorvente foram realizadas, o que não ocorreu com o adsorvente no estudo aqui proposto. Isso torna-se interessante porque elevadas respostas de adsorção foram obtidas sem a necessidade dessa alteração de pH.

A partir do modelo de Langmuir, pode-se deduzir que a adsorção na superfície da *Moringa oleífera Lam* foi realizada de maneira homogênea e o fator de separação adimensional (R_L) calculado foi de 0,97. A literatura afirma que o intervalo de $0 < R_L < 1$ indica se o soluto, ou seja, o corante preferiu a fase sólida da *Moringa oleífera Lam* à líquida do adsorbato. Ou seja, o valor encontrado foi $R_L < 1$, o que evidenciou que o corante preferiu a superfície da *Moringa oleífera Lam*, ocorrendo uma adsorção favorável (BELLO et al., 2017).

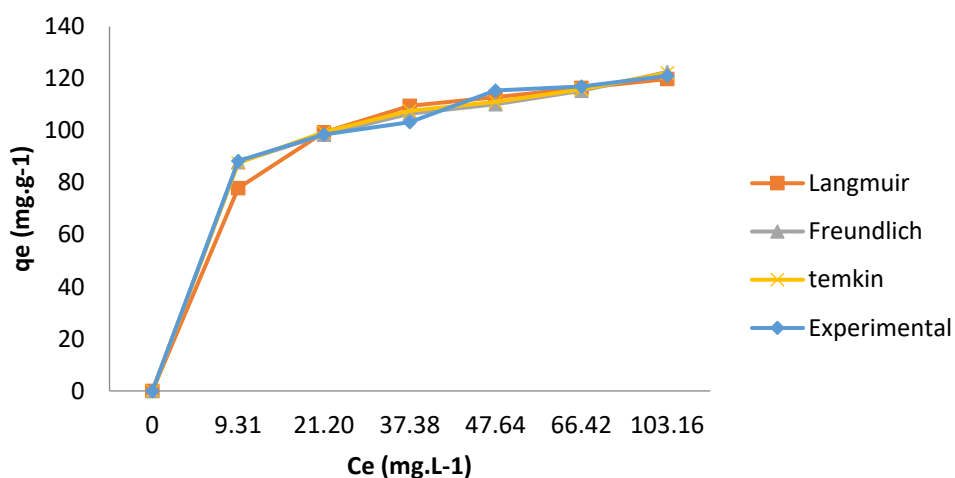
O modelo de Freundlich apresentou o parâmetro de K_f com valor igual a 64,57 indicando a capacidade de adsorção favorecida na condição de comportamento heterogêneo. Outro parâmetro importante neste modelo é a densidade de adsorção (n), os valores de n podem ser definidos pelo intervalo entre 1 e 10, quanto maior o seu valor ($n=7,24$) mais forte a interação entre o corante remazol ultra amarelo RGBN/ *Moringa oleífera* Lam, além de, indicar uma adsorção favorável, corroborando com os resultados dos modelos de Langmuir.

Com relação ao modelo descrito de Temkin, um dos parâmetros, cuja significância se refere a constante relativa de calor de adsorção (B), apresentou um valor de 14,38. Logo, este valor é considerado pela literatura como uma adsorção física (DADA et al., 2012).

Para a determinação dos valores numéricos dos parâmetros das equações descritas nos modelos de isotermas, métodos de linearização foram feitos e seus valores auxiliaram na dedução do melhor modelo que se ajusta aos dados experimentais. Os modelos apresentaram os seguintes valores de coeficientes de determinação (R^2): Langmuir (0,9978), Freundlich (0,9529) e Temkin (0,9478), e seus erros padrões foram: Langmuir ($\pm 0,0138$), Freundlich ($\pm 0,0127$) e Temkin ($\pm 3,2329$). O método com o menor erro padrão e o R^2 próximo de 1, se enquadra no melhor modelo (BELLO et al., 2017; NASCIMENTO et al., 2014), logo o modelo escolhido foi o de Langmuir.

A Figura 15 mostra a interação da quantidade de massa adsorvida de corante remazol ultra amarelo RGBN por unidade de massa do adsorvente (q_e) em função da concentração de adsorvato no equilíbrio (C_e). Este gráfico descreve a saturação, nos sítios dispostos, do adsorvente com o aumento da concentração de adsorvato inicial, na qual pode-se observar esse patamar a partir de 77,92 mg g⁻¹.

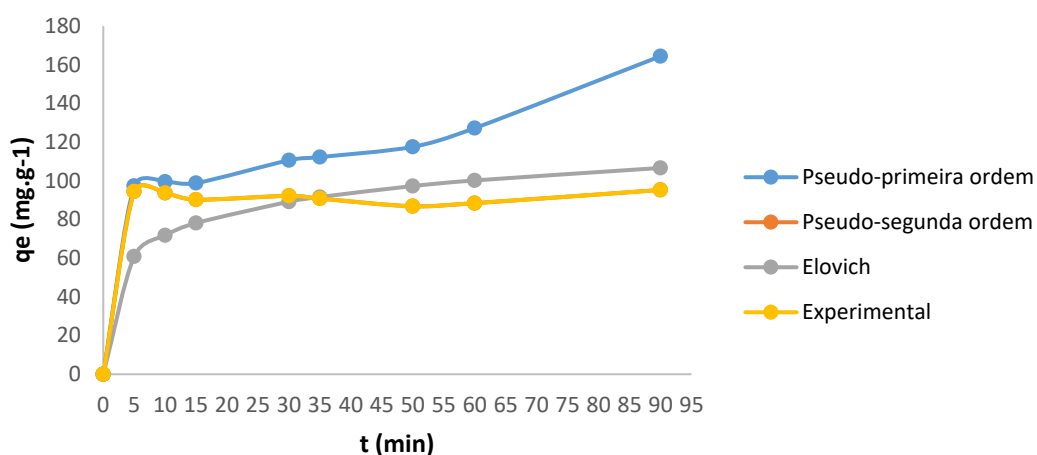
Figura 15 - Isotermas de adsorção do corante amarelo RGBN em *Moringa oleífera* Lam (T=298 K), (C_o = 80-200 mg L⁻¹, tamanho da partícula 250 µm, m=0,08 g, T=298 K e pH 4,4).



5.3.2 Estudo cinético

O estudo cinético é avaliado a partir de variações do tempo de contato entre o corante e o adsorvente. O estudo em questão obteve equilíbrio de adsorção nos primeiros cinco minutos de tratamento, Figura 16.

Figura 16 - Estudo cinético de adsorção do corante amarelo RGBN em *Moringa oleífera* Lam (T=298 K), (C_o = 80-200 mg L⁻¹, tamanho da partícula 250 µm, m=0,08 g, T=298 K e pH 4,4).



Os estudos cinéticos utilizados foram pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich. Dos modelos cinéticos lineares realizados apenas o pseudo-segunda

ordem se enquadrou ao experimento, ou seja, apresentou correlação entre o valor teórico e o experimental, semelhante a outros estudos cinéticos descritos na literatura (HO; MACKAY, 1999). Os dados experimentais se ajustaram bem a esse modelo e a avaliação dada a partir pelos parâmetros de coeficiente de determinação (R^2) e erro padrão. Neste caso, um maior valor de R^2 (0,9966), e menor valor do erro padrão ($\pm 0,0198$). Os resultados dos modelos de equilíbrio cinético estão descritos na Tabela 12.

Tabela 12 - Resultados dos modelos de equilíbrios cinéticos ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, tamanho da partícula $250 \mu\text{m}$, $m=0,08$ e $\text{pH } 4,4$).

	Parâmetros	Resultados
Pseudo-primeira ordem	q_e	6,62
	K_1	-0,0013
	R^2	0,0760
Pseudo-segunda ordem	q_e	92,59
	K_2	52,3
	R^2	0,9966
Elovich	B	0,063
	A	142,59
	R^2	0,5483

O modelo cinético de Elovich expressa, usando modelo linear, a relação entre q_t versus $\ln t$. Por meio desta, uma regressão linear foi formada na qual pode-se obter a constante de dessorção (β) e a taxa de adsorção inicial (α), que são respectivamente 0,063 e 142,59. Apesar, de outros modelos cinéticos anteriormente citados serem mais utilizados para adsorção, ultimamente, este tipo de modelo tem sido bastante aplicado para descrever a adsorção de corantes em soluções aquosas (BELLO et al., 2017; ÇELEKLI et al., 2019).

5.4 ENSAIOS DE DQO

Apesar da resolução nº 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiental (CONAMA) (CONAMA, 2005) que foi alterada pela resolução nº 430 (CONAMA, 2011) não especificar os níveis adequados de DQO para o tratamento de efluentes, o risco de uma elevada carga orgânica pode ocasionar a morte da biota aquática.

Levando em consideração que a adição de *Moringa oleífera Lam* em solução aquosa aumenta consideravelmente a carga orgânica, e consequentemente, a demanda química de oxigênio, o que pode ser analisado nos ensaios 3,4,7 e 8 na Tabela 13, fez-se um estudo da *Moringa oleífera Lam* em água destilada (branco) e a *Moringa oleífera Lam* nas condições experimentais do ensaio 5 para avaliar o percentual de redução de DQO. Levando-se em consideração a demanda química de oxigênio do próprio corante remazol ultra amarelo RGBN avaliado, o percentual de redução de DQO foi de 17,4%.

Tabela 13 - Planejamento fatorial com três pontos centrais referentes ao resultado do estudo do experimento da Demanda Química de Oxigênio (DQO).

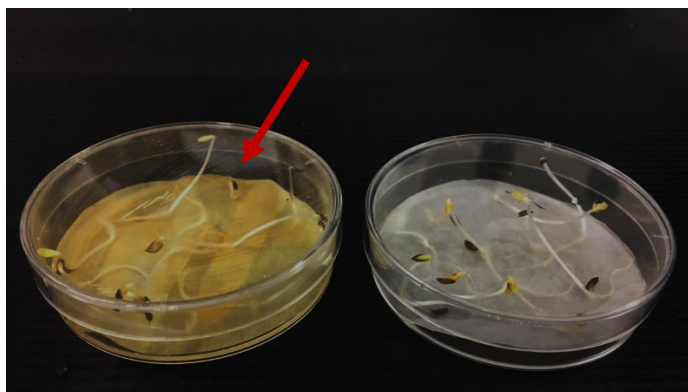
Ensaio	Varáveis			DQO (mg O ₂ L ⁻¹)
	GR	M	AG	
1	-	-	-	173,4
2	+	-	-	173,4
3	-	+	-	199,3
4	+	+	-	221,4
5	-	-	+	173,4
6	+	-	+	191,9
7	-	+	+	195,6
8	+	+	+	217,7
9a	0	0	0	191,9
9b	0	0	0	-
9c	0	0	0	-

5.5 TOXICIDADE DAS AMOSTRAS

Sementes de alface (*Lactuca Sativa*) foram utilizadas para monitorar a toxicidade da solução residual após o processo de tratamento avaliado a partir do planejamento fatorial aplicado.

As sementes foram colocadas em placas de Petri, uma chamada de controle positivo (com corante) e outra com água destilada (controle negativo). O processo de germinação foi observado e após 5 dias as sementes foram quantificadas de acordo com o desenvolvimento de suas raízes e radículas. Na Figura 17, o controle positivo apresentou o crescimento não uniforme de uma semente, indicado por uma seta vermelha, enquanto que no controle negativo (água destilada) todas as sementes apresentaram desenvolvimento uniforme.

Figura 17 - Teste de germinação do controle positivo ao lado esquerdo com corante em uma solução do corante remazol ultra amarelo RGBN de 100 mg L⁻¹; e controle negativo ao lado direito com água destilada.

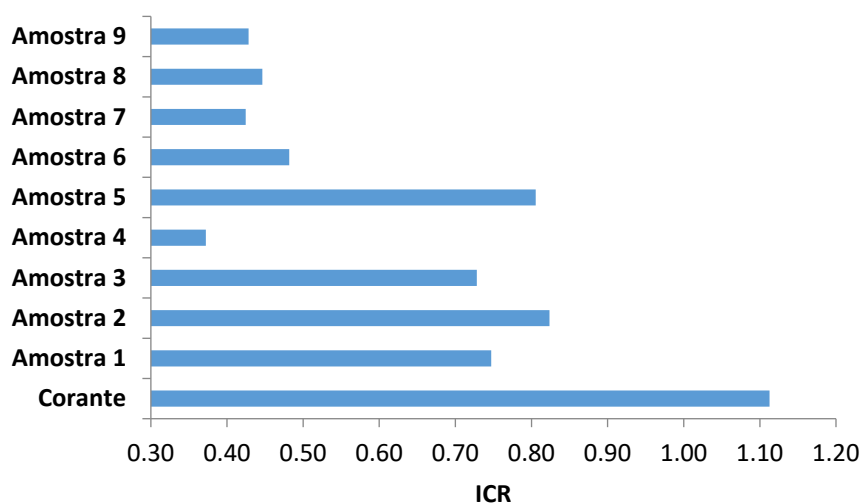


Fonte: Elaboração própria.

O número de sementes germinadas junto ao crescimento das radículas, ou seja, das raízes estão de acordo com os critérios de germinação estabelecidos na literatura (SOBRERO; RONCO, 2004).

Um total de nove amostras mais o corante foi utilizado para calcular o índice do crescimento relativo – ICR (Figura 18). O corante apresentou o maior ICR já que foi usado sem nenhum tratamento. Deve-se ressaltar as soluções não foram diluídas apenas filtradas.

Figura 18 - Índice do crescimento relativo (ICR) de radícula da semente *Lactuca sativa* em diferentes amostras.



De acordo com Young (2012), os valores de *ICR* são diferenciados em três categorias para os efeitos de toxicidade:

- 1 - Inibição do alongamento da raiz: $0 < x < 0,8$;
- 2 - Sem efeito significativo: $0,8 \leq x \leq 1,2$;
- 3 - Estimulação do alongamento radicular: $x > 1,2$.

Os ensaios realizados com a adsorção do corante não foram classificados em nenhuma destas categorias, demonstrando que os efluentes sintéticos tratados com o adsorvente não inibiram o crescimento das radículas. Somente o corante não tratado apresentou inibição do alongamento da raiz (1,11). Os ensaios 2 (86,70) e 5 (84,80) alcançaram porcentagem dos índices de germinação semelhante aos encontrados na literatura (YOUNG et al., 2012).

Apesar dos experimentos 3 e 7 apresentarem os melhores resultados de adsorção, estes apresentaram baixo índice de germinação, o que se reproduz para os demais ensaios. Essa observação também foi descrita na literatura por Bohórquez-Echeverry e Campos-Pinilla (2007).

6. CONCLUSÃO

A aplicação de um planejamento fatorial 2^3 com ponto central determinou que as variáveis, granulometria (nível inferior) e agitação (nível superior), além dos efeitos de interação entre a massa e granulometria (nível inferior) foram os que mais influenciaram no processo de adsorção do corante na moringa. A *Moringa oleífera Lam* demonstrou ser eficiente na adsorção do corante ultra amarelo RGBN, com uma remoção acima de 80% nos experimentos, apesar da utilização de pequenas quantidades de massa do adsorvente.

A determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) indicou que a superfície da *Moringa oleífera Lam* é carregada positivamente e o corante remazol ultra amarelo RGBN em solução apresentava carga negativa, ou seja, a proteína catiônica é a principal responsável pela remoção do corante remazol ultra amarelo RGBN, caracterizado como aniônico.

O estudo de isoterma de adsorção, através do modelo de linearização, apresentou um melhor ajuste ao modelo de Langmuir a partir dos parâmetros de coeficiente de determinação e erro padrão. Já o estudo cinético melhor se ajustou no modelo de pseudo-segunda ordem, por apresentar uma melhor correlação entre o valor teórico e o experimental. Ambos os estudos foram realizados em temperatura ambiente, 298 K, e demonstraram uma ótima remoção, disponibilizando desta forma uma adsorção sem a necessidade deste custo adicional.

As análises de toxicidade e DQO apontam que uma maior quantidade de massa vem a contribuir de forma negativa seus resultados, o que torna o ensaio 5 a condição de trabalho mais favorável para a remoção do corante ultra amarelo RGBN utilizando a *Moringa oleífera Lam*.

A adsorção realizada com o bioadsorvente *Moringa oleífera Lam*, in natura, demonstrou ser tão eficaz quanto outros adsorventes estudados na literatura. Seu uso sem a necessidade de alteração de pH, na interação com o corante remazol ultra amarelo RGBN não biodegradável, e outro processo para ativação superficial deste adsorvente proporcionam um menor custo na realização do tratamento e controle de impactos ambientais, reduzindo custos e etapas de preparação do bioadsorvente.

7. PERSPECTIVAS

- Fazer avaliações mais detalhadas sobre a quantidade de proteínas existentes na amostra do bioadsorvente *Moringa*.
- Realizar o estudo cinético em outras concentrações do corante e assim fazer comparações do processo de adsorção entre os tempos de contatos e os possíveis estados de equilíbrio nestas diferentes concentrações.
- Avaliar o estudo das isothermas a outras temperaturas, para identificar se existe uma outra melhor condição de temperatura para a adsorção do corante remazol ultra amarelo RGBN.

REFERÊNCIAS

ABIT, Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecções. Disponível em: <https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>. Acesso em: 24 de nov. de 2019.

AHMAD, R.; KUMAR, R. Adsorptive removal of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon. *Applied Surface Science*, v. 257, n. 5, p. 1628-1633, 2010.

ALLÈGRE, C. et al. Treatment and reuse of reactive dyeing effluents. *Journal of Membrane Science*, v. 269, n. 1–2, p. 15–34, 2006.

AMAGLOH, F. K.; BENANG, A. Effectiveness of Moringa Oleifera Seed as Coagulant for Water Purification. *African Journal of Agricultural Research*, v. 4, n. 2, p. 119–123, 2009.

ANDRADE, F. de. Remoção de cor de efluentes têxteis com tratamento de lodos ativados e um polieletrólito orgânico. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Curso de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, UFSC, Florianópolis, 2003.

APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20a ed. American Public Health Association. Washington, EUA, 1325 p, 1995.

ASANO, T. et al. Water Reuse. New York: Metcalf & Eddy. 1.ed., 2007.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, n. 1, p. 557–572, 2014.

BAIRD, C.; CANN, M. Environmental Chemistry. New York: Bookman, 4.ed., 2011.

BAPTISTA, A. T. A. et al. Protein fractionation of seeds of *Moringa oleifera* Lam and its application in superficial water treatment. *Separation and Purification Technology*, v. 180, p. 114–124, 2017.

BELLO, O. S. et al. Scavenging Rhodamine B dye using *Moringa oleifera* seed pod. *Chemical Speciation and Bioavailability*, v. 29, n. 1, p. 120–134, 2017.

BELTRAME, L. T. C. Caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de tratamento. 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, UFRN, Natal, 2000.

BELTRÁN-HEREDIA, J. et al. Towards overcoming TOC increase in wastewater treated with Moringa oleifera seed extract. **Chemical Engineering Journal**, v. 188, p. 40–46, 2012.

BELTRÁN-HEREDIA, J. et al. Removal of Alizarin Violet 3R (anthraquinonic dye) from aqueous solutions by natural coagulants. *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, n. 1, p. 43–50, 2009.

BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ MARTÍN, J. Azo dye removal by Moringa oleifera seed extract coagulation. *Coloration Technology*, v. 124, n. 5, p. 310–317, 2008.

BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; DELGADO-REGALADO, A. Removal of carmine indigo dye with Moringa oleifera seed extract. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 48, n. 14, p. 6512–6520, 2009.

BOHÓRQUEZ-ECHEVERRY, P; CAMPOS-PINILLA, C. Assessment of Lactuca sativa and Selenastrum capricornutum like Indicators of Water Toxicity. *Universitas Scientiarum*, v.12, p.83–98, 2007.

BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA, E. Adsorption Process for Water Treatment Purification: 1^a ed. Switzerland: Springer, 2017.

BRAILE, P. M., CAVALCANTE, J. E. W. A. Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais, 18. Ed. São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB, p. 764; 1993.

BRITO, M. J. P. et al. Adsorption of the textile dye Dianix® royal blue CC onto carbons obtained from yellow mombin fruit stones and activated with KOH and H₃PO₄: kinetics, adsorption equilibrium and thermodynamic studies. *Powder Technology*, v. 339, p. 334–343, 2018.

CALADA, Verônica; MONTGOMERY, Douglas C. Planejamento de Experimentos usando Statistica. Rio de Janeiro: E-Paper Serviços Editoriais, 2003.

ÇELEKLI, A.; AL-NUAIMI, A. I.; BOZKURT, H. Adsorption kinetic and isotherms of Reactive Red 120 on Moringa oleifera seed as an eco-friendly process. *Journal of Molecular Structure*, v. 1195, p. 168–178, 2019.

CINEP, Companhia de Desenvolvimento da Paraíba. Disponível em: http://www.cinep.pb.gov.br/portal/?page_id=294. Acesso em: 24 de nov. de 2019.

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

COLLINS, J., BOLTON, J.R. *Advanced Oxidation Handbook*. first ed. Denver: American Water Works Association, 2016.

CONAMA: CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de maio de 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso em: nov. de 2018.

CONAMA: CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA nº 410, de 13 de maio de 2011. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: ago. de 2020.

COSTA, C. R. et al. A TOXICIDADE EM AMBIENTES AQUÁTICOS: DISCUSSÃO E MÉTODOS DE AVALIAÇÃO. *Química Nova*, v. 31, n. 7, p. 1820–1830, 2008.

DABROWSKI. A. Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, p. 135-224, out. 2001.

DADA, A. O. et al. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich itiolsotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *Journal of Applied Chemistry*, v. 3, n. 1, p. 38-45, 2012.

DAMASIO, F. Q. Remoção de diclofenaco do meio aquoso utilizando sementes de Moringa oleífera. 2015. Dissertação (Mestrado em Química). Curso de Pós-graduação em Química, UFU, Uberlândia, 2015.

DA SILVA, N. C., Adsorção de antibióticos em meio aquoso utilizando diferentes

adsorventes. 2015. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais). Curso de Pós-graduação em Ciências dos Materiais, UNESP, Ilha Solteira, 2015.

DA SILVA, G. F. et al. Potencialidades da *Moringa oleifera* Lam – São Cristóvão: Universidade Federal de Sergipe, 2018.

DE ALVARENGA, J. M. et al. Partition study of textile dye Remazol Yellow Gold RNL in aqueous two-phase systems. *Fluid Phase Equilibria*, v. 391, p. 1–8, 2015.

DELELEGN, A.; SAHILE, S.; HUSEN, A. Water purification and antibacterial efficacy of *Moringa oleifera* Lam. *Agriculture & Food Security*, p. 1–10, 2018.

DE OLIVEIRA, F. M. Resíduos agroindustriais como adsorvente para remoção de azul de metileno em meio aquoso. 2016. Dissertação (Mestrado em Química). Curso de Pós-Graduação em Química, UFG, Catalão, 2016.

DE QUEIROGA, L. N. Intercalação de etilenodiamina em vermiculita e adsorção do corante reativo azul de remazol RN utilizando métodos quimiométricos. 2012. Dissertação (Mestrado em Química). Curso de Pós-graduação em Química, UFPB, João Pessoa, 2012.

DEPOSITPHOTOS. Índia, Rajastão, tingimento processo material em uma fábrica de Jaipur, centro da indústria têxtil. Disponível em: <https://pt.depositphotos.com/114159868/stock-video-dyeing-material-process-in-a.html>. Acesso em: 24 de nov. de 2019.

DOS SANTOS, A. B. dos, CERVANTES, F. J., VAN LIER, J. B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology*, v. 98, p-2369-2385, 2007.

DOTTO, J. et al. Performance of different coagulants in the coagulation/flocculation process of textile wastewater. *Journal of Cleaner Production*, v. 208, p. 656–665, 2019.

DUMAN, O.; TUNÇ, S.; GÜRKAN POLAT, T. Adsorptive removal of triarylmethane dye (Basic Red 9) from aqueous solution by sepiolite as effective and low-cost adsorbent. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 210, p. 176–184, 2015.

ENMODA. WorkShop online processo de estamparia têxtil. Disponível em:

<https://www.enmoda.com.br/curso/workshoponline-processosdeestampariatextil>.

Acesso em: 24 de nov. de 2019.

ESPARZA, J. L.; GÓMEZ, M.; DOMINGO, J. L. Role of Melatonin in Aluminum-Related Neurodegenerative Disorders: a Review. *Biological Trace Element Research*, v. 188, n. 1, p. 60–67, 2019.

FAKHRI, A.; ADAMI, S. Adsorption and thermodynamic study of Cephalosporins antibiotics from aqueous solution onto MgO nanoparticles. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 45, n. 3, p. 1001–1006, 2014.

FERNANDES, N. C. Estudo ecotoxicológico de corantes têxtil e remediação por Feton e Feton-like. 2018. Dissertação (Mestrado em Inovação Farmacêutica). Curso de Pós-graduação Inovação Farmacêutica, UFG, Goiânia, 2018.

FERREIRA, A. P. Remoção do corante remazol amarelo ouro RNL 150% por fotocatalise homogênea. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFPE, Recife, 2009.

FUNARI, Pedro Paulo e NOELLI, Francisco. *Pré-História do Brasil; As origens do homem brasileiro; O Brasil antes de Cabral; Descobertas arqueológicas recentes*. São Paulo: Contexto, 2002

GALLÃO, M.I.; DAMASCENO, F.; BRITO, E.S. Chemical and structural evaluation of moringa seeds. *Revista Ciência Agronômica*, v.37, n.1, p .106-109, 2006.

GARCIA, E. F. Estudo sobre desreguladores endócrinos em sistemas aquáticos: detecção e perspectivas de tratamento das águas do rio aporé-ms/go, utilizando-se adsorventes 54 sólidos. 2014. 305 f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais), Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2014.

GRANER, C. A. F.; ZUCCARI, M. L.; PINHO, S.Z. Determinação da demanda química de oxigênio em águas por espectrofotometria simultânea dos íons crômio (III) e dicromato. *Eclet. Quím.*, São Paulo, v. 23, p. 31-44, 1998.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Revisão: corantes têxteis. *Química Nova*, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.

GÜRSSES A. et al. Classification of Dye and Pigments. In: Dyes and Pigments. SpringerBriefs in Molecular Science. Springer, Cham, 2016.

HARRIS, R. G.; WELLS, J. D.; JOHNSON, B. B. Selective adsorption of dyes and other organic molecules to kaolinite and oxide surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 180, n. 1–2, p. 131–140, 2001.

HO, Y. S; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biotechnology*, v.37, n.1, p. 451–465, 1999.

HODGSON, E. A Textbook of Modern Toxicology. 3rd ed., John Wiley & Sons: New Jersey, 2004.

HOLKAR, C. R. et al. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *Journal of Environmental Management*, v. 182, p. 351–366, 2016.

HU, Q. H. et al. Adsorption study for removal of basic red dye using bentonite. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 45, n. 2, p. 733–738, 2006.

HUANG, C.; CHEN, S.; PAN, R.J. Optimal condition for modification of Chitosan: a biopolymer for coagulation of colloidal particles. *Water Research*, v. 34, n. 3, p. 1057, 2000.

HUNGER, Klaus. *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. Third Edition. Kelkheim: WILEY-VICH, 2003.

JOSHI, M; BANSAL, R.; PURWAR, R. Colour removal from textile effluents. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, v.29, p.239-59, 2004.

KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 4, p. 4676–4697, 2018.

LAGERGREN, S. Zur Theorie der Sogenannten Adsorption Gelöster Stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.

LALNUNHLIMI, S.; VEENAGAYATHRI, K. Decolorization of azo dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium. *Brazilian Journal of Microbiology*, v. 47, n. 1, p. 39–46, 2016.

LEAL, T. W. et al. Textile wastewater treatment using low-cost adsorbent aiming the water reuse in dyeing process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 2, p. 2705–2712, 2018.

LUZ, L. DE A. et al. Structural characterization of coagulant *Moringa oleifera* Lectin and its effect on hemostatic parameters. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 58, p. 31–36, 2013.

LYU, J. et al. Testing the toxicity of metals, phenol, effluents, and receiving waters by root elongation in *Lactuca sativa* L. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 149, n. November 2017, p. 225–232, 2018.

MARTINS, A.C. et al. Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: Kinetic and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*, v. 260, n. 1, p. 291–299, 2015.

MEDEIROS, A. G. de. Oxidação Química na Degradação de Corantes em Efluentes Têxteis. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos). Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, UNIVILLE, Joinville, 2011.

MOUNI, L. et al. Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Applied Clay Science*, v. 153, n. November 2017, p. 38–45, 2018.

MUKHERJEE, T. et al. Optimization of adsorbent derived from non-biodegradable waste employing response surface methodology toward the removal of dye solutions. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 16, n. 12, p. 8671–8678, 2019.

NASCIMENTO, R. F. do, et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NDABIGENGESERE, A.; NARASIAH, K. S.; TALBOT, B. G. Active agents and mechanism of coagulation of turbid waters using *Moringa oleifera*. *Water Research*, v. 29, n. 2, p. 703–710, 1995.

NETO, B. B de; BRUNS, R. E.; SCARMINIO, I. E. Como fazer experimentos: 4ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

NOGUEIRA, Elaine Maria de Souza et al. (org). Conservação dos recursos naturais. Paulo Afonso: SABEH, 2016. 138 p.

PARK, J. et al. The sensitivity of an hydroponic lettuce root elongation bioassay to metals, phenol and wastewaters. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 126, p. 147–153, 2016.

PECORA, H. B. et al. Bioassays and coagulation studies using *Moringa oleifera* seeds for the removal of textile dyes. *Water Science and Technology*, v. 78, n. 8, p. 1679–1692, 2018.

PINTEREST. Disponível em: <https://br.pinterest.com/pin/712413234795565333/>. Acesso em: 17 de set. de 2020.

PIRES, E. C.; CHAPARRO, T. R. Toxicity evaluation as a tool to assess the performance of na anaerobic immobilized biomass reator. *Dyna. Medellín*, v. 77, n. 164, p. 284-391, 2010.

RADOVICH, T. Farm and Forestry Production and Marketing Profile for *Moringa* (*Moringa oleifera*). In: Elevitch, C.R. (ed.). *Specialty Crops for Pacific Island Agroforestry. Permanent Agriculture Resources (PAR)*. Holualoa, Hawai'i. 2011. 11p.

RAJORIYA, S. et al. Treatment of textile dyeing industry effluent using hydrodynamic cavitation in combination with advanced oxidation reagents. *Journal of Hazardous Materials*, v. 344, p. 1109–1115, 2018.

ROBINSON, T. et al. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresourse Technology*, v.77, p.247-55, 2001.

RODRIGUES, Maria Isabel; LEMMA, Antônio Francisco. *Planejamentos de experimentos e otimização de processos*. 3ª Ed. – Campinas, SP: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2014.

RAVAL, N. P.; SHAH, P. U.; SHAH, N. K. Adsorptive amputation of hazardous azo dye Congo red from wastewater: a critical review. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 23, n. 15, p. 14810–14853, 2016.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; GHEBREMICHAEL, K.; BELTRÁN-HEREDIA, J. Comparison of single-step and two-step purified coagulants from *Moringa oleifera* seed for turbidity and DOC removal. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 15, p. 6259–6261, 2010.

SARAYU, K.; SANDHYA, S. Current technologies for biological treatment of textile wastewater - A review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 167, n. 3, p. 645–661, 2012.

SILVA, C. M., Degradação de corantes e remediação de efluentes têxteis por extrato bruto de peroxidase de nabo. 2011. Tese (Doutorado em Agroquímica). Curso de Pós-graduação em Agroquímica, UFLA, Lavras, 2011.

SKOOG, Douglas A. et al. *Fundamentos de Química Analítica*. 8ª Ed. São Paulo: Cengage learning, 2013.

SOBRERO, M. C.; RONCO, A. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga *Lactuca sativa* L. In: ROMERO, P. R.; CANTÚ, A. M. (Eds). *Ensayos toxicológicos para la evaluación de sustancias químicas en agua y suelo: la experiencia en México*. 1. ed. México: Instituto Nacional de Ecología, 2008. 414 p. Disponível em: https://books.google.com.br/books?id=wdJWUOj81isC&printsec=frontcover&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false. Acesso em: jun. de 2018.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II - Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais. *Química Nova*, v. 29, n. 2, p. 338–350, 2006.

YOUNG, B. J. et al. Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 76, n. 1, p. 182–186, 2012.

YU, M.-H. *Environmental Toxicology: Biological and Health Effects of Pollutants*. 2nd ed., CRC Press: Boca Raton, 2005.

ZAKRZEWSKI, S. F. *Principles of Environmental Toxicology*. American Chemical Society: Washington, 1994.

ZANONI, M. V. B.; YANAMAKA, H. *Corantes: Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento*. 1ª Ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016.