

MARIA V. BOLDRIN ZANONI  
HIDEKO YAMANAKA  
(ORGS.)

**CULTURA  
ACADÊMICA**  
*Editora*

# CORANTES

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA,  
TOXICOLÓGICA, MÉTODOS DE  
DETECÇÃO E TRATAMENTO

F R O N T E I R A S



# CORANTES

Conselho Editorial Acadêmico  
responsável pela publicação desta obra

Maria José Soares Mendes Giannini  
Maysa Furlan  
Erivaldo Antonio da Silva  
Rogéria Aragão de Souza

MARIA V. BOLDRIN ZANONI  
HIDEKO YAMANAKA  
(ORGS.)

**CORANTES**  
CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA,  
TOXICOLÓGICA, MÉTODOS DE  
DETECÇÃO E TRATAMENTO

**CULTURA**  
**ACADÊMICA**   

---

*Editora*

© 2016 Editora UNESP  
Cultura Acadêmica  
Praça da Sé, 108  
01001-900 – São Paulo – SP  
Tel.: (0xx11) 3242-7171  
Fax: (0xx11) 3242-7172  
www.culturaacademica.com.br  
www.livrariaunesp.com.br  
feu@editora.unesp.br

CIP – Brasil. Catalogação na fonte  
Sindicato Nacional dos Editores de Livros, RJ

---

C797

Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento / Org. Maria V. Boldrin Zanoni, Hideko Yamanaka. 1. ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016.

ISBN 978-85-7983-780-7

1. Corantes e coloração. 2. Química. I. Zanoni, Maria V. Boldrin.  
II. Yamanaka, Hideko.

16-35638

CDD: 610.8

CDU: 544

---

Editora afiliada:

  
Asociación de Editoriales Universitarias  
de América Latina y el Caribe

  
Associação Brasileira de  
Editoras Universitárias

# SUMÁRIO

Apresentação 7

## PARTE I

### **Corantes: classificação e propriedades**

- 1 Corantes têxteis 13
- 2 Corantes alimentícios 37
- 3 A tintura do couro 55
- 4 Corantes de combustíveis: da marcação aos métodos de detecção 65
- 5 Corantes de cabelo 87

## PARTE II

### **Toxicidade dos corantes**

- 6 Toxicidade em humanos 107
- 7 Ecotoxicidade de corantes para organismos aquáticos 123
- 8 Exposição a corantes: o perigo toxicogenético por trás das cores 139

**Parte III**  
**Métodos analíticos**  
**para determinação de corantes**

- 9 Detecção de corantes por métodos óticos 149
- 10 Eletroanálise de corantes 159
- 11 Cromatografia aplicada na análise de corantes 179
- 12 Polímero Molecularmente Impresso (MIP)  
como fase sensora e como sorvente 199

**Parte IV**  
**Tratamento de rejeitos de corantes**

- 13 Análise crítica dos processos empregados no tratamento  
de efluentes têxteis 215
- 14 Degradação de corantes por processos baseados na reação  
de Fenton 241
- 15 Contribuições da fotocatalise heterogênea e fotoeletrocatalise no  
tratamento de efluentes contendo corantes 261

- Referências bibliográficas 283
- Sobre os autores 341

# APRESENTAÇÃO

Os corantes sintéticos são compostos orgânicos extensivamente usados em diversas áreas, dentre as quais podemos destacar a indústria têxtil, farmacêutica, de cosméticos, de plásticos, de couros, fotográfica, automobilística, de papel e alimentícia. Eles são utilizados em substituição aos corantes naturais desde 1856, após a síntese do primeiro corante artificial levada a cabo por W. H. Perkin, na Inglaterra. O emprego predominante de corantes sintéticos em detrimento de corantes naturais tem sido justificado pelo menor custo de produção, pela infinita possibilidade de síntese com grupos cromóforos e auxocrômicos diferenciados que ampliam a diversidade de cores e tonalidades, pelo maior grau de pureza, pelo alto controle da fidelidade da cor e pela maior fixação. Estima-se que mundialmente sejam produzidas milhões de toneladas de corantes, refletindo um mercado próspero que movimenta cerca de US\$ 7,7 bilhões/ano, sem considerar a produção de pigmentos. Segundo a Associação Brasileira da Indústria Química (Abiquim, 2008), o Brasil produz grande quantidade de corantes, porém não é autossuficiente: nos últimos cinco anos, a demanda provocou um vertiginoso crescimento das importações de corantes, imprescindíveis sobretudo para o desenvolvimento da indústria têxtil brasileira, atualmente com o sexto maior parque mundial e responsável por milhões de empregos diretos e indiretos.



Com a produção em larga escala e a ampla aplicação industrial, as perdas também são consideráveis: cerca de 1% a 2% desses corantes são perdidos durante o processo de produção, que envolve sínteses complexas com até 500 etapas; aproximadamente 20% a 50% dos corantes empregados na indústria têxtil se perde devido à má fixação durante a etapa de tintura; e cerca de 70% dos corantes usados na tintura de cabelo são descartados na água de lavagem. Consequentemente, cerca de meia tonelada dessa classe de compostos é lançada diariamente no ambiente. Dada sua estrutura complexa e a diversificação da matriz durante o processo de tintura, muitos desses resíduos não são devidamente tratados pelos processos convencionais, o que pode provocar séria contaminação ambiental com graves riscos à flora e à fauna. Somado à legislação ineficiente, esse problema tem sido um sério desafio para os cientistas ambientais e tem despertado grande preocupação pública.

Além da expansão das atividades industriais nos últimos anos, o crescimento demográfico também tem sido responsável pelo aumento exponencial do consumo de água potável, embora seu suprimento continue inalterado, colocando em risco o acesso de todos à água de boa qualidade com preço economicamente viável. Dentro dessa temática, a detecção, a quantificação, a avaliação da toxicidade e o tratamento dos rejeitos das atividades envolvendo corantes em águas superficiais são de suma importância para o controle de poluentes, bem como para determinar limites de produção que respeitem o meio ambiente e a saúde humana e para auxiliar no estabelecimento de legislação ambiental.

O presente livro procura fornecer uma abordagem química dos principais tipos e empregos de corantes, bem como uma análise crítica sobre a genotoxicidade/toxicidade de corantes presentes como contaminantes e seus derivados, além de apresentar uma retrospectiva dos métodos analíticos usados na identificação e na determinação de corantes em formulações, efluentes, águas superficiais, sedimentos e água potável. Os efeitos sobre a ecotoxicidade dos corantes também são abordados, apresentando os resultados mais inovadores e uma revisão sobre os métodos disponíveis para tratamento de diversos tipos de corantes e as principais contribuições dos processos oxidativos avançados,

com ênfase na remoção de corantes a partir dos métodos de Fenton, foto-Fenton, fotoeletro-Fenton, fotocátalise e fotoeletrocátalise.

O presente trabalho é fruto da brilhante cooperação entre as pesquisadoras Daisy Maria Fávero Salvadori, Hideko Yamanaka, Maria Del Pilar Taboada Sotomayor, Maria Valnice Boldrin Zanoni, Maysa Furlan e Raquel Fernandes Pupo Nogueira, todas docentes da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp), e Danielle Palma Oliveira da Universidade de São Paulo (USP), Gíselá Aragão Umbuzeiro da Universidade de Campinas (Unicamp) e dos respectivos colaboradores durante o desenvolvimento do projeto temático intitulado “Avaliação da Ocorrência, Toxicidade/Genotoxicidade e Processos Para Degradação de Corantes em Efluentes e Águas Superficiais” no período de 2010-2015.

É importante obter diagnósticos sobre os corantes com o intuito de contribuir com as instituições ambientais na elaboração de legislação mais consistente para o descarte de corantes. A colaboração dos pesquisadores envolvidos neste livro agrega o conhecimento de cada um sobre aspectos essenciais para o entendimento de corantes, conhecimento que só pode avançar quando colocado em abordagem multidisciplinar.

*Maria Valnice Boldrin Zanoni  
Hideko Yamanaka  
Organizadoras*



PARTE I

# CORANTES:

## CLASSIFICAÇÃO E PROPRIEDADES

Os corantes utilizados na indústria são substâncias orgânicas complexas com alta absorvidade, contendo centros cromóforos baseados em grupo funcionais diversificados, tais como azo, antraquinona, polimetino, nitro, nitroso, arilmetano, xanteno, cumarino e outros. Esses corantes também apresentam propriedades físico-químicas diversificadas essenciais para fixação nos diferentes tipos de fibras naturais (algodão, seda, couro e cabelo) e sintéticas (poliamida, poliéster, acetato de celulose). Dessa forma, eles podem ser comercialmente classificados como reativos, diretos, ácidos, a cuba, sulfurosos, dispersos, pré-metalizados, branqueadores ópticos etc.

Nesta primeira parte do livro, pretende-se oferecer uma visão global dos principais tipos de corantes usados em diferentes seguimentos, tais como na indústria têxtil e alimentícia, nos curtumes, nos marcadores de combustível e na tintura de cabelo.



# 1

## CORANTES TÊXTEIS

*Patricia Alves Carneiro*  
*Maria Valnice Boldrin Zanoni*

### 1.1 Uma breve resenha histórica – do passado ao futuro colorindo a vida

Desde os primórdios da civilização, a humanidade busca atribuir cor a objetos e tecidos, fazendo uso de substâncias coloridas obtidas inicialmente a partir de fontes naturais. A literatura reporta a prática do tingimento no ano 2000 a. C. pelos fenícios (King; Stager, 2002). Segundo Venkataraman (1971), são oriundos da China e da Índia os primeiros processos de tingimento, nos quais era empregada cera para recobrir as partes que não seriam tingidas.

Os registros históricos mencionam, por exemplo, o uso do índigo, obtido de uma planta nativa da Ásia (*Indigofera tinctoria*), a extração da alizarina a partir do extrato das raízes da garança, uma trepadeira da família das rubiáceas oriunda da África, e ainda do corante indigoide púrpura real, ou púrpura de Tiro, descoberto pelos fenícios a partir da secreção de uma glândula de um molusco de água salgada, o múrice ou murex, e cuja tonalidade era obtida após exposição à luz e ao ar (Zollinger, 1991). Neste último caso, o uso do corante garantia ao usuário *status* de clero ou de nobreza, uma vez que eram necessários doze mil moluscos para a obtenção de apenas 1,5 grama de corante (King; Stager, 2002).

O uso de corantes naturais e o processo de tingimento tornaram-se tão importantes para a humanidade que há registros pré-históricos do uso de substâncias encontradas na natureza, em especial de origem vegetal e animal, para colorir paredes de cavernas e outros objetos. Até mesmo o processo de obtenção é encontrado em hieróglifos egípcios, nos quais é possível observar a descrição completa da extração de corantes naturais e sua aplicação no tingimento (Brunello, 1973).

Centenas de anos foram necessários para o desenvolvimento e a obtenção de substâncias que promovessem de forma mais eficiente e com maior qualidade o processo de tingimento. Ao longo desses anos alguns trabalhos passaram despercebidos, como a descobertas de P. Woulfe em 1771, que tratou índigo com ácido nítrico para a obtenção de ácido pícrico, que ocasionalmente era empregado para tingir de amarelo a seda. Infelizmente sua descoberta não atraiu tanta atenção (Zollinger, 1991).

Em 1834 o químico alemão Friedrich Runge estava trabalhando com benzeno, que era um dos constituintes do alcatrão do carvão. Runge notou que, quando o benzeno era tratado com cloreto de lima, uma mistura de hipoclorito/cloreto e hidróxido de cálcio, uma coloração azul era produzida e a ela deu o nome de cianol. Outros químicos fizeram descobertas similares, atribuindo a elas diferentes nomes. Em 1855 o químico alemão August Wilhelm Von Hofmann, observando todos esses compostos, descobriu que se tratavam da mesma substância e chamou-a de anilina. Contudo Hofmann preferiu estudar as propriedades da anilina em detrimento da beleza da cor obtida. Hofmann estava interessado nas moléculas de benzeno e anilina obtidas a partir do alcatrão, as quais denominou de aromáticas devido ao doce odor. Hofmann acreditava que os estudos com a anilina poderiam resultar no derivado quinina, que até então era o único composto utilizado para o tratamento de malária (Burch, 2010).

Em 1856 o talentoso químico inglês Wiliam Henry Perkin, trabalhando sob orientação de Fumam, investigava a síntese de quinina e acreditava que seria possível a obtenção desta por meio da oxidação de bases de alcatrão do carvão, como anilina e toluidina, com um reagente oxidante, empregando dicromato de potássio para esse propósito. Infelizmente, Perkin não obteve sucesso para a síntese do

complexo heterocíclico do quinina, mas suas investigações resultaram na obtenção de uma solução de cor púrpura intensa com metanol. É o principal: quando empregada para tingimento de seda, ela produzia uma cor viva, resistente à lavagem e à exposição à luz do sol durante semanas. O composto de Perkin foi logo patenteado e passou a ser produzido e comercializado em 1857 como nome de malva ou mauveína. O momento era propício para a descoberta acidental de Perkin, uma vez que a Inglaterra vivia o auge da Revolução Industrial, e o alcatrão, fonte principal da anilina, era produzido em quantidade razoável para a fabricação do coque (Hunger, 2003; Zollinger, 1991).

Nesse mesmo ano, outro corante foi descoberto por C. H. G. Williams e denominado de cianina, mas seu uso para tingimento não foi imediato, ganhando grande atração anos depois em aplicações fotográficas (Zollinger, 1991).

É certo que o trabalho de Perkin atraiu a atenção de outros químicos, estimulando-os a executar experimentos semelhantes, corroborando em 1858, na Inglaterra, para a descoberta por Peter Griess de diazo compostos, levando, a partir de então, ao desenvolvimento da mais ampla classe de corantes sintéticos, comumente chamados corantes azo (Hunger, 1994; Zollinger, 1991). A partir de 1861 foi iniciada a produção em larga escala dessa classe de corante e, nos dias de hoje, milhares de diferentes tipos de corantes e pigmentos estão disponíveis comercialmente graças ao conhecimento adquirido pela síntese orgânica e pelos mecanismos de reação (Guaratini; Zanoni, 2000; Zollinger, 1991).

Atualmente o *Colour Index* – publicação conjunta da Society of Dyers and Colourists (SDC) e da American Association of Textile Chemists and Colourist (AATCC) – lista em sua última edição mais de 34.500 corantes e pigmentos produzidos em larga escala e empregados para diversos propósitos, além de mais de 11 mil produtos catalogados pelo nome comercial (*Colour Index*, 2015a). Entretanto, nas recentes investigações de síntese pela busca de novos compostos, o foco não é o aumento da gama de cores, mas a otimização dos processos de fabricação, a economia nos métodos de aplicação, os aspectos ecológicos envolvidos e a aplicação para outros tipos de substratos, como diversas fibras sintéticas.



## 1.2 Definição dos corantes têxteis

Frequentemente os termos corantes e pigmentos são confundidos até mesmo no meio acadêmico. É importante a distinção clara entre os termos corantes, pigmentos e colorantes. Há uma diferenciação entre eles cuja abordagem é requerida, uma vez que algumas vezes esses termos são erroneamente empregados como sinônimos. Todos os corantes e pigmentos na ausência de aditivos são colorantes, pois quando estão presentes no substrato modificam seletivamente a reflexão ou a transmissão da luz incidente (Zollinger, 1991). O termo colorante não é tão usual e é empregado com maior frequência no setor de tintas. Corantes e pigmentos são substâncias químicas obtidas a partir de fontes naturais ou de maneira sintética, de origem orgânica ou inorgânica, e empregadas com o propósito de colorir substratos diversos. Contudo, é justamente o modo de aplicação no substrato que os diferenciam (Shore, 2002).

Pigmentos necessitam ser incorporados ao substrato por meio de um composto adicional como, por exemplo, por meio do uso de um polímero em tintas ou em plásticos. Corantes, por sua vez, podem ser diretamente aplicados em vários substratos, como tecidos, couro, papel, cabelo etc. a partir de um meio líquido, desde que apresentem total ou parcial solubilidade e, em alguns casos, aditivos podem ser adicionados ao meio para contribuir para essa solubilidade. Em alguma etapa do processo, o corante apresenta solubilidade no meio. Adicionalmente nenhum aditivo é requerido para que o corante permaneça, por exemplo, em uma fibra têxtil. Entretanto, diferentemente dos pigmentos, os corantes devem possuir afinidade com substrato no qual serão empregados (Zollinger, 1991).

Durante a aplicação no substrato, o corante ou se dissolve ou tem sua estrutura cristalina destruída e é mantido no substrato por meio de adsorção, solvatação, ligação iônica ou covalente. O pigmento, por sua vez, é insolúvel e não é afetado pelo substrato ao qual está incorporado. Essas características acabarão refletindo posteriormente em diferentes perfis toxicológicos e ambientais para estas substâncias (Shore, 2002).

Outras definições são encontradas como a proposta por The Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufactures (Etad), uma organização internacional fundada em 1974 e cujas atividades estão voltadas para investigações sobre impactos do uso de corantes e pigmentos orgânicos sintéticos no meio ambiente e na saúde (Colour Index, 2015b).

Segundo a Etad, corantes são substâncias orgânicas intensamente coloridas ou fluorescentes, que conferem cor a um substrato por absorção seletiva de luz. Eles são solúveis e/ou passam por um processo de aplicação pelo qual, pelo menos temporariamente, destrói qualquer estrutura cristalina por absorção, solvatação, por retenção mecânica ou por ligações químicas, covalentes ou iônicas (Colour Index, 2015b).

A definição de pigmentos segundo a Color Pigments Manufacturers Association (CPMA), associação comercial das indústrias produtoras de pigmentos da América do Norte, estabelece que os pigmentos são particulados sólidos orgânicos ou inorgânicos, coloridos, pretos, brancos ou fluorescentes, geralmente insolúveis no veículo ou no substrato ao qual estão incorporados. Física e quimicamente são afetados pelo meio com alteração da aparência pela absorção seletiva e/ou pela dispersão de luz. Os pigmentos são geralmente dispersos em veículos ou substratos para aplicação, como, por exemplo na fabricação de tintas, plásticos ou outros materiais poliméricos. Pigmentos retêm a estrutura cristalina ou particulada durante todo o processo de coloração (Colour Index, 2015b).

Neste capítulo, apenas os corantes serão abordados em sua classificação, uso e considerações relevantes.

### 1.3 Classificação dos corantes têxteis

A literatura sobre corantes têxteis sintéticos é complexa, pois o mesmo corante pode possuir diferentes nomenclaturas. Isso porque os corantes podem ser classificados ao menos de duas maneiras: 1) de acordo com sua estrutura química ou 2) pelo modo com que o mesmo é fixado à fibra têxtil (Guaratini; Zanoni, 2000; Zollinger,

1991). Em alguns casos, ambas as terminologias são empregadas no setor têxtil para designar, por exemplo, o tingimento de poliéster por um corante azo disperso ou o tingimento de algodão por um corante reativo ftalocianina.

A seguir, as classificações são abordadas.

### 1.3.1 Classificação pela estrutura química

A maneira mais apropriada de classificar um corante é pela sua estrutura química, ou pelo seu grupo cromóforo, pois com essa classificação os corantes são rapidamente identificados por estarem agrupados em categorias que possuem características semelhantes e, desse modo, podem ser facilmente reconhecidos no setor têxtil (Hunger, 2003).

Um cromóforo é basicamente a estrutura responsável pela coloração apresentada pelo corante, que possui absorção na região ultravioleta e visível do espectro, especialmente por causa das transições eletrônicas de um sistema conjugado de duplas ligações (Zollinger, 1991). Os corantes, entretanto, não se constituem apenas de cromóforos, mas também agregam em suas estruturas grupos auxocromos e antiauxocromos, que contribuem na diversificação da cor atribuída ao corante. Os grupos auxocromos, ou doadores de elétrons, por sua vez, podem causar deslocamento batocrômico das bandas de absorção do corante. Podem ainda transformar uma estrutura com potencial para ser um cromóforo em uma molécula colorida com absorção seletiva da radiação eletromagnética na região do visível. Os grupos antiauxocromos são receptores de elétrons e também contribuem no deslocamento da absorção do espectro visível do corante. O conjunto dessas três entidades é conhecido como cromogênio (Zollinger, 1991).

Nessa abordagem são encontradas diversas classes, sendo mais relevantes os corantes azo, antraquinona, metalizado, indigoide, ftalocianinas, metina e polimetinas (polienos e análogos), di- e tri-rilmetanos, nitro e nitrosos e sulfurosos. As principais características serão exploradas a seguir.

### 1.3.1.1 Corantes azo

Esta é a classe mais importante dos corantes sintéticos disponíveis comercialmente para colorir diversos bens de consumo (alimentos, cosméticos, tecidos etc.) e representam mais de 65% dos corantes comerciais disponíveis. Os corantes azo são substâncias químicas que contêm o grupamento ( $-N=N-$ ) como grupo cromóforo, o qual está ligado a um carbono hidridizado  $sp^2$ , conforme exemplificado na Tabela 1.1. Em compostos monoazo ( $X-N=N-Y$ ), em geral o radical X representa grupos que aceitam elétrons, e Y figura como grupos doadores de elétrons. De acordo com o número de grupamentos azo, esses corantes podem ser descritos como monoazo, disazo, trisazo etc. Os grupamentos azo estão principalmente ligados ao anel de benzeno ou naftaleno, mas podem estar ligados também a grupos aromáticos heterocíclicos ou grupos alifáticos (Hunger, 2003; Zollinger, 1991).

O sucesso dessa classe de corante decorre da facilidade de síntese via diazotização, resultando em uma estrutura altamente conjugada que fornece larga faixa espectral de cores a ser empregada na indústria têxtil, por exemplo, e com propriedades físico-químicas desejáveis (Hunger, 2003). Atualmente, há mais de três mil corantes azo disponíveis para uso, porém, devido à sua toxicidade, há uma tendência mundial de evitar seu uso e em alguns países, eles foram proibidos (Ahlström et al., 2005; Chequer et al., 2011; Giusti et al., 2003; Ralfii et al., 1997; Hunger, 1994; Novotny et al., 2006; Zbaida, 1995).

### 1.3.1.2. Corantes antraquinona

A segunda classe de corantes, mais importante e mais antiga empregada no setor têxtil, é a das antraquinonas. Esse tipo de corante natural foi encontrado em tecidos que envolviam múmias egípcias datadas com mais de quatro mil anos. Ao contrário dos corantes azo, que não possuem análogos naturais, os mais importantes corantes vermelhos naturais eram antraquinonas. Em 1901, com a descoberta por René Bohn do primeiro corante antraquinona (indantrona) e da

elucidação de sua estrutura, esse corante passou a ser sintetizado para fins industriais (Hunger, 2003; Zollinger, 1991).

A estrutura de ressonância no anel aromático e nos grupos carbonílicos provê a característica do cromóforo, como mostrado na Tabela 1.1. Contudo, sua importância é reduzida frente aos corantes azo em função do baixo indicador custo-benefício. Os corantes antraquinonas são baseados na estrutura 9, 10-antraquinona (Tabela 1.1), que é essencialmente sem cor, porém, uma diversidade de cores pode ser obtida pela incorporação de grupos auxocromos doadores de elétrons à estrutura básica, provocando um deslocamento batocrômico no espectro de absorção, produzindo assim uma gama de tonalidades para essa classe de corantes, porém não tão significativa quanto à versatilidade sintética gerada pelos corantes azo, já que estes últimos apresentam mais centros disponíveis para substituição e, portanto, sínteses mais caras comparadas aos corantes antraquinona (Hunger, 2003; Zollinger, 1991).

Os corantes antraquinona são, em sua maioria, solúveis em água, porém alguns compostos insolúveis (forma Vat ou corante à Cuba) são empregados também como pigmentos (Zollinger, 1991; Hunger, 2003). As vantagens dos corantes antraquinona são o brilho e a estabilidade, incluindo resistência à luz. Contudo, esses corantes são caros e possuem baixa eficiência no tingimento, com perdas significativas durante a etapa de tintura (Carneiro, 2002; Carneiro et al., 2003; Kiwi et al., 1993)

### 1.3.1.3 Corantes metalizados

Alguns corantes apresentam-se na forma de complexos metálicos como compostos de coordenação, conforme observado na Tabela 1.1. Nesse caso, átomos de cobre, cromo e cobalto colaboram em maior proporção na geração dessas espécies, mas níquel, ferro, alumínio e titânio também podem ser empregados. A metalização de corantes ocorreu inicialmente a partir do uso de mordentes no tingimento com corantes. Mordentes são substâncias que auxiliam o processo de fixação do corante à fibra têxtil. Sulfato de ferro e dicromato de potássio são

exemplos de mordentes empregados na indústria têxtil. A síntese do primeiro corante metalizado, um corante azo metalizado, ocorreu em 1880 em um experimento conduzido por R. Nietzky (Christie, 2014; Hunger, 2003; Shore, 2002; Zollinger, 1991).

Nos dias de hoje, os corantes metalizados são amplamente utilizados em vários processos de tingimento, pois melhoram as propriedades, especialmente com relação à resistência à lavagem e à exposição luminosa. Essa resistência à exposição luminosa é atribuída ao deslocamento batocrômico decorrente da formação do complexo metálico. Os corantes metalizados podem se originar do processo de quelação de metais com diversos cromóforos (azo, azometina, cetoaminas, hidrazona), que são em sua essência ligantes doadores de elétrons. Perde-se, contudo, outras características, como, por exemplo, o brilho, uma vez que corantes azo metalizados são mais opacos do que os não metalizados, além da geração de efluentes mais tóxicos (Hunger, 2003; Zollinger, 1991).

#### 1.3.1.4. Corantes indigoide

Os corantes indigoides representam uma das mais antigas classes de corantes de que se tem conhecimento. Durante anos eles têm sido empregados para tingimento de tecidos como a lã, o linho e o algodão. O corante natural púrpura de Tiro (coloração roxa) é o exemplo mais antigo e conhecido dessa classe. Era tão caro que apenas os ricos podiam pagar por tecidos tingidos com ele. Embora vários corantes indigoides tenham sido sintetizados, o índigo é, ainda nos dias de hoje, o mais importante dessa classe (Tabela 1.1): é ele que confere a famosa cor azul a jeans e jaquetas, e é amplamente difundido no setor têxtil. Adolf Von Baeyer elucidou sua estrutura química em 1883, obtendo em 1870 o primeiro índigo sintético (Hunger, 2003; Shore, 2002; Zollinger, 1991).

A estrutura conjugada cruzada básica do cromóforo é mostrada na Tabela 1.1, na qual se observa dois grupos doadores de elétrons (NH) e dois grupos receptores de elétrons (C=O) ligados ao anel benzênico, conferindo a cor forte e as propriedades redox típicas dos corantes indigoides. Essa é a razão principal de o corante índigo apresentar a cor azul tão intensa, mesmo sendo uma molécula pequena. Grupos au-

xocromos como  $\text{NO}_2$  conferem deslocamento hipsocrômico, e grupos substituintes etoxi ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) conferem deslocamento batocrômico ao cromóforo base (Hunger, 2003; Shore, 2002; Zollinger, 1991).

A estrutura do cromóforo apresenta alta polarizabilidade de distribuição de carga e é fortemente influenciada pela capacidade da molécula de formar ligações de hidrogênio poliméricas na estrutura do cristal com outras quatro moléculas de semelhantes, conferindo um caráter polimérico e adquirindo baixa solubilidade em meio aquoso. Por esse motivo são conhecidos como corantes vat. Para o tingimento é necessário que essa classe de corante seja transformada na forma solúvel (forma leuco mostrada na Tabela 1.1), por meio de uma reação de redução com ditionito de sódio, que modifica a cor original para amarelo. Após tingimento e exposição ao ar, a forma leuco é então oxidada, retorna à sua estrutura Vat, e a cor azulada original fica fixada a fibra (Gordon; Gregory, 1987; Hunger, 2003; Li et al., 2015; Paschoal; Tremiliosi-Filho, 2005; Zollinger, 1991).

### 1.3.1.5. Corantes ftalocianinas

O termo ftalocianina foi usado pela primeira vez por Patrick Linstead em 1933 para descrever uma classe de corantes orgânicos, cujas cores variavam do azul avermelhado ao verde amarelado. Somente em 1940, entretanto, é que a estrutura da ftalocianina e de seus complexos metálicos foi elucidada pelo pesquisador. O corante ftalocianina forma complexos com diversos metais, mas também com semimetais como B, Si, Ge, As e não metais como P, oferecendo uma variedade de compostos de coordenação (Christie, 2014; Hunger, 2003; Shore, 2002; Zollinger, 1991).

O primeiro corante ftalocianina foi obtido pela primeira vez em 1907 por A. Von Braun e J. Tscherniak como subproduto de uma reação, porém sua descoberta não pareceu atrativa naquela época. Em 1927 Diesbach e Von der Weid sintetizaram um composto azul, de fato uma ftalocianina de cobre para a qual atribuíram a propriedade de colorir outros materiais, além de a mesma possuir boa estabilidade tanto em meio ácido como alcalino e sob aquecimento. Em 1929 Duns-worth e Drescher observaram em síntese semelhante uma ftalocianina

de ferro formada na região de um recipiente deste material, mas cujo esmalte estava lascado. Outros experimentos foram realizados obtendo também ftalocianinas de cobre e níquel. A primeira ftalocianina de cobre, contudo, só foi comercializada em 1935 (Christie, 2014; Hunger, 2003; Shore, 2002; Zollinger, 1991).

As ftalocianinas apresentam resistência à luz, ao calor e a solventes. Neste último caso, além de propósitos têxteis, elas são também empregadas como pigmentos na fabricação de tintas e plásticos. De todas as ftalocianinas, as de cobre (Tabela 1.1) são as mais produzidas, pois apresentam melhores propriedades, além de brilho intenso, tingimento eficiente e boa relação custo-benefício (Zollinger, 1991).

As ftalocianinas são compostos de coordenação macrocíclicos, altamente conjugados, constituídos por quatro anéis isoindóis (Tabela 1.1). Cada um desses anéis é formado pela fusão de um anel benzênico com um anel pirrol. Essa estrutura básica confere aromaticidade, com formação de um sistema  $\pi$  conjugado com 18 elétrons que originam as bandas de absorção na região do visível, determinando suas propriedades e coloração. Nesse caso, o cromóforo constitui-se de um sistema planar tetra-aza derivado de uma benzotetraporfirina (quando os grupos metina de um anuleno são substituídos por aza nitrogênicos ( $-N=$ ), ou seja, um aza[18]anulenos), conforme mostrado na Tabela 1.1 (Christie, 2014; Hunger, 2003; Shore, 2002; Zollinger, 1991).

A complexação de elementos (metálicos ou não) na sua cavidade central irá conferir diversas tonalidades para essa classe de corantes, que apresentam, entre outras propriedades, solidez da cor, estabilidade química e térmica e durabilidade. Adicionalmente, grupos auxocromos também podem causar diversificação da tonalidade. O aumento da halogenação dos anéis, por exemplo, muda gradualmente a tonalidade de azul para verde ou verde-amarelada, produzindo diversos tons turquesa. As ftalocianinas são solúveis em água, mas podem existir na sua forma Vat, como o Indantren Brilliant Blue 4G, que pode ser convertido na sua forma solúvel após reação com ditionito, reagindo desta forma com a fibra. Após exposição ao ar é novamente convertido no complexo insolúvel de cobalto (Christie, 2014; Gordon; Gregory, 1987; Hunger, 2003; Shore, 2002; Zollinger, 1991).



### 1.3.1.6 Corantes metina, polimetina e polienos

Essa classe de corantes é caracterizada pela cadeia de grupos metina ( $-\text{CH}=\text{}$ ) em um sistema conjugado de duplas ligações, que normalmente se encontra na configuração trans, como verificado na estrutura do corante Basic Red 12, mostrado na Tabela 1.1. Pode ser considerada a classe mais simples de corantes no que se refere à correlação de cor e constituição. Os carbonos do grupo metina podem ser substituídos por outros grupos como estruturas cíclicas, heterocíclicas ou mesmo por hidrogênio (Christie, 2014; Hunger, 2003; Zollinger, 1991).

Vários grupos metina constituem um corante polimetina, que possui nas extremidades da cadeia um grupo doador e um grupo aceptor de elétrons. Esses compostos possuem uma cadeia de número ímpar conjugado com duplas ligações, o que facilita a criação de cargas e de estruturas de ressonância (Hunger, 2003; Zollinger, 1991).

Nos corantes polienos, as estruturas finais na cadeia metina são de grupos alifáticos ou alicíclicos, os quais não influenciam a excitação eletrônica do corante, e o número de cadeias metina é par. O mais importante grupo de corantes polienos são os carotenoides com longas cadeias responsáveis pela absorção da radiação eletromagnética em comprimentos de onda deslocados para a região do visível do espectro. O  $\beta$ -caroteno é um corante dessa classe e possui uma cadeia com 22 grupos metina com absorção em 450 e 478 nm. Os polienos possuem cor brilhante e os mais importantes fornecem tonalidades amarela e vermelha (Hunger, 2003; Zollinger, 1991).

Os corantes polimetina derivam de uma estrutura básica (Tabela 1.1) e podem ser classificados de acordo com grupos doadores e receptores de elétrons. Nessa classe de corantes encontram-se subdivisões como cianinas, hemicianinas, esteptocianinas e oxonol. Os três primeiros corantes citados são do tipo catiônicos, ou seja, portadores de carga positiva, e o oxonol, um corante aniônico, ou seja, portador de carga negativa. Nesse caso, átomos de nitrogênio e oxigênio no final da cadeia metina são considerados os portadores de carga do corante. Outros heteroátomos podem apresentar as mesmas características. Também são encontrados corantes do grupo neutrocianinas, que não

apresentam carga em sua estrutura molecular. Os corantes polimetina apresentam uma gama de cores e alguns apresentam fluorescência. Em corantes polimetinas, entretanto, a absorção do cromóforo com espécies doadoras e receptoras de elétrons, em lados opostos no fim da cadeia, contribui para um deslocamento batocrômico comparado aos carotenoides (Christie, 2014; Hunger, 2003; Shore, 2002; Zollinger, 1991).

### 1.3.1.7 Corantes di e triarilmetina e aza análogos

Os corantes di e triarilmetina pertencem à classe dos corantes de polimetina e podem ser considerados como polimetinas ramificadas, cuja estrutura básica é mostrada na Tabela 1.1. Para os corantes diarilmetinas, os ramos são criados por dois anéis arila, entre os quais a cadeia de polimetina é incorporada, e a terceira ramificação é um átomo de hidrogênio. Porém, se o hidrogênio é substituído por um grupo arila residual, forma-se então um corante triarilmetina, mostrado na Tabela 1.1. Para esses corantes, são encontrados grupos auxocromos doadores de elétrons, como aminas primárias, secundárias e terciárias, e também grupamentos hidroxila e suas bases conjugadas. O átomo de carbono central é hibridizado  $sp^2$ . Embora os corantes di e triarilmetina apresentem carga positiva, a carga está localizada ou no carbono carbênio ou no grupamento amina e, portanto, podem ser chamados de corantes catiônicos. O Naphtalene Green V é um exemplo de corante triarilmetina aniônico, cuja carga negativa está situada nos grupos sulfona (Hunger, 2003; Shore, 2002; Zollinger, 1991).

Os corantes dessa classe apresentam absorção intensa na região do visível. Grupos auxocromos doadores de elétrons corroboram para o deslocamento batocrômico no espectro visível em relação à molécula base de triarilmetina. Quando a ligação desses anéis arila ocorre por nitrogênio aza ( $-N=$ ) como heteroátomo, então se origina uma nova classe de corantes denominados de azina.

A introdução de um heteroátomo de oxigênio ligando dois grupos arila leva à formação dos corantes xanteno ou oxazina (Tabela 1.1), que exibem alteração de cor (de azul para vermelho) e também fluorescência, justificada pelo aumento da rigidez da estrutura do corante.

Caso a ciclização tenha sido promovida por um átomo de enxofre, tem-se então outra classe de corantes denominados tiazinas. O corante azina mais famoso é a mauveína, descoberta em 1856 por Perkin, que promoveu o início da produção sintética dos corantes (Hunger, 2003; Shore, 2002; Zollinger, 1991).

### 1.3.1.8 Corantes nitro e nitrosos

Os corantes do contendo nitro são pequenos e pertencem a uma das mais antigas classes de corantes e ainda são muito empregados devido ao baixo custo, à boa resistência à luz e ao bom rendimento no tingimento. O baixo preço desses corantes se dá pela facilidade de síntese. Os corantes dispersos baseados em nitro grupo são altamente empregados no tingimento da fibra de poliéster, em função do seu pequeno tamanho e, dessa forma, podem penetrar em fibras mais densas. Os derivados de nitrobenzeno também podem ser empregados para outros substratos, como o cabelo.

O arranjo estrutural básico que compõe o cromóforo é um grupo nitro na posição orto com relação a um grupo doador de elétrons, no caso um grupo amino, (Tabela 1.1). O corante nitro mais importante e em uso até hoje é Amido Yellow E (ou Acid Orange 3) exibido na Tabela 1.1 (Christie, 2014; Hunger, 2003; Shore, 2002; Zollinger, 1991).

Os corantes nitrosos são poucos. A estrutura do cromóforo deste corante é de um grupo nitroso ( $-N=O$ ) na posição orto de um grupo doador de elétrons (Tabela 1.1). No momento, esses corantes dificilmente são empregados. O primeiro corante nitroso de considerável relevância é o Naphthol Yellow S (ou Acid Yellow 1), descoberto em 1879 (Zollinger, 1991). Corantes nitrosos apresentam-se como complexos metálicos derivados de *o*-nitrosophenol ou naftol. Os corantes nitrosos de importância comercial são complexos de ferro, representado na Tabela 1.1 pelo corante Acid Green 1. Esses corantes são baratos e empregados para colorir papel (Hunger, 2003).

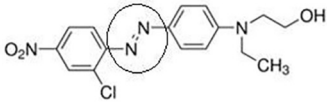
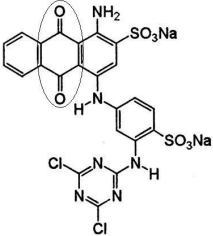
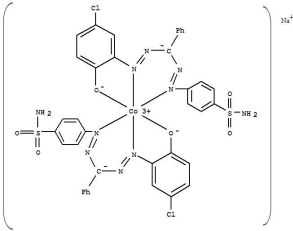
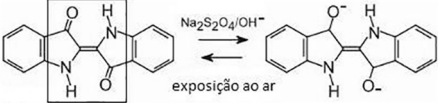
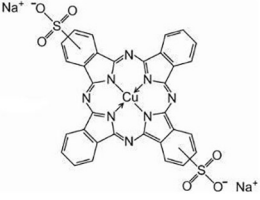
### 1.3.1.9. Corantes sulfurosos

Estes corantes consistem de estruturas macromoleculares de tiazol e são sintetizados pelo aquecimento de compostos aromáticos ou heterocíclicos, como aminas, fenóis ou nitro compostos com enxofre ou mais comumente com polissulfetos de metais alcalinos. O cromóforo constitui-se de uma estrutura macromolecular de benzotiazol (Tabela 1.1), caso a síntese de partida seja feita com materiais contendo grupos amino ou metila (Zollinger, 1991).

Com poucas exceções, os corantes sulfurosos são usados para tingir fibra celulósica. Como são insolúveis em água, precisam ser reduzidos à sua forma leuco para aplicação sobre o substrato, empregando-se ditionito de sódio para esse fim. Depois da formação da forma leuco, o corante é fixado nos poros da fibra têxtil após oxidação química ou por exposição atmosférica. Os corantes sulfurosos constituem-se uma importante classe, pois são de baixo custo e fornecem tonalidades escuras especialmente para fibras celulósicas. O mais importante corante desta classe é o Sulphur Black 1 (Tabela 1.1) (Christie, 2014; Hunger, 2003; Shore, 2002; Zollinger, 1991).

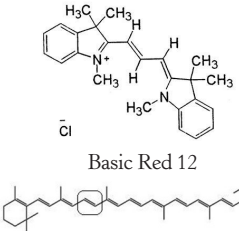
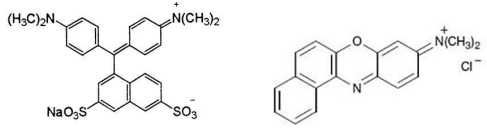
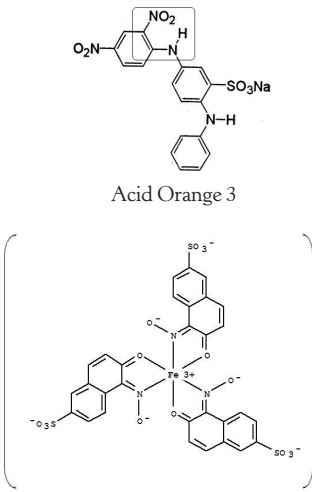
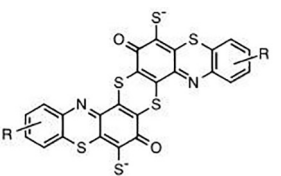
Existem ainda outras classes de corantes classificados de acordo com seu cromóforo específico, como quinolinas, indaminas, indofenol, estilbenzeno, difenilmetano, aminoacetona, acridina, formazana, entre outros, mas por sua baixa importância comercial eles não serão abordados neste capítulo.

Tabela 1.1 – Principais características dos corantes classificados de acordo

Cromóforo	Estrutura química (exemplos de corantes)
Azo	 <p data-bbox="567 363 710 387">Disperse Red 13</p>
Antraquinona	 <p data-bbox="572 663 705 687">Reactive Blue 4</p>
Metalizados	 <p data-bbox="572 967 705 991">Acid Black 180</p>
Índigoide	 <p data-bbox="410 1129 541 1153">Índigo na forma Vat</p> <p data-bbox="692 1134 844 1158">Índigo na forma Leuco</p>
Ftalocianinas	 <p data-bbox="576 1425 705 1449">Direct Blue 86</p>

## com a estrutura do cromóforo

	Principais classes	Principais propriedades
	reativos, ácidos, dispersos, diretos, básicos, catiônicos, pré-metalizados, azoicos	ampla variedade de cores, resistência à exposição luminosa, brilho, boa relação custo-benefício
	reativos, dispersos, ácidos, básicos, pré-metalizados, à Tina	brilho, estabilidade, resistência à exposição luminosa, ampla variedade de cores, baixo custo-benefício em função da baixa fixação
	ácidos, diretos e reativos	resistência à exposição luminosa, resistência à lavagem, pouco brilho, maior toxicidade, cores com tonalidades mais fortes
	ácidos, à Tina	baixa solubilidade, tonalidades sólidas, resistência à exposição luminosa e ao calor, alta fixação, baixa resistência à lavagem
	reativos, diretos, ácidos, básicos	resistência ao calor e exposição luminosa, brilho e boa fixação, boa relação custo-benefício, cores intensas

Cromóforo	Estrutura química (exemplos de corantes)
Metina, polimetina e polienos	 <p style="text-align: center;">Basic Red 12</p> <p style="text-align: center;">β-caroteno</p>
Di e triarilmetina e oxazina	 <p style="text-align: center;">Naphtalene Green V</p> <p style="text-align: center;">Basic Blue 6</p>
Nitro e nitrosos	 <p style="text-align: center;">Acid Orange 3</p> <p style="text-align: center;">Acid Green 1</p>
Sulfurosos	 <p style="text-align: center;">Sulphur Black 1</p>

	Principais classes	Principais propriedades
	básicos, dispersos, catiónicos	cores brilhantes, ampla variedade de cores, eventualmente fluorescência
	ácidos, básicos, diretos, dispersos	resistência à luz, brilho, cores intensas, alguns apresentam toxicidade
	ácidos, básicos, dispersos	baixo custo, boa resistência à luz e bom rendimento no tingimento
		baixo custo, tonalidades escuras, insolúveis em água



## 1.4. Classificação pelo uso ou método de aplicação

Uma vantagem em se classificar os corantes de acordo com o método de aplicação à fibra decorre em função deste ser o sistema de classificação adotado pelo Colour Index (Hunger, 2003).

Esta classificação está diretamente relacionada ao tipo de fibra empregada. As fibras são classificadas em naturais ou não naturais. As fibras de origem natural podem ser oriundas de matrizes vegetais, como o algodão, sisal e o linho, de fontes animais, como a lã, couro e seda, ou minerais, como o amianto. Já as fibras não naturais surgiram em meados do século XVII, inicialmente com a busca da seda artificial, que foi efetivamente produzida em laboratório em 1889 na França.

As fibras não naturais acabaram resultando na criação de novos artigos têxteis, em novos corantes e o principal em novas possibilidades de consumo e novos mercados. As fibras não naturais podem ser classificadas em artificiais e sintéticas, e a diferença entre elas reside no fato de que a as fibras artificiais, ou regeneradas, são resultantes do tratamento químico da celulose, como por exemplo, a viscose e o acetato. As fibras sintéticas por sua vez são obtidas a partir de matérias primas da indústria petroquímica, destacando-se a poliamida (nylon), o poliéster e o acrílico (Alcântara; Datlin, 1996; Hunger, 2003; Zollinger, 1991).

Os corantes classificados de acordo com a fixação à fibra são denominados de: Corantes Reativos, Diretos, Azoicos, Ácidos, à Cuba (ou Vat), de Enxofre, Catiônicos, Dispersos, Pré-Metalizados (Mordentes), Solventes e Branqueadores (Guaratini; Zanoni, 2000; Hunger, 2003; Shore, 2002; Zollinger, 1991).

Estimativas apontam que mais de 700 mil toneladas de corantes são produzidos no mundo anualmente (Arslan; Balcioglu, 1999). Deste montante, a maior quantidade de corantes produzida é da classe dos corantes reativos, ao redor de 23,6%, sendo 80% referente à produção de corantes azo (Zollinger, 2003). Segundo Lewis (2014) entre 30 a 50% deste montante de corantes reativos são descartados como rejeito da indústria têxtil. A segunda maior classe de corantes produzida e consumida é a dos corantes ácidos que se apresentam como 18,5% deste total gerado pelas indústrias têxteis. A terceira classe mais produzida é a de corantes

dispersos (16,2%), seguida dos corantes diretos (7,7%) e corantes catiônicos (7,1%). Os corantes à cuba, de enxofre, pré-metalizados e azoicos representam como um todo 16,8% da produção mundial de corantes. A classificação destas classes de corante está diretamente relacionada ao tipo de fibra têxtil aplicada e o modo de aplicação. Uma abordagem sobre os principais aspectos destas classes de corantes têxteis é apresentada na Tabela 1.2, correlacionando-os ao substrato (fibra têxtil), ao modo de aplicação e ao grupo cromóforo empregado (Zollinger, 2003).

Adicionalmente, os corantes têxteis podem ainda possuir um nome comercial ou serem reconhecidos pelo número e nome no Colour Index (nome genérico), ou ainda pelo número e nome no Chemical Abstract (CAS number). Entretanto, a forma mais usual de classificar os corantes é caracterizando-os de acordo com o grupo funcional ou de acordo com a fixação à fibra (Hunger, 2003; Zollinger, 1991).

Tabela 1.2 – Classificação dos corantes têxteis de acordo com o método de

Classe	Principais substrato	Método de aplicação
Reativos	Algodão, lã, seda e poliamida	Sítios reativos do corante reagem com os grupos funcionais da fibra através de ligações covalentes sob influência do calor e pH
Diretos	Algodão, viscose, seda e poliamida	Tingimento por adsorção via interações de Van der Waals em banhos neutros ou ligeiramente alcalinos contendo eletrólitos adicionais ou mordentes
Azoicos	Algodão, viscose, acetato de celulose e poliéster	Corantes insolúveis em água formados sobre os poros da fibra entre um agente de acoplamento solúvel com afinidade pela fibra e um sal de diazônio também solúvel
Dispersos	Poliéster, acetato de celulose, acrílico e poliamida	Tingimento sob a forma de fina dispersão aquosa, muitas vezes aplicadas com alta temperatura/pressão usualmente com auxílio de agentes dispersantes ou por processo de termofixação
Ácidos ou aniônicos	Poliamida, lã, seda, couro e acrílico modificado	A fixação do corante à fibra acontece em meio neutro ou ácido através dos sítios aniônicos do corante com os sítios catiónicos da fibra via interação iônica, interação de Van der Waals ou pontes de hidrogênio
À tina	Algodão, viscose e lã	Insolúveis em água são reduzidos à forma leuco solúvel com ditonito de sódio em meio alcalino. Após interação com fibra são oxidados a forma insolúvel quando em contato com ar fixando-se à fibra
À Cuba	Algodão, viscose	Devido à falta de solubilidade são reduzidos a forma leuco (solúvel) com ditonito de sódio em banho alcalino com outros agentes (eletrólitos e sulfeto de hidrogênio ou de sódio). Após interação com fibra são oxidados a forma insolúvel quando em contato com ar fixando-se à mesma
Pré-metalizados	Lã, couro	Possui pouca ou nenhuma afinidade com fibra, porém se fixa a ela com adição de um mordente, produto químico que se combina com o corante e a fibra. Os principais mordentes modernos são derivados de crômio, como o dicromato
Branqueadores ópticos	Aplicado a todas as fibras	Estes corantes são aplicados na forma de dispersão ou suspensão. As fibras têxteis sofrem inicialmente tratamento para descoloramento e acabam assumindo tonalidade amarelada, necessitando de tratamento com corantes brancos ou fluorescentes, que neutralizam o tom amarelo, pela absorção da radiação no ultravioleta (UV), entre 330-380nm, transmitindo ou emitindo na região visível do espectro (400-450nm)
Catiônicos	Lã, seda, algodão, couro e fibras acrílicas. Pouca afinidade com fibras celulósicas	A fixação do corante à fibra acontece através dos sítios catiónicos (positivos) do corante com os sítios aniônicos (negativos) da fibra via interação iônica, interação de van der Waals ou pontes de hidrogênio. O tingimento ocorre empregando usualmente ácido acético que colabora para fixação do corante à fibra e solubilidade em água

Fonte: Alcântara; Daltin, 1995; Christie, 2014; Guaratini; Zanoni, 2000; Gordon; Gregory, 1987;

## aplicação na fibra

Cromóforos associados	Aspectos relevantes do tingimento
azo, antraquinona, ftalocianina, formazana e oxazina	Alta solubilidade; resistência à lavagem; processo de tingimento simples e cores brilhantes
azo, diazo, ftalocianina, oxazina, metalizados e estilbenzeno	Alta solubilidade; alto rendimento do processo de tingimento, melhorado pelo uso de eletrólitos, pela planaridade da molécula ou duplas ligações conjugadas na estrutura do corante
azo	Alto padrão de fixação; alta resistência à luz e umidade
azo, antraquinona, nitro, esterílico, benzodifuranona	Custo baixo; praticamente insolúveis em água e não iônicos; ampla gama de tonalidades; resistência à lavagem e luz; apresentam moléculas pequenas
azo (inclusive azo metalizado), antraquinona, trifenilmetano, triarilmetano, azina, xanteno, nitro e nitroso	Podem ser de 3 tipos; apresentam-se como corantes aniônicos portadores de 1 a 3 grupos sulfônicos e por esta razão solúveis em água e que conferem a carga negativa ao corante; observa-se semelhante efeito com grupos carboxílicos; extensa gama de coloração e boa fixação
antraquinona, indigoides e tioindigoides	Conhecidos como corantes Vat; boa fixação com cores sólidas, porém baixa resistência à lavagem
estruturas macromoleculares com pontes de polissulfeto originadas após a tionização de intermediários orgânicos contendo grupos nitro e amino	Insolúveis em água; fornecem tons preto, verde oliva, azul marinho e marrom; baixo custo; boa fixação e resistência à lavagem, porém a tintura gera resíduos tóxicos
azo e antraquinona	Cores diferenciadas em função do mordente; formação de complexo metálico; rejeitos tóxicos
estilbenzenos, coumarina, naftalamidas, pirazol, moléculas com grupos carboxílicos, azometino (-N=CH-) ou etilênicos (-CH=CH-) aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos	Estas fibras quando expostas a radiação UV brilham no escuro; estes corantes provocam reações alérgicas e rejeitos tóxicos
polimetina, di e triarilmetina, antraquinona e azo	O termo "corantes básicos" é também usada para esta classe pelo Colour Index, embora segundo Zollinger (1991), este termo não esteja correto; são corantes solúveis em água; apresentam vasta variedades de cores; apresentam brilho; pouca resistência à luz; boa resistência à umidade; bom rendimento; baixo custo

Hunger, 2003; Shore, 2002; Zollinger, 1991.



# 2

## CORANTES ALIMENTÍCIOS

*Aline Theodoro Toci*

*Maria Valnice Boldrin Zanoni*

### 2.1. Introdução

A cor e a aparência são atributos fundamentais, se não os mais importantes, para a qualidade dos alimentos. Muitos estudos vêm relacionando as cores dos alimentos sob a percepção de sabor e aroma nos alimentos. Existe uma associação significativa na tendência humana de selecionar alimentos mais frescos e saudáveis baseando-se na percepção visual, que pode ser influenciada por uma aprendizagem empírica de que os alimentos frescos possuem coloração mais vivida (Lee, S. M.; Lee, K. T.; Lee, S. H.; Song, 2013). Cores específicas de frutas costumam ser associadas à maturação, assim como a variação de vermelho das carnes é associada ao seu frescor (Borgogno; Favotto; Corazzin; Cardello; Piasentier, 2015; Font-i-Furnols; Guerrero, 2014; Iglesias; Echeverría; Soria, 2008; Iglesias; Echeverría; Lopez, 2012). A cor também pode influenciar a percepção de sabor e doçura de vários alimentos (Shuo-Ting Wei; Li-Chen Ou; M. Ronnier Luo, John B., 2012). Além disso, a doçura e a apreciação do alimento podem ser influenciadas pelas cores dos pratos, em que são servidos alguns alimentos, e a coloração dos rótulos (Vasiljevic; Pechey; Marteau, 2015; Piqueras-Fiszman; Alcaide; Roura; Spence, 2012). Desta forma, evidencia-se a utilização de corantes alimentícios, que vêm sendo amplamente aplicados na

Tabela 2.1 – Informações e propriedades físico-químicas dos onze corantes

Nome usual	Tartrazina	Amarelo Crepúsculo	Azorrubina	Amaranto	Ponceau 4R
Nome Químico	sal tri-sódico 5-hidoxi-1-(4-sulfofenil)-4-[(4-sulfofenil)azo]-pirazole-3-carboxilato	sal di-sódico 6-hidroxí-5-[(4-sulfofenil)azo]-naftaleno-2-sulfonato	sal di-sódico 4-hidroxí-3-[(4-sulfo-1-naftil)azo]-naftaleno-1-sulfonato	sal tri-sódico do ácido 3-hidroxí-4-(4-sulfo-1-naftilazo)-naftaleno-2,7-di-sulfonato	sal tri-sódico 7-hidroxí-8-(4-sulfo-1-naftilazo)-naftaleno-1,3-di-sulfonato
Sinônimos	Tartrazine, FD&C Yellow No.5, Food Yellow No.4	Sunset yellow FCF; Food Yellow No.5, FD&C Yellow No.6	Carmoisine, Food Red 3, Acid red 14	Amaranth; Food Red No.2; Bordeaux S	New cocceine, Food Red 7, Food Red No. 102
Classe	monoazo	monoazo	monoazo	monoazo	monoazo
Fórmula	$C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$	$C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$	$C_{20}H_{12}N_2Na_2O_7S_2$	$C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$	$C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$
Massa Molar	534,35781	452,36374	502,42354	604,46361	604,46361
CAS Number	1934-21-0	2783-94-0	3567-69-9	915-67-3	2611-82-7
Color Index	19140	15985	14720	16185	16255
Código Brasil	E-102	E-110	E-122	E-123	E-124
Absorção Máxima (nm)	426	480	515	523	505
Cores	amarelo	amarelo	vermelho	vermelho	vermelho

Fonte: adaptado de Prado; Godoy, 2003

## artificiais para uso alimentício permitidos no Brasil.

Eritrosina	Vermelho 40	Azul Patente V	Azul Indigotina	Azul Brilhante	Verde Rápido
sal di-sódico 2,4,5,7-tetraiodo fluoresceína	sal di-sódico de 1-(2-metoxi-5-metil-4-sulfofenilazo)-2-naftol-6-sulfonato	sal de cálcio di-4-[dietilamino ciclohexa-2,5-dienilideno-(4-dietilaminofenil)metil]-6-hidroxibenzeno-1,3-di-sulfonato	sal di-sódico do ácido 5,5'-indigotino sulfonato	sal tri-sódico de 4',4''-di(n-etil-3-sulfonatobenzil amino)-trifenil metil-2-sulfonato	sal tri-sódico 4-[4-(n-etil-p-sulfobenzil amino)-fenil]-(4-hidroxi-2-sulfofenil-metileno)-1-(n-etil-n-p-sulfobenzil)-2,5-ciclohexadienimina
Erythrosine B, Food Red 14, Acid Red 18	Allura Red AC, Food Red 17	Acid blue 3; Patent Blue V, Food Blue 5	Indigo carmine, FD&C Blue No.2, Food Blue No.2	FD&C Blue No.1, Food Blue 2, Brilliant blue FCF	Fast green FCF, Food Green 3, FD&C Green No.3
xanteno	monoazo	trifenilmetano	indigóide	trifenilmetano	trifenilmetano
$C_{20}H_6I_4Na_2O_3$	$C_{18}H_{14}N_2Na_2O_8S_2$	$C_{27}H_{31}N_3Na_2O_8S_2$	$C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$	$C_{37}H_{34}N_2Na_2O_3S_3$	$C_{37}H_{34}N_2Na_2O_{10}S_3$
879,86194	496,41674	566,66147	466,34734	792,84314	808,84254
16423-68-0	25956-17-6	3536-49-0	860-22-0	3844-45-9	2353-45-9
45430	16035	42051	73015	42090	42053
E-127	E-129	E-131	E-132	E-133	E-143
526	502	635	610	629	625
vermelho	vermelho	azul	azul	azul	azul



indústria alimentícia para atender as expectativas dos consumidores, que usualmente associam cor ao sabor, cheiro ou qualidade do produto (Retondo; Faria, 2009; Moares, 1993; Clydesdale, 1993).

Os corantes alimentícios são considerados aditivos alimentares, pois aditivo é qualquer ingrediente adicionado intencionalmente aos alimentos com o objetivo de modificar suas características físicas, químicas, biológicas ou sensoriais, durante sua fabricação, processamento, preparação, tratamento, embalagem, acondicionamento, armazenagem, transporte ou manipulação, sem o propósito de nutrir (Secretaria de Vigilância Sanitária, 1997). Assim, corantes são aditivos alimentares definidos como toda substância que confere, intensifica ou restaura a cor de um alimento.

A retina humana é tricromática, capaz de distinguir as cores vermelho, azul e amarelo, chamadas de cores primárias por este fato (Jacobs, 1996). Conseqüentemente, o mundo que vemos é uma combinação de diferentes proporções entre as cores primárias. Não é por acaso que os corantes alimentícios utilizados no Brasil possuem as cores primárias, sendo 2 amarelos, 4 azul-esverdeados, e 5 vermelhos (Tabela 2.1).

## 2.2. Classificação

Os corantes permitidos para uso em alimentos e bebidas são classificados em corante orgânico natural, obtido a partir de vegetal ou animal, cujo princípio tenha sido isolado com o emprego de processo tecnológico adequado; corante orgânico artificial, obtido por síntese orgânica, mediante o emprego de processos tecnológicos adequados e não encontrado em produtos naturais; corante orgânico sintético idêntico ao natural, cuja estrutura química é semelhante a do princípio isolado do corante orgânico natural; e corante inorgânico ou pigmento, obtido a partir de substâncias minerais e submetido a processos de elaboração e purificação adequados ao seu emprego em alimentos (CNNPA/MS, resolução n.44/77).

Clorofila, carotenoides, antocianinas, taninos e betalainas são exemplos de corantes orgânicos naturais, por terem origem animal

ou vegetal. Estes além de possuírem valor nutricional, são também adicionados aos alimentos por conferirem alguma funcionalidade. Os carotenoides, por exemplo, além de serem precursores da vitamina A possuem também atividade antioxidante (Krinsky, 1989; Damodaran; Parkin; Fennema, 2010). Todavia, infelizmente, muitos pigmentos naturais são instáveis durante o processamento e armazenamento dos alimentos, sendo a prevenção da descoloração muito difícil ou impossível (Downham; Collins, 2000; Kearsley; Rodriguez, 1981). Logo, os corantes artificiais (corante orgânico artificial e corante inorgânico), mesmo não possuindo nenhum valor nutricional, ganharam papel importante na indústria de alimentos, sendo utilizados não somente para conferir e/ou realçar coloração, mas também para prevenir a perda da coloração natural de determinados alimentos.

A maioria dos corantes sintéticos apresentam alta estabilidade (luz, oxigênio, calor e pH), uniformidade na cor conferida, alto poder tintorial, isenção de contaminação microbiológica e custo de produção relativamente baixo. Fatores estes que incrementaram a utilização desses corantes na indústria alimentícia, apesar de sua substituição por corantes naturais estar sendo gradativa devido a fatores relacionados à saúde. Assim, neste item será dado enfoque aos corantes orgânicos artificiais devido a sua demasiada utilização na indústria alimentícia.

Os corantes são adicionados aos alimentos em muitos países, mas os tipos de corantes artificiais permitidos para utilização variam, consideravelmente, entre países. Considerando a importância no comércio internacional dos corantes artificiais, a legislação para este tipo de corantes é uma preocupação relevante. No Brasil, a legislação atual, através das Resoluções no 382 a 388 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa, 1999), limita o uso em onze corantes orgânicos artificiais em alimentos e bebidas, denominados: amaranto, eritrosina, vermelho 40, ponceau 4R, amarelo crepúsculo, amarelo tartrazina, azul indigotina, azul brilhante, azorrubina, verde rápido e azul patente V (Tabela 2.1). Desde 2014, essa legislação encontra-se harmonizada com a legislação vigente entre os países membros do Mercosul. Todavia, muitos países com legislação mais rigorosa excluem alguns destes corantes para consumo humano. Tal fato baseia-se em estudos que associam alguns corantes com

a atividade mutagênica (Chequer; Venâncio; Bianchi; Antunes, 2012; Mpountoukas et al., 2010; Ozaki; Kitano; Itoh; Kuroda; Furusawa; Masuda; Yamaguchi, 1998; Giri; Das; Talukder; Sharma, 1990). Nos Estados Unidos foram excluídos os corantes amaranço e azul patente V, já a tartrazina e a azorrubina possuem seu uso restrito em sopas e caldos (Codex Alimentarius, 2015). Já na Europa, a Comissão Europeia Reguladora tem tentado atingir uniformidade para a legislação dos corantes no mercado comum europeu, sendo, assim como nos Estados Unidos, permitido 9 dos 11 corantes existentes no Brasil, com exceção da indigotina e o verde rápido (European Commission, 2008; 2011a). Em outro extremo encontra-se a Noruega, onde nenhum corante sintético é permitido.

Os corantes alimentícios são também disponibilizados para a área de cosméticos e indústria farmacêutica. Na área de cosméticos são muito utilizados no desenvolvimento de batons, xampus etc., e na área farmacêutica como aditivos em fármacos visando mudar as expectativas do consumidor (principalmente crianças) frente ao medicamento, muitas vezes sem cor. Como consequência, tem também aumentado a preocupação quanto aos riscos toxicológicos desses produtos e/ou seus metabólitos no organismo humano (Downham; Collins, 2000).

### **2.2.1. Classificação dos corantes orgânicos artificiais utilizados na indústria alimentícia**

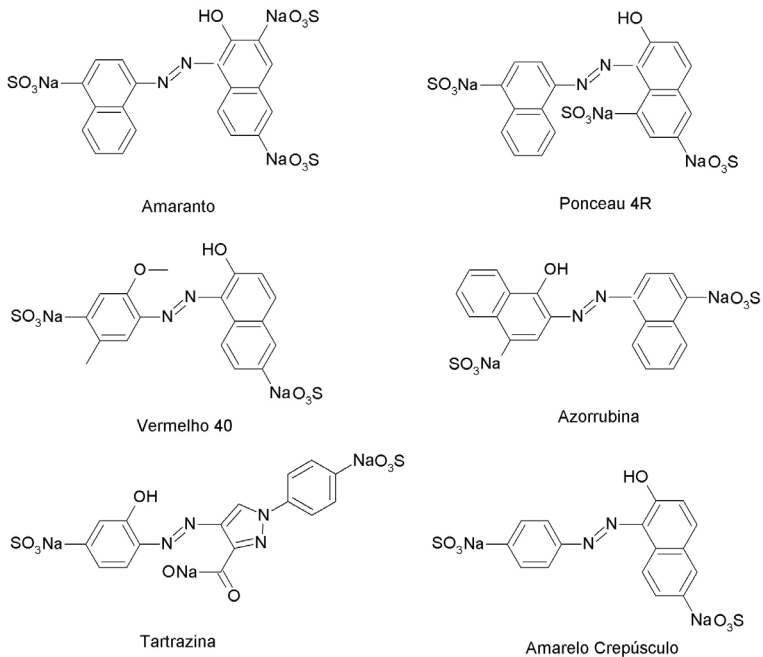
Comparando as estruturas dos corantes naturais com os corantes sintéticos, estas são bastante diferentes. Enquanto os naturais possuem estruturas muito diversificadas, os sintéticos possuem estrutura química semelhante aos usados na indústria têxtil, baseando-se em grupos funcionais caracterizados por azo, indigoide, trifenilmetano e xantina (Damodaran; Parkin; Fennema, 2010, Zollinger, 1991). Assim, esses corantes são divididos nas classes seguintes.

#### **2.2.1.1 Corantes azo**

Essa classe possui 6 compostos dentre os 11 corantes permitidos. São eles: amaranço, ponceau 4R, vermelho 40, azorrubina, tartrazina

e amarelo crepúsculo (Figura 2.1). Compreende os compostos que apresentam a ligação grupo azo ( $-N=N-$ ) e, pelo menos, um grupo sulfonato ( $SO_3^-$ ) para aumentar a solubilidade em água. A utilização destes compostos é bastante difundida devido à coloração intensa, à estabilidade e à possibilidade de síntese a partir de substâncias de baixo custo. Esses corantes possuem caráter ácido, sendo suas propriedades físicas muito semelhantes entre si. Quimicamente, são reduzíveis com facilidade por agentes redutores fortes, sendo então pouco sensíveis a agentes oxidantes.

Figura 2.1 – Estruturas dos corantes azo

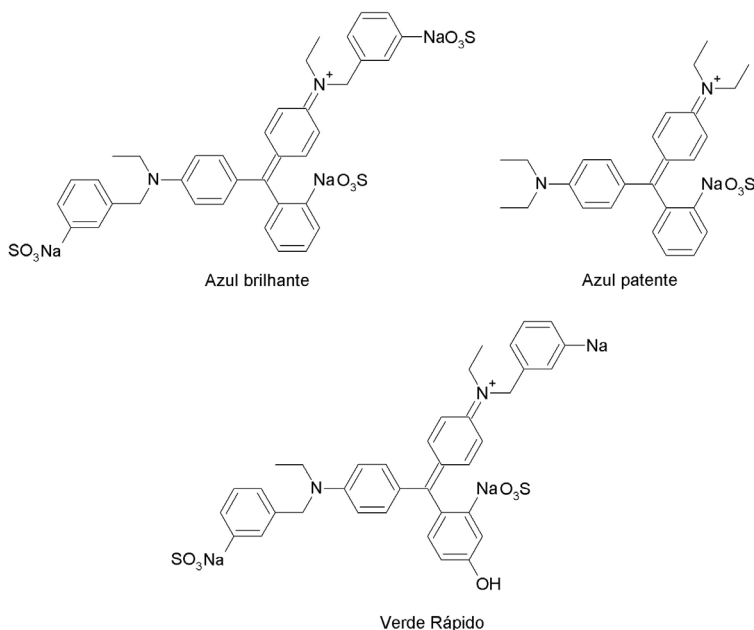


### 2.2.1.2 Corantes trifenilmetanos

Esta classe compreende três corantes, azul brilhante, verde rápido e azul patente V, que apresentam estrutura básica de três radicais

arila, ligados a um átomo de carbono central (Figura 2.2). Também apresentam grupos sulfônicos que lhes conferem alta solubilidade em água. A substituição de um grupo sulfônico por um grupo hidroxila em qualquer uma dessas estruturas, melhora sua estabilidade frente à luz e sua resistência a produtos alcalinos.

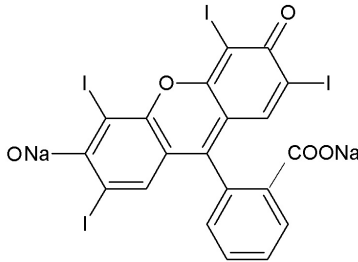
Figura 2.2 – Estrutura dos corantes trifenilmetanos



### 2.2.1.3 Corantes xantenos

A eritrosina é o único corante desta classe permitido no Brasil (Figura 2.3). A sua estrutura indica que é insolúvel em ácidos, bastante estável em álcali e exibe forte fluorescência.

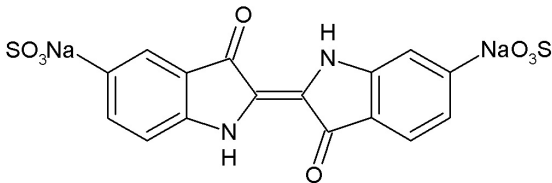
Figura 2.3 – Estrutura da eritrosina



#### 2.2.1.4 Corantes indigoides

O corante indigotina é o único corante desta classe permitido no Brasil (Figura 2.4). Possui uma estrutura molecular complexa, o que o torna mais estável quimicamente e mais resistente aos processos de biodegradação (Chaves et al., 2008).

Figura 2.4 – Estrutura do corante índigo carmim



Em geral, as condições mais propensas a causar a descoloração ou precipitação desses corantes são a presença de agentes redutores ou metais pesados, a exposição à luz, ao calor excessivo e a ácidos ou álcalis. Alguns alimentos possuem naturalmente alguns agentes redutores, como por exemplo os monossacarídeos (glicose e frutose), aldeídos, cetonas e ácido ascórbico, que provocam a descoloração ou precipitação dos corantes. Um bom exemplo são as balas, onde é comum ser observado pequenos pontos com maior concentração de corante consequente da precipitação. Os metais livres, quando se combinam quimicamente com os corantes, causam perda de cor.

Os mais preocupantes são o ferro e o cobre. A presença de cálcio e magnésio pode resultar na formação de sais insolúveis e precipitados.

### 2.3. Toxicidade

A preocupação de consumo de alimentos com aditivos tem aumentado muito nos últimos anos (Pinheiro; Cardoso; Chaves; Oliveira; Rios, 2011). Esta preocupação é decorrente de muitos fatores, sendo o principal deles o aumento do conhecimento dos consumidores em relação àquilo que comem.

Os corantes alimentícios, através do comitê de peritos da Food and Agriculture Organization (FAO) e da Organização Mundial da Saúde (OMS) para aditivos alimentares, juntamente com o Joint Expert Committee on Food Additives (JECFA), são submetidos a diversos testes para avaliação de sua toxicidade, estabilidade, e outras propriedades químicas tais como: solubilidade em água e/ou solventes alcoólicos, presença de impurezas, avaliação das impurezas, reatividade química com outros componentes do alimento tais como ácido, base, aromatizantes, conservantes e íons metálicos, assim como estabilidade do corante quanto à luz, calor e umidade (FAO, 2015). Resultados de estudos científicos são também considerados pelos peritos. As etapas envolvidas na avaliação de risco dos perigos químicos estão sujeitas a incertezas relacionadas aos dados. Essas incertezas de dados derivam tanto da limitação da quantidade de dados disponíveis e de avaliação e interpretação dos dados reais obtidos a partir de estudos epidemiológicos e toxicológicos. O processo de avaliação de risco requer informação toxicológica adequada de preferência com base em protocolos de ensaio normalizados, aceitos pela comunidade internacional. No entanto, em nenhum caso, as informações científicas existentes não são abrangentes o suficiente para fornecer um alto grau de certeza. Desta forma, existem diferentes opiniões quanto à inocuidade dos corantes.

Desde a década de 1960, estudos veem reportando a toxicidade dos corantes alimentícios (Tabela 2.2). Pode-se dizer que o amaranto foi o corante com o maior número de publicações indicando diversos

tipos de toxicidade, como atividades carcinogênica, mutagênica e clastogênica, e também citotoxicidade, e citostaticidade (Vaidya; Godbole, 1978; Ishidate; Odashima, 1977; Priival et al., 1988; Sarikaya; Selvi; Erkoç, 2012; Mpountoukas et al., 2010), porém outros estudos não conseguiram provar tais efeitos (Chung; Fulk; Andrews, 1981; Haveland-Smith; Combes, 1980; Sankaranarayanan; Murthy, 1979). Por medida de segurança a FAO/OMS retirou-o do Codex Alimentarius. O corante azul patente, também retirado do Codex Alimentarius, tem apresentado atividade alérgica e capacidade de alterar a estrutura secundária de hemoglobina (Maranhão; Nóbrega; Anunciação; Maia; Mariano, 2014; Basu; Kumar, 2015). A tartrazina, que possui seu uso restrito para alguns alimentos, apresenta atividade carcinogênica e potencial genotoxicidade (Giri et al., 1991; Mpountoukas et al., 2010). Outro estudo recente, demonstrou que tanto a tartrazina quanto o azul patente V afetam parâmetros hepáticos e renais, avaliados através de diversos marcadores biológicos, e causaram stress oxidativos em ratos de laboratório (Amin, Abdel Hameid II, Abd Elstar, 2010). Alguns estudos recentes também relataram potencial genotoxicidade, citostaticidade, citotoxicidade e atividade mutagênica da eritrosina (Sarikaya; Selvi; Erkoç, 2012; Mpountoukas et al., 2010; Chequer; Venâncio; Bianchi; Antunes, 2012).

Outros estudos são bem mais amplos, como o realizado por Valim. Este estudo avaliou o efeito dos corantes eritrosina, azul brilhante, ponceau 4R, amarelo crepúsculo, tartrazina e azul indigotina na função respiratória mitocondrial. O estudo concluiu que todos os corantes inibiram a respiração de mitocôndrias isoladas de fígado e rim de ratos (Valim, 1989). Pesquisas realizadas em 486 crianças hiperativas, entre 7 e 13 anos, demonstraram que 60% reportavam problemas de aumento da hiperatividade quando consumiam alimentos e bebidas coloridos artificialmente. Em contraste, de 172 crianças usadas como controle apenas 12% apresentavam problemas associados a corantes artificiais. O estudo sugere que a hiperatividade das crianças pode estar associada à diminuição de Zn e Fe no plasma sanguíneo, quando em comparação com as crianças controle (Ward, 1997). Outro estudo bem recente sobre a mesma temática, concluiu que uma dieta restrita em



corantes alimentícios beneficia algumas crianças com déficit de atenção e hiperatividade (Nigg; Lewis; Edinger; Falk, 2012).

Tabela 2.2 – Corantes alimentícios com atividades toxicológicas positivas

Corantes	Toxicidade	Referencias
Tartrazina	Atividade carcinogênica/ genotoxicidade potencial	Giri et al, 1991; Mpountoukas et al, 2010
Amarelo Crepúsculo	atividade mutagênica	Prival et al, 1988 /Sayed et al, 2012
Amaranto	Atividade carcinogênica e mutagênica, citotoxicidade, clastogênica e citostaticidade/genotoxicidade potencial	Valdya and Godbole, 1978; Ishidate and Odashima, 1977; Prival et al, 1988; Sarikaya et al, 2012; Mpountoukas et al, 2010
Eritrosina	Atividade mutagênica, citostaticidade, citotoxicidade / genotoxicidade potencial	Sarikaya et al, 2012; Mpountoukas et al, 2010; Chequer et al, 2012
Azul Patente V	Atividade alérgica, capacidade de alterar a estrutura secundária de hemoglobina	Maranhão et al, 2014 / Basu e Kumar, 2015 /
Azul Indigotina	Atividade mutagênica	Ozaki et al, 1998

## 2.4 O uso dos corantes em alimentos

A Ingestão Diária Aceitável (IDA) é uma estimativa estipulada pelo Joint Expert Committee on Food Additives (JECFA) da quantidade de aditivos, expresso com base no peso corpóreo, que poderá ser ingerido diariamente, por um período indeterminado, que não causará riscos à saúde. O valor de IDA se baseia em estudos de longo prazo em animais e observações em humanos. Tais estudos são realizados com várias doses. Quando são realizados em animais, a dosagem de referência é dividida por um coeficiente de segurança (convencionalmente 100) para corrigir as diferenças entre humanos e animais, outros fatores podem ser utilizados, como por exemplo, para corrigir a sensibilidade entre humanos (fator de 10). A princípio foi pensado em criar fatores

para estabelecer um fator de correção maior para crianças, mas tal hipótese foi desconsiderada pois, sabe-se que, crianças eliminam mais rapidamente produtos químicos (Renwick, 1998). Os corantes trifenilmetanos são os que possuem o maior IDA, seguidos da tartrazina e do vermelho 40. Já os que possuem menores IDA são a eritrosina e o amaranço (Tabela 2.3).

Pressupõe-se que os aditivos são inofensivos à saúde desde que obedecendo aos valores máximos de IDA nos alimentos, que aqui no Brasil são estabelecidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa). Todos os corantes artificiais permitidos pela Legislação Brasileira já possuem valores definidos de IDA, embora esses valores estejam sujeitos a alterações contínuas dependendo dos resultados de estudos toxicológicos. O comitê de peritos da FAO/OMS e JECFA, recomenda que os países verifiquem sistematicamente o consumo total de aditivos permitidos, através de estudos da dieta de sua população, para assegurar que a ingestão total não ultrapasse os valores determinados na IDA.

Os corantes sintéticos são liberados para alguns tipos de alimentos e seus teores máximos permitidos também estão estabelecidos (Tabela 2.3). Os teores máximos permitidos levam em consideração o IDA e também a frequência e a quantidade média de ingestão diária numa dieta normal, para que a exposição alimentar diária não ultrapasse o IDA. Existem diferentes abordagens para estimar a exposição alimentar diária provável dos aditivos alimentares. Algumas dessas abordagens são muito caras e demoradas e pode criar dificuldades para alguns países na avaliação da exposição alimentar para os aditivos alimentares. Portanto, a JECFA também fornece orientações para facilitar o trabalho dos governos, particularmente para países com recursos limitados, sobre a avaliação da exposição aos aditivos alimentares, para realizar esse tipo de trabalho de uma forma simples. Avaliação da exposição alimentar combina dados de consumo de alimentos e da concentração do aditivo alimentar nos alimentos. A estimativa da exposição alimentar resultante pode então ser comparado com o IDA para o aditivo alimentar, como parte da caracterização do risco. Três elementos devem ser levados em conta na avaliação da exposição ali-

Tabela 2.3 – Valores dos índices máximos permitidos dos corantes sintéticos

Corantes	Tartrazina	Amarelo Crepúsculo	Azorrubina	Amaranto	Ponceau 4R
Cores	amarelo	amarelo	vermelho	vermelho	vermelho
IDA mg/Kg peso corpóreo	7,5	2,5	4,0	0,5	4,0
IDA g para uma pessoa de 70Kg	0,525	0,175	0,280	0,035	0,280
Alimentos e seus Índices Máximos Permitidos (g/100g ou g/100 mL)					
Iogurtes aromatizados	0,01	0,01	n.u.	0,01	0,01
Leites gelificados aromatizados e fermentados	0,005	0,005	n.u.	0,005	0,005
Queijos (fuccina ou magenta somente na crosta dos tipos consagrados)	0,01	0,01	n.u.	0,01	0,01
Queijos petit suisse	n.u.	0,005	0,005	n.u.	0,005
Biscoito e similares com ou sem recheio e com ou sem cobertura	0,02	0,005	0,005	n.u.	0,005
Bolos, tortas, doces, massas de confeitaria, com fermento químico, com ou sem recheio, com ou sem cobertura, prontos para consumo ou semi-prontos	0,02	0,005	0,005	n.u.	0,005
Balas e caramelos, pastilhas, confeitos, balas de goma e balas de gelatina, goma de mascar ou chiclete	0,03	0,01	0,005	0,01	0,01
Torrões, marzipans, pasta de sementes comestíveis com, ou sem açúcar (exceto para pastas de sementes com ou sem açúcar)	0,03	0,01	0,005	0,01	0,01
Coberturas, xaropes e recheios para produtos de panificação	0,05	0,05	0,03	0,01	0,05
Sobremesa de gelatina pronta para o consumo, pós para o preparo de sobremesas de gelatina e outras sobremesas sem gelatina	0,015	0,01	0,01	0,01	
Sopas e caldos prontos para o consumo, concentrados ou desidratados	0,005	0,005	0,005	n.u.	0,01
Preparações culinárias industriais prontas para o consumo, congeladas ou não, a base de ingredientes de origem vegetal e ou animal processadas ou não	0,005	0,005	0,005	n.u.	0,005

## artificiais e de IDA nos alimentos

Eritrosina	Vermelho 40	Azul Patente V	Azul Indigotina	Azul Brillhante	Verde Rápido
vermelho	vermelho	azul	azul	azul	azul
0,1	7,0	15,0	5,0	10,0	10,0
0,007	0,490	1,050	0,350	0,700	0,700
Alimentos e seus Índices Máximos Permitidos (g/100g ou g/100 mL)					
0,01	0,01	n.u.	0,01	0,01	n.u.
0,005	0,005	n.u.	0,005	0,005	n.u.
0,01	0,01	n.u.	0,01	0,01	n.u.
n.u.	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
n.u.	0,02	n.u.	0,02	0,02	0,02
n.u.	0,02	n.u.	0,02	0,02	0,02
0,005	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
0,005	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
0,005	0,05	0,05	0,05	0,05	0,03
0,005	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015
n.u.	0,005	0,005	0,005	0,005	n.u.
n.u.	0,005	0,005	0,005	0,005	n.u.

Corantes	Tartrazina	Amarelo Crepúsculo	Azorrubina	Amaranto	Ponceau 4R
Cores	amarelo	amarelo	vermelho	vermelho	vermelho
IDA mg/Kg peso corpóreo	7,5	2,5	4,0	0,5	4,0
IDA g para uma pessoa de 70Kg	0,525	0,175	0,280	0,035	0,280
Alimentos e seus Índices Máximos Permitidos (g/100g ou g/100 mL)					
Suplementos vitamínicos e ou de minerais (sólidos)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Bebidas não alcoólicas a base de soja pronta para o consumo	0,01	0,01	n.u.	0,005	0,005
Molhos emulsionados (incluindo molho a base de maionese, exceto para produtos cuja denominação inclua a palavra tomate)	0,05	0,05	0,05	n.u.	0,05
Mostarda de mesa	0,03	0,03	0,03	n.u.	0,03
Molhos desidratados	0,05	0,05	0,05	n.u.	0,05
Bebidas não alcoólicas gaseificadas e não gaseificadas prontas para o consumo	0,01	0,01	0,005	0,005	0,005
Cereais matinais, para lanches ou outros, alimentos a base de cereais, frios ou quentes	n.u.	0,025	n.u.	n.u.	n.u.
Aperitivos a base de batatas, cereais, farinha ou amido (derivado de raízes e tubérculos, legumes e leguminosas)	0,02	0,02	0,02	n.u.	0,005
Sementes oleaginosas e nozes processadas, com cobertura ou não	0,01	0,01	0,01	n.u.	0,01
Bebidas alcoólicas ou preparado líquido ou sólido para bebida alcoólica por mistura com graduação alcoólica maior que 15% v/v	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02

n. u. = não utilizado

Fonte: Anvisa, 1999.

Eritrosina	Vermelho 40	Azul Patente V	Azul Indigotina	Azul Brilhante	Verde Rápido
vermelho	vermelho	azul	azul	azul	azul
0,1	7,0	15,0	5,0	10,0	10,0
0,007	0,490	1,050	0,350	0,700	0,700
Alimentos e seus Índices Máximos Permitidos (g/100g ou g/100 mL)					
0,005	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
0,001	0,01	0,005	0,01	0,01	0,005
n.u.	0,05	0,05	0,05	0,05	n.u.
n.u.	0,03	0,03	0,03	0,03	n.u.
n.u.	0,05	0,05	0,05	0,05	n.u.
0,01	0,01	0,005	0,01	0,01	0,005
n.u.	0,02	n.u.	n.u.	0,02	n.u.
n.u.	0,02	n.u.	0,02	0,02	n.u.
n.u.	0,01	n.u.	0,01	0,01	n.u.
n.u.	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01

mentar a um aditivo alimentar: (1) a concentração do aditivo alimentar nos gêneros alimentícios; (2) a quantidade do alimento consumido; e (3) o peso corporal médio da população (kg). A equação geral para a Exposição Alimentar (EA) é:

$$EA = \frac{\sum (\text{concentração do aditivo no alimento X o consumo do alimento})}{\text{Peso corpóreo (kg)}}$$

Com base na dieta populacional e nos hábitos de consumo pode-se então calcular uma estimativa de risco para cada corante. Em geral, alimentos como coberturas, xaropes e recheios para produtos de panificação, molhos desidratados e emulsionados são os que possuem os maiores teores máximos permitidos (0,05 g/100g), pois tais alimentos são consumidos em menor quantidade. Alimentos com maior frequência de ingestão diária, como leite, queijos e iogurtes, biscoitos, sopas e caldo prontos, possuem um limite máximo permitido de adição menor (0,005 a 0,02 g/100g). Todavia, deve-se levar em conta, que cada vez mais, nossa alimentação baseia-se em alimentos processados e de longa vida de prateleira, que além de possuírem corantes para preservação de cor possuem também muitos outros aditivos (conservantes, acidulantes, espessantes etc.). Desta forma, altos teores de corantes somados aos teores dos demais aditivos pode fornecer sérios riscos à saúde. Assim, cautela no consumo de alimentos industrializados e uma alimentação rica em alimentos naturais parecer ser a melhor solução para uma vida mais saudável.

# 3

## A TINTURA DO COURO

*Fabiana Maria Monteiro Paschoal*

*Maria Valnice Boldrin Zanoni*

### 3.1. A indústria de couros no Brasil

A indústria de curtumes representa um importante setor da economia nacional e mundial tendo alcançado considerado crescimento nos últimos anos. No Brasil, a indústria de curtimento do couro é constituída por aproximadamente 450 curtumes cadastrados, sendo que cerca de 80% são considerados de pequeno porte. Esse número pode ser ainda maior levando em consideração que alguns frigoríficos atuam como curtidores (Santos et al., 2015; Pacheco, 2005).

O Brasil é o terceiro maior produtor mundial de couro bovino, atrás da China e da Índia. O setor gera 65 mil empregos diretos, com faturamento estimado em US\$ 2 bilhões/ano. O Brasil produz cerca de 44 milhões de peles/ano, sendo que aproximadamente 72% da produção é exportada para a Itália, China, Hong Kong e Estados Unidos. As exportações brasileiras de couro bovino atingiram US\$ 2,5 bilhões.

O Brasil detém aproximadamente 12% do mercado mundial em couros bovinos, que é da ordem de 40 milhões de peles/ano. As exportações brasileiras de couro bovino atingiram, nos últimos anos, US\$ 2,5 bilhões (Santos et al., 2015). No entanto, apesar da grande importância econômica para o país, é uma fonte geradora de grande quantidade de despejos altamente poluidores, contendo elevada carga



orgânica, cor acentuada e compostos químicos tóxicos ao homem e ao ambiente. Como exemplo, um curtume operando com duas mil peles por dia, pode gerar em torno de 1200 m<sup>3</sup> de efluente contendo corantes residuais, surfactantes, crômio, emulsificadores, bactericidas, amônia etc. (BASF, 2004; Gustavson, 1992).

Devido à crescente preocupação mundial pela conservação do ambiente observa-se um aumento no controle dessas indústrias, que têm sido obrigadas a modificar suas plantas, para que o tratamento do efluente seja feito dentro da própria indústria, antes que o resíduo possa ser descartado (Guaratini; Zanoni, 2000). No entanto, devido à natureza altamente complexa destes resíduos, observa-se ausência de dados sobre o nível de contaminação promovido em águas superficiais, bem como oferta de processos disponíveis para tratamento destes efluentes, que na grande maioria são pouco econômicos e pouco eficientes.

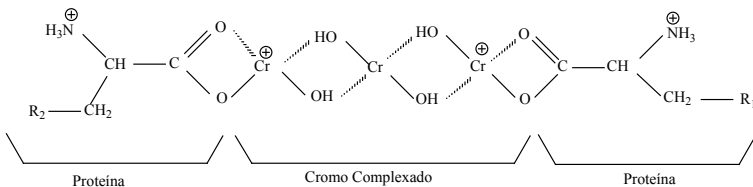
A produção de couros na indústria a partir de peles de animais requer um processo elaborado, pois a pele do animal, devido ao seu teor de água e as transformações *post-mortem*, está sujeita a deterioração. A pele é vendida pelos frigoríficos aos curtumes na forma salgada ou ainda contendo sangue, que deverá ser submetida a um processo de pré-descarne (retirada de excesso de carne e gordura); depilação e encalagem (retirada da derme e epiderme com o pelo e produzir uma abertura da estrutura fibrosa colágeno); redescarne (processo semelhante ao pré-descarne); desencalagem e purga (eliminar a cal e os produtos alcalinos do interior do couro preparando a pele para receber a purga que é uma enzima proteolítica); píquiel (as peles são tratadas com soluções salino-ácidas a fim de preparar as fibras para a penetração dos agentes curtentes) e por fim o curtimento da pele realizado principalmente usando sais de crômio (III) (Freitas, 2007).

O curtimento da pele é um processo complexo que objetiva a transformação de um produto natural de forma a torná-lo imputrescível e a conferir-lhe propriedades apropriadas (resistência à temperatura, estabilidade frente às bactérias decompositoras, maciez, textura etc.) para ser utilizado na fabricação de produtos de uso comum (luvas, solas de sapato). Durante o curtimento, as fibras são previamente separadas pela remoção do tecido interfibrilar e pela ação de produtos químicos.

A pele do animal consiste de três principais camadas: epiderme; a derme e a endoderme. A Epiderme é a parte superior da pele que contém os folículos pilosos e que se desprende facilmente da pele durante o processo de depilação. A camada do meio é denominada Derme e tem duas regiões distintas: a camada papilar e a camada fibrosa. A camada papilar consiste de fibras de colágeno e elastina. A camada fibrosa é a principal região da derme e geralmente constitui a parte principal do couro. É formada por tecido conjuntivo fibroso, principalmente, colágeno. A Endoderme é a parte inferior da pele constituída por fibras horizontais com traços de carne, músculo e tecido adiposo (Nazer et al., 2006).

A derme é constituída, em sua estrutura primária, por cadeias de aminoácidos (glicina e prolina) unidos entre si por ligações peptídicas (-CO-NH-). Essa série de interações entre as cadeias de aminoácidos dá origem a filamentos e fibras de colágeno, que são a proteína essencial da pele animal (Gustavson, 1992). Desse modo, quimicamente, esses materiais podem apresentar caráter hidrofílico, caráter ácido ou básico e sítios específicos que são a base para as reações químicas específicas, tanto com o cromo na etapa de curtimento (Figura 3.1) que gera o couro *wet blue*, quanto com o corante a ser utilizado na etapa de tintura subsequente.

Figura 3.1 – Estrutura química do couro *wet blue* formado pelo tratamento do couro com Cr (III)



São conhecidos três tipos de curtimento: mineral, vegetal e sintético. O curtimento vegetal é o mais antigo e utiliza taninos vegetais. É ainda utilizado nos dias de hoje para a produção de solas devido a produzir um couro com elevada dureza e resistência mecânica.

O curtimento mineral é, hoje em dia, o mais utilizado no setor para a manufatura de produtos como vestuário, luvas, calçados, estofados de automóveis e uma grande variedade de artefatos. O agente de curtimento por excelência é o crômio (especialmente o sulfato básico de crômio –  $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ ), embora outros agentes de curtimento mineral também sejam conhecidos (como por exemplo: o alumínio, o zircônio, o titânio e o magnésio), atualmente não se encontra nenhum substituto que consiga produzir uma pele com as mesmas características daquelas curtidas com o Cr(III), tais como, couro mais flexível, resistente à água, à putrefação e ao ataque de micro-organismos e enzimas, boa resistência à luz e ao calor, elevada resistência à tração e ao rasgo, couros macios e elásticos (Ortega et al., 2005). No curtimento sintético utilizam-se, como agentes químicos, alguns compostos orgânicos conhecidos como taninos sintéticos (ex: formol, quinona e outros) que podem ser utilizados como complementares na fase de recurtimento, ou ainda como auxiliares do crômio no próprio curtimento.

A qualidade do couro “*wet-blue*” depende de uma série de fatores tais como: raça, sexo, idade do animal, tipo de alimentação, controle de parasitas (durante a criação do rebanho); confinamento; transporte e no abate deve-se evitar que a pele degrade por ação de micro-organismos, desse modo, o processo de curtimento deve ser feito o mais rápido possível e de forma adequada (Dallago et al., 2005).

O uso de crômio na etapa de curtimento é um problema ambiental abordado por diversos órgãos regulatórios, sendo usado por 85% dos curtumes em geral. Isto se deve à alta qualidade do couro obtido tais como (alta flexibilidade, boa resistência à água, à putrefação e ao ataque de micro-organismos e enzimas, boa solidez à luz e ao calor, resistência à tração e ao rasgo, maior maciez e elasticidade). Embora outros agentes também sejam usados em substituição ou complementação ao curtimento com crômio, tais como taninos, formol e quinona, ou outros metais tais como zircônio e titânio (Gustavson et al., 2005), resíduos de curtumes contendo crômio são os mais comuns. Isto é um dado alarmante, uma vez que a toxicidade do crômio é altamente difundida na literatura (Jordão et al., 1999). Embora, o Cr (III) seja um nutriente essencial para manter as funções fisiológicas normais,

o Cr (VI) é considerado altamente tóxico e carcinogênico (Conama, 2005). Embora nos efluentes de curtumes predominem os compostos de Cr (III), dependendo de alguns parâmetros característicos do corpo receptor, a oxidação de Cr (III) a Cr (VI) pode ser favorecida, colocando em risco a fauna, a flora e a população que utilizam estas águas.

### 3.2. O uso de corantes em curtumes

O couro, como substrato a ser tingido, é muito mais complexo do que as fibras têxteis, uma vez que apresenta estrutura tridimensional formada por cadeias de aminoácidos com espessura e composição não uniforme, dificultando o processo de tintura. Apesar dos avanços tecnológicos, há corantes poucos eficientes, dos quais se tem pouca informação sobre o mecanismo de interação entre couro/corante. Além disso, métodos analíticos adequados para acompanhar o grau de pureza dos produtos comerciais disponíveis ou a concentração nos banhos de tintura e descarte nos efluentes são escassos.

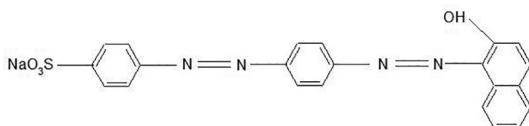
Para o tingimento do couro são utilizados duas classes de corantes (os corantes ácidos e os corantes reativos), escolhidos de acordo com a natureza do couro; sua característica estrutural; propriedade de fixação do corante ao couro e custo econômico.

Os corantes mais utilizados para a tintura de fibras animais, incluindo couros, são os corantes ácidos e reativos. Os corantes ácidos são compostos aniônicos, bastante solúvel em água e possui como característica a possibilidade de se ligar aos grupos amins de carga positiva na fibra quando tratada com ácidos. O termo “corante ácido” denota um grande grupo de corantes aniônicos com peso molecular relativamente baixo e que contém de 1 a 3 grupos sulfônicos. Eles são compostos monoazo, mas também podem incluir os diazo, nitro, 1-amino-antraquinona e outros grupos de compostos. O nome corante ácido é derivado do modo de tingimento, uma vez que os corantes são aplicados em solução ácida (Zollinger, 1991), e são largamente utilizados na indústria no tingimento de couros. O nome corante ácido é derivado do modo de tintura, onde os corantes são aplicados no couro

em solução ácida (Guaratini; Zanoni, 2000). Os grupos ácidos auxo-cromícos ou solubilizantes,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$  e  $-\text{COOH}$ , frequentemente auxiliados pelo  $-\text{OH}$ , estão usualmente presentes no corante ácido, qualquer que seja a estrutura química fundamental, os quais estão interligados usualmente a cromóforos dos tipos: azo, triarilmetano ou antraquinona (Zollinger, 1991).

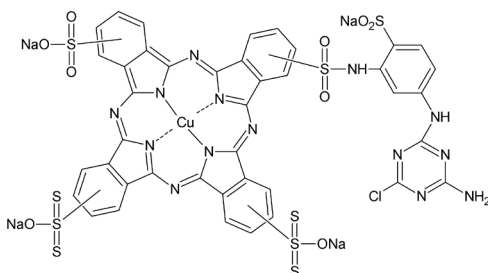
Alguns corantes ácidos podem ainda formar complexos estáveis com íons metálicos. O baixo grau de fixação destes corantes é responsável pela perda do corante durante o processo de lavagem usada na finalização da tintura, levando a um efluente complexo. Dentre os corantes ácidos, podemos destacar o corante ácido vermelho 151 (Corante ácido 151, Figura 3.2) como modelo de corante sintético, portador da função azo como cromóforo e altamente usado na tintura de couro.

Figura 3.2 – Estrutura do corante ácido vermelho 151



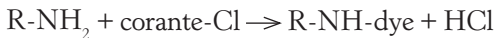
A interação do corante reativo com o couro envolve ligações covalentes entre o grupo que sai da estrutura química do corante e os grupos  $-\text{OH}$  ou  $-\text{NH}_2$  presentes nos aminoácidos presente no couro, conforme mostrado na Figura 3.3 (corante ftalocianina de cobre).

Figura 3.3 – Estrutura química do corante reativo remazol turquiose blue 15



O couro é constituído, em sua estrutura primária, por cadeias de aminoácidos (glicina e prolina) unidos entre si por ligações amídicas (-CO-NH-). Esta série de interações entre as cadeias de aminoácidos dá origem a filamentos e fibras de colágeno, que constituem a proteína essencial da pele animal. Deste modo, quimicamente, estes materiais podem apresentar caráter hidrofílico, caráter ácido ou básico e sítios específicos que são a base para reações químicas específicas tanto com o cromo na etapa de curtimento, quanto com o corante a ser utilizado na etapa de tintura subsequente.

Dentro deste contexto, sabendo-se que os corantes reativos (Exemplo Figura 3.3) contém um grupo cromóforo (no caso o grupo ftalocianina de cobre) e o grupo reativo (Exemplo da clorotriazina) são mais comumente usados em tingimento de celulose, como algodão ou linho, lã, mas também na tintura de couro. O grupo funcional amina do couro é ligado à clorotriazina do corante liberando o um cloreto substituinte na molécula de acordo com a reação abaixo:



O processo de fixação é conduzido em um banho de tingimento alcalino tamponado.

Nos corantes ácidos a interação do corante com o couro ocorre preferencialmente por troca iônica devido ao seu caráter aniônico. Nos corantes reativos devido ao grupo eletrofílico a principal forma de interação se dá por ligações covalentes. No entanto, devido a grupos sulfonados presentes na estrutura dos corantes reativos, esta classe de corantes, apresenta também caráter aniônico responsável por interações de caráter eletrostático. Neste processo as Interações Iônicas são prioritárias e o tingimento baseado em interações entre o centro positivo de grupos presentes na fibra e a carga iônica da molécula do corante. Por outro lado, as Interações Covalentes são aquelas provenientes da formação de uma ligação covalente entre a molécula do grupo reativo (grupo eletrofílico) e um grupo nucleofílico (Guaratini; Zanoni, 2000).

O processo de tingimento do couro é outro fator crucial para determinar a qualidade do couro uma vez que dará o acabamento final ao pro-

duto o que por sua vez deve ser uniforme e possuir a mesma tonalidade na peça final a fim de conferir cor e estética as peles e couros curtidos.

O couro, devido a sua composição química, centros positivos – referentes aos grupos amino ( $-\text{NH}_3^+$ ), e negativos – referentes aos carboxilatos ( $-\text{COO}^-$ ), presentes em sua estrutura proteica, é capaz de atrair eletrostaticamente os corantes com carga contrária. A presença de cromo, com seu caráter positivo mesmo após a sua complexação com a rede proteica, Figura 3.1, também amplia as possibilidades de interações iônicas entre o couro e os centros eletrofilicos dos corantes.

Entretanto, devido à heterogeneidade da matriz da pele, a obtenção de couros com características de cor uniformes ainda é uma tarefa desafiadora. O couro como substrato a ser tingido, é muito mais complexo do que as fibras usuais, a estrutura da pele apresenta densidade de fibras diferentes em todas as regiões (não apresentando espessura ou composição uniforme) o que pode causar desnivelamento no tingimento. De modo geral, o couro possui uma estrutura tridimensional, na qual o corante pode penetrar em diferentes graus de profundidade e em concentrações variáveis, produzindo diversas tonalidades e intensidades de coloração para o mesmo corante.

### 3.3. Considerações finais

Assim, após a tintura em curtumes parte do corante não fixado devido às particularidades da fibra ou afinidade corante/colágeno irão se difundir para fora do substrato durante o processo de lavagem, comprometendo a eficiência do processo. Como consequência, uma grande parte dos corantes ácidos ou reativos utilizados no processo de tintura são perdidos e descartados nas águas de rejeito. Este tipo de resíduo industrial não apresenta somente um problema estético, mas também apresenta alta complexidade de carga orgânica, que juntamente com resíduos de peles, gorduras, pelos e diversos tipos de aditivos químicos pode acarretar graves problemas ambientais e toxicológicos.

Alguns estudos sobre a toxicidade e riscos desses corantes e seus subprodutos, além do impacto desses rejeitos na qualidade da água e

ecossistemas aquáticos tem apontado resultados alarmantes. Alguns dos efeitos mais preocupantes têm sido os problemas relacionados às etapas de biotransformação que, catalisados por enzimas específicas podem gerar substâncias com propriedades carcinogênicas e mutagênicas. Assim efluentes provenientes de processos envolvendo a tintura de couros, quando não tratados convenientemente, antes de serem lançados em águas naturais, podem atingir reservatórios e estações de tratamento de água, tornando-se uma preocupação ecológica das mais sérias.

Como consequência, o tratamento de efluentes tem sido um problema econômico de grande importância para os curtumes, uma grande fonte de contaminação dos efluentes aquáticos e um grande problema para os órgãos de fiscalização que se depara com métodos poucos eficientes para remoção e/ou degradação desses rejeitos. Em média, apenas nos curtumes brasileiros credenciados são mil peles abatidas por dia, gerando 500 metros cúbicos de esgoto industrial por unidade produtiva. A implantação de uma estação de tratamento não sai por menos de US\$ 1 milhão, e o custo mensal para a operação, levando-se em conta essa média, chega a US\$ 250 por dia, o que demonstra a profundidade das questões envolvidas no assunto. Deste modo, o desenvolvimento de nova metodologia para tratamento deste tipo de efluente que leve à total degradação do corante não é apenas uma questão ambiental, mas também importante para a saúde humana.

Além disto, os produtos químicos e os processos empregados nestas etapas influenciam a absorção do corante pelo couro e, consequentemente, a intensidade da cor e consistência (Mandal et al., 2015). Por outro lado, os avanços tecnológicos têm-se deparado com corantes poucos eficientes, pouca informação sobre o mecanismo de interação entre couro/corante e métodos analíticos escassos para acompanhar o grau de pureza dos produtos comerciais disponíveis, concentração nos banhos de tintura e descarte nos efluentes. Estima-se que aproximadamente 20% da carga de corante seja liberada para o efluente industrial durante a etapa de tingimento do couro, devido a sua não fixação ao couro (Vijayaraghavan, 2006). A maior dificuldade é que a etapa de tingimento do couro caracteriza-se pelo acoplamento



de diversos outros aditivos de composição diversificada, utilizados rotineiramente nas etapas de montagem e fixação do corante ao couro tais como: pH, temperatura, volume de banho de tintura, velocidade de rotação (rpm) de fulões, surfactantes utilizados para que haja uma maior igualização no tingimento do couro; antiespumantes para evitar o transbordamento do banho de corante pela formação de espumas nas máquinas de alta agitação (ex. emulsões de silicone e hidrocarbonetos alifáticos); eletrólitos que colaboram no processo de montagem do corante aumentando a força iônica do meio e diminuindo a quantidade de corante perdido na solução após o tingimento (ex: cloreto de sódio e sulfato de sódio); ajustadores de pH utilizados para levar a solução ao pH necessário para que ocorra a reação couro/corante; normalizadores os quais evitam o tingimento muito rápido das partes mais expostas do couro (Alcântara, 1996), fornecendo oportunidade de, com agitação, todas as regiões do couro serem coloridas uniformemente (ex. éteres poliglicólicos, naftaleno sulfonato de sódio etc.).

# 4

## CORANTES DE COMBUSTÍVEIS: DA MARCAÇÃO AOS MÉTODOS DE DETECÇÃO

*Marina Comin*

*Maria Valnice Boldrin Zanoni*

*Nelson Ramos Stradiotto*

*Magno Aparecido Gonçalves Trindade*

### 4.1 O uso de corantes como marcadores

Os corantes sempre tiveram uma grande influência sobre a escolha e a aceitação dos consumidores quanto aos alimentos, vestuários, cosméticos, papéis, casas, carros, entre outros segmentos da indústria. A cor fascina e transmite uma informação segundo a qual os consumidores orientam-se para sua tomada de decisão (Food Ingredients Brasil, 2009). Entretanto, na indústria de combustíveis, a prática de coloração não está diretamente relacionada aos apelos visuais, buscando o sucesso comercial dos seus produtos (Nadkarini, 2000; Trindade, 2009; Trindade; Stradiotto; Zanoni, 2011). Nesse sentido, a variação na cor de um determinado combustível pode indicar alguma anormalidade e possível adulteração com outro produto de baixa qualidade e, em alguns casos, a cor pode servir como um indicativo do grau de refinamento e de qualidade do produto adquirido pelo consumidor (Friswell; Orelup, 1992; *European Refining & Marketing*, 2002; *The Hydrocarbon Oil (Marking) Regulations*, 2002; *Chemical Markers in Hydrocarbon*, 2005; Capps et al., 2011; *Os impactos da má qualidade do óleo diesel brasileiro*, 2012).

Nas últimas três décadas, os corantes foram amplamente difundidos como aditivos marcadores de combustíveis, especialmente, nos

derivados do petróleo, com a finalidade de marcação para identificar diferentes tipos, como também para fins de controle e divulgação da qualidade, bem como da fiscalização da procedência (Dias et al., 2007; Trindade, 2009; Capps et al., 2011; Trindade, Stradiotto e Zanoni, 2011). Cada país, por regulamentação de suas agências fiscalizadoras, adota medidas para manter o controle de combustíveis não autorizados ao uso convencional. Entre essas medidas está a utilização de corantes devidamente licenciados que, podem ser usados com finalidade de especificar os diferentes tipos de combustíveis, o que evita a adulteração, bem como colabora para a manutenção da qualidade desse produto (Trindade, 2009; Trindade; Stradiotto; Zanoni, 2011). Essa prática de marcação possibilita o monitoramento do uso disseminado de combustíveis de baixa qualidade em regiões urbanas, além de controlar os produtos de baixa tributação – subsidiados para uso exclusivo em tratores, barcos e veículos para fazendas, entre outras finalidades (Dias et al., 2007; Trindade, 2009; Capps et al., 2011; Trindade; Stradiotto; Zanoni, 2011). Neste contexto, a marcação de derivados do petróleo, mediante o uso de corantes, tornou-se comum e houve uma contribuição significativa para o desenvolvimento de diversos corantes solventes “corantes marcadores” e, conseqüentemente, o aumento da atuação deste no mercado de combustíveis (Trindade, 2009; Trindade; Stradiotto; Zanoni, 2011).

## 4.2. Combustíveis: principais adulterações

Um combustível adulterado é aquele que não atende às especificações legais, pois suas características físico-químicas foram intencionalmente alteradas por vários artifícios. Entre os diversos artifícios de adulteração e, de conhecimento público, destacam-se a adição de água ao etanol e o aumento deste na gasolina, e ainda a adição de solventes aos derivados do petróleo (Cartilha do Posto Revendedor de Combustíveis, 2011). Embora não seja de conhecimento público, existem outras possibilidades de adulteração de combustíveis que, além da sonegação fiscal e prejuízos à ordem econômica e aos consu-

midores, têm impacto direto no bom funcionamento dos motores, na saúde daqueles que os manipulam e na preservação do meio ambiente (Trindade, 2009; Trindade; Stradiotto; Zanoni, 2011). Algumas das principais características de não conformidade do etanol e dos combustíveis fósseis podem ser revisadas a seguir:

#### **4.2.1 Etanol (álcool etílico)**

Com o avanço tecnológico e o surgimento dos motores bicompostíveis, muitos dos consumidores optam por abastecer seus carros com o etanol, o que justifica o aumento considerável desse biocombustível, tornando atraente sua adulteração (Dias et al., 2007). A não conformidade, geralmente, identificada no Álcool Etílico Hidratado e Combustível (AEHC) ou Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC), está relacionada ao seu teor alcoólico devido à contaminação por água decorrente da adição fraudulenta ou por manuseio inadequado. Na prática de adulteração por adição de água, o combustível é denominado de “álcool molhado”. Tal prática torna-se vantajosa ao comerciante, pois, no momento da compra, o produto é pago com menos impostos, e depois é revendido como produto de alto grau de qualidade. Além disso, problemas na produção e/ou armazenamento podem alterar o pH e a condutividade que, juntamente com a adulteração, corroboram para a não conformidade do etanol hidratado combustível (Dias et al., 2007; Cartilha do Posto Revendedor de Combustíveis, 2011).

#### **4.2.2 Gasolina**

Em geral, a gasolina é comercializada no Brasil em três categorias: Comum, Aditivada e Premium (ANP, Regulamento Técnico nº 3, 2000; Dias et al., 2007; Cartilha do Posto Revendedor de Combustíveis, 2011; ANP, Resolução nº 40, 2013). A gasolina Comum possui aparência de incolor a amarelada e, independentemente da marca, não recebe aditivo. Por ser obtida a partir da mistura de gasolina A (isenta de aditivos) com 27% de etanol anidro, percentual estabelecido pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP)

e obrigatório desde março de 2015, também é comumente chamada de Tipo C. A gasolina Aditivada também possui o teor de 27% do etanol anidro e difere da gasolina Comum apenas na presença de aditivos, como detergentes, dispersantes, anticorrosivos e antioxidantes que auxiliam na limpeza dos motores. Logo, a gasolina Premium é composta pelos aditivos usados na gasolina Aditivada que ajudam na conservação e limpeza do motor, contudo, a diferença está relacionada à octanagem. Enquanto que, nas demais, a octanagem mínima (IAD: índice antidetonante) deve ser de 87, na gasolina Premium o índice de octano mínimo deve ser de 91 (ANP, Resolução nº 40, 2013). As adulterações mais frequentes são decorrentes da adição excessiva de etanol hidratado, excedendo a proporção de 27% especificada pela ANP, ou da adição criminosa de solventes como tolueno, óleo diesel, querosene ou resíduos de processos petroquímicos (refinados petroquímicos) de baixíssimo valor (Dias et al., 2007; Cartilha do Posto Revendedor de Combustíveis, 2011). Em geral, as distribuidoras utilizam corantes para diferenciação visual da gasolina Aditivada e Premium em relação à gasolina comum (Dias et al., 2007; Trindade, 2009; Trindade; Stradiotto; Zanoni, 2011).

### 4.2.3 Diesel

No Brasil, o óleo diesel pode ser comercializado como rodoviário ou marítimo, dependendo da sua aplicação. Entretanto, devido à predominância do transporte rodoviário, tanto de passageiros quanto de cargas, o óleo diesel rodoviário é o derivado do petróleo mais consumido e também o mais adulterado (Os impactos da má qualidade do óleo diesel brasileiro, 2012; ANP, Resolução nº 50, 2013). Nessa categoria, o diesel é comercializado como tipo A (sem adição de biodiesel) ou tipo B (com adição de biodiesel) e, de acordo com o teor de enxofre, classificado como: (A S10) e (B S10) com teor máximo de enxofre de 10 mg/kg e (A S500) e (B S500) com teor máximo de enxofre de 500 mg/kg (ANP, Resolução nº 50, 2013).

Para diferenciação entre o diesel S10 e o diesel S500, apenas ao S500 é adicionado um corante vermelho. Conforme definido na Resolução

ANP nº 50, de 23 de dezembro de 2013 (ANP, Resolução nº 50, 2013), é de responsabilidade exclusiva dos produtores e importadores a adição deste corante. O descumprimento dessa Resolução é uma fraude comum. No entanto, pesquisas demonstram que, em alguns municípios onde se deveria comercializar o diesel automotivo S10, o diesel com maior teor de enxofre (S500) é o disponibilizado para venda ao consumidor (Dias et al., 2007; Cartilha do Posto Revendedor de Combustíveis, 2011; ANP, Resolução nº 50, 2013).

#### **4.2.4 Querosene**

Como combustível, o querosene com qualidade adequada ao bom desempenho dos motores é conhecido como QAV-1 (Brasil) e Jet A-1 (Estados Unidos). Seu uso destina-se exclusivamente às aeronaves com motores à turbina, turboélices ou turbofans. Entretanto, o querosene comum possui menor valor agregado e, por ser o derivado do petróleo com características físico-químicas intermediárias à gasolina e ao diesel, é perfeitamente miscível em ambos, sendo relatado como um dos solventes mais utilizados na adulteração de combustíveis fósseis (Dias et al., 2007; Cartilha do Posto Revendedor de Combustíveis, 2011). Devido a estas possibilidades de fraudes, o querosene comum é incluído na lista de produtos a serem controlados, pois juntamente com os adulterantes provenientes de resíduos de processos petroquímicos e óleos vegetais, o querosene tem contribuído para a não conformidade tanto da gasolina quanto do óleo diesel (Dias et al., 2007; Cartilha do Posto Revendedor de Combustíveis, 2011).

As principais adulterações e seus efeitos sobre as propriedades físico-químicas dos combustíveis fósseis e do etanol combustível estão resumidas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Principais adulterações e seus efeitos sobre as propriedades físico-químicas de combustíveis

Combustíveis	Possibilidades de adulteração	Alterações físico-químicas
Etanol hidratado	Excesso de água.	Variação na densidade.
Gasolina comum e gasolina aditivada	Adição de gasolina tipo C na gasolina aditivada, excesso de etanol hidratado, adição de querosene, resíduos petroquímicos e solventes.	Alteração da cor visual, presença de benzeno, maior teor de etanol, alteração no nº de octano, faixa de destilação e ausência de aditivos na gasolina aditivada.
Querosene	Adição de diesel inferior, resíduos petroquímicos e solventes.	Alteração na cor, na curva de destilação e na viscosidade.
Óleo diesel	Adição de combustíveis mais pesados, óleos lubrificantes, óleos vegetais e querosene comum.	Alteração na cor, na curva de destilação e na viscosidade.
Diesel aditivado	Adição de diesel inferior.	Ausência de aditivos e alteração na cor.

### 4.3. Marcação de combustíveis

No Brasil, se comparado a países da Europa e aos Estados Unidos, o uso de corantes para fins de marcação de combustíveis ainda é pouco significativo. Entretanto, nos casos mais conhecidos, percebe-se essa prática no seguimento do petrodiesel, como, por exemplo, o diesel S500, que é marcado com um corante vermelho para diferenciá-lo do diesel S10, cujo teor de enxofre é significativamente menor. Além disso, no setor de biocombustível, destaca-se o uso da mistura dos corantes Solvente Vermelho 19 ou 164 (usualmente, Solvent Red 19 ou 164) com o Solvente Amarelo 174 ou 175 (habitualmente, Solvent Yellow 174 ou 175), adotada pela ANP para ser adicionada ao etanol anidro (AEAC), cuja combinação produz uma coloração laranja e, teoricamente, coíbe possíveis adulterações.

A ANP é quem detém a competência para promover a regulamentação, contratação e fiscalização das atividades referentes à distribuição dos derivados de petróleo e Biocombustíveis (Dias et al., 2007; Cartilha do Posto Revendedor de Combustíveis, 2011). Como órgão controlador, tem a competência de adotar normas e fiscalizar a distribuição

de combustíveis de forma a evitar prejuízos ao setor de abastecimento nacional. De acordo com a ANP, uma das maiores possibilidades de adulteração da gasolina brasileira é por adição excessiva de etanol ou por utilização do etanol com alto grau de hidratação. Assim, com o objetivo de reprimir estas práticas fraudulentas do mercado revendedor, o uso da combinação aditiva supramencionada permite distinguir visualmente, devido à coloração laranja, o etanol hidratado, para uso exclusivo como combustível em motores de combustão interna de ignição por centelha, do etanol anidro, destinado exclusivamente aos distribuidores para mistura com gasolina A para formulação da gasolina C, (Dias et al., 2007; Cartilha do Posto Revendedor de Combustíveis, 2011).

O querosene de aviação, QAV-1, produto de melhor qualidade e com as especificações para melhor desempenho das aeronaves, também tem sua especificação baseada na marcação mediante o uso de corantes específicos para facilitar a identificação de série e diferenciá-lo dos demais, minimizando possibilidades de abastecimento com combustíveis de baixa qualificação e, conseqüentemente, garantindo maior segurança (Nadkarini, 2000). Assim, nas práticas de marcação, via corantes, as principais formas de adulterações, que fraudam milhões de Reais/ano, podem ser evitadas e favorecer não só as distribuidoras que terão garantias de uma competição leal, mas também os consumidores pela possibilidade de identificar visualmente a qualidade do combustível adquirido nas bombas dos postos de abastecimentos.

A prática de marcação de combustíveis, além de evitar adulterações, buscando garantir o slogan: marcar para evitar a evasão fiscal e a concorrência desleal, impacta diretamente no meio ambiente. Isto decorre do fato de que muitos combustíveis marcados possuem maiores teores de enxofre, e as especificações mundiais são mais rigorosas quanto ao uso desses produtos em regiões metropolitanas (Orelup, 1988; Petit et al., 1996; Dias et al., 2007; Trindade, 2009; Trindade; Stradiotto; Zanoni, 2011; Capps et al., 2011). Para exemplificar as aplicações de corantes como marcadores de combustíveis no mercado mundial, na Tabela 4.2, estão reunidos alguns dos países e as diferenciações adotadas para o controle dos derivados do petróleo destinados aos



diversos segmentos. Estes, por sua vez, incluem seguimentos como pesca, mineração, geração de energia, aquecimento de residências, agricultura, transportes e lazer e podem ter subsídios significativos, sendo atraentes aos interesses dos infratores, demandando rigoroso controle pelas agências regulamentadoras para evitar a evasão fiscal e o uso em regiões não autorizadas (Nadkarini, 2000; Trindade, 2009; Trindade; Stradiotto; Zanoni, 2011).

Dos combustíveis listados na Tabela 4.2, o óleo diesel destinado ao aquecimento doméstico e ao uso em regiões agrícola tem o imposto reduzido ou parcialmente reembolsado, e as agências regulamentadoras fiscalizam o descumprimento do uso destes combustíveis para além das suas especificações (Nadkarini, 2000; *Chemical Markers in Hydrocarbon*, 2005; Capps et al., 2011). Assim, esses combustíveis, com uso restrito, contêm corantes específicos como marcadores para distingui-los do diesel exclusivo para veículos automotores, pois este tem impostos maiores, os quais são pagos integralmente (Nadkarini, 2000; *Chemical Markers in Hydrocarbon*, 2005; ASTM, D6756, 2010; Capps et al., 2011; ASTM, D6258, 2014). Todavia, mesmo com os rigores adotados pelas agências fiscalizadoras, óleos destinados ao uso doméstico em regiões agrícolas têm sido usados ilegalmente, como forma de burlar os altos impostos pagos (Frederico; Doshi, 1999; *Chemical Markers in Hydrocarbon*, 2005; ASTM, D6756, 2010; Capps et al., 2011; ASTM, D6258, 2014).

Tabela 4.2 – Corantes utilizados como marcadores de combustíveis e, os respectivos, países de uso

Países	Combustíveis	Corantes
Austrália	Gasolina sem chumbo	Corante Púrpura ou bronze
	Gasolina Premium	Corante Amarelo
Áustria	Óleo de aquecimento	Qualquer corante vermelho
Canadá	Combustível de agricultura	Corante vermelho/bronze
França	Gasóleo	Solvente vermelho 24
	Diesel marinho	Solvente azul 35
Estônia	Óleo de aquecimento	Automate Red NR ou similar + Solvente amarelo 124
	Diesel de agricultura	Automate Blue 8 GHF ou similar + Solvente amarelo 124
Alemanha	Óleo de aquecimento	Solvente vermelho 19 e similar
Grécia	Óleo de aquecimento	Qualquer corante vermelho
	Diesel marinho	Qualquer corante preto “black dye”

Países	Combustíveis	Corantes
Irlanda	Gasóleo	Solvente azul 79
	Querosene	Solvente vermelho 19 e similar
Itália	Óleo de aquecimento	Solvente vermelho 161
	Gasóleo	Solvente verde 33
Noruega	Diesel de agricultura	Qualquer corante verde
Portugal	Diesel de agricultura	Solvente azul 35
	Óleo de aquecimento	Solvente vermelho 19 similar
Espanha	Diesel de agricultura	Qualquer corante vermelho
	Óleo de aquecimento	Qualquer corante azul
Suécia	Óleo de aquecimento	Solvente azul 35, Solvente azul 79, Solvente azul 98
Reino Unido	Gasóleo	Solvente vermelho 24 e Quinizarina
	Querosene	Cumarina
União Europeia	Combustíveis de baixa qualidade	Solvente amarelo 124 (“Euromarker”)
Estados Unidos	Combustíveis com alto teor de enxofre, menos taxado	Solvente vermelho 26, Solvente vermelho 164
Mundial	Gasolina de Aviação 80/87	Corante vermelho
	Gasolina de Aviação 82UL	Corante púrpura
	Gasolina de Aviação 100LL	Corante azul
	Gasolina de Aviação 100/130	Corante verde

Fonte: adaptada de <[http://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Fuel\\_dyes.html](http://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Fuel_dyes.html)>.

Nos exemplos supramencionados, destaca-se ainda a aplicação do corante Solvente amarelo 124 (Solvente Yellow 124) que, desde agosto de 2002, é adotado como um marcador universal pelos países da Comunidade Europeia. A justificativa para seu uso baseia-se no fato de que este corante é considerado de difícil remoção de uma forma rápida, fácil e econômica do combustível ao qual foi adicionado, ao passo que os demais corantes têm históricos de serem facilmente removidos, resultando em diversos casos de fraudes fiscais (*Chemical Markers in Hydrocarbon*, 2005). Em geral, a concentração adicionada deve ser de aproximadamente 6,00 mg/L e utilizado na forma pura ou em combinação como no caso da Estônia. Embora seja um marcador universal, muitos países adotam outros marcadores, tais como a Quinizarina, pelos países do Reino Unido, Solvente Azul 35 pela França, Suécia, Portugal e Itália, Solvente Vermelho 19 pela Alemanha e Portugal e também o Solvente Vermelho 24 pelos países do Reino Unido e pela França. Ademais, é importante destacar o uso de corantes nos Estados Unidos, onde o Solvente Vermelho 26 e o Solvente Vermelho 164 reforçam o grupo de marcadores visuais utilizados para identificar o diesel com maior teor de enxofre, o qual é usado em áreas rurais ou

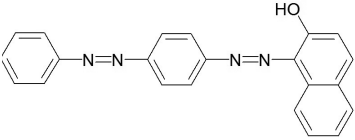
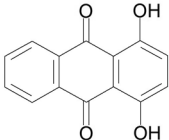
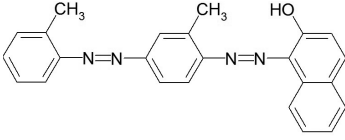
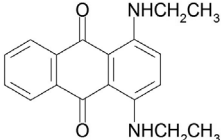
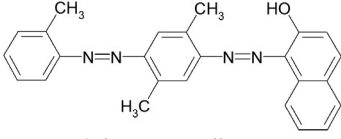
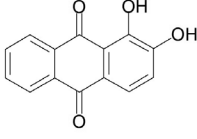
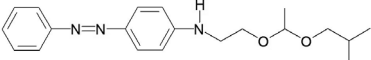
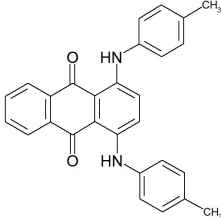
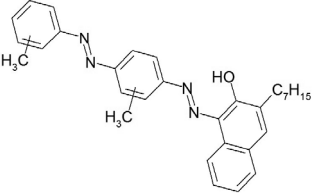
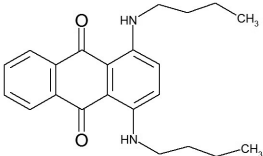
para fins de aquecimento de residências, bem como em outras regiões fora dos grandes centros urbanos (*Chemical Markers in Hydrocarbon*, 2005; ASTM, D6756, 2010; Capps et al., 2011; ASTM, D6258, 2014).

#### 4.4. Corantes: características estruturais

Um corante para ser usado como marcador de combustíveis, além de apresentar estrutura com extensa conjugação de elétrons p entre os grupos aromáticos, deve caracterizar-se por não ser iônico e não promover o acúmulo de sais ou metais pesados dentro do sistema de combustível durante a combustão interna. Além disso, deve manter sua resposta ótica estável ao longo de meses, mesmo em temperaturas extremas, diante de ataques químicos decorrentes da exposição em meio ácido, e da presença de metais ou outras espécies oriundas de uma matriz tão complexa como os derivados fósseis (Capps et al., 2011). Embora os corantes utilizados como marcadores de combustíveis sejam derivados de substâncias contendo grupos azos e antraquinonas, estes são diferentes dos corantes têxteis e alimentícios devido às reestruturações nas moléculas buscando melhores solubilidades aos meios de características predominantemente apolares como nos casos dos derivados fósseis e que são suas destinações de uso (Trindade, 2009; Trindade; Stradiotto; Zanoni, 2011).

Na Tabela 4.3, estão reunidos alguns dos corantes e suas, respectivas, estruturas, comumente utilizados para fins de marcação de combustíveis fósseis do etanol combustível. Outros corantes também podem ser encontrados na literatura, mas são menos empregados para fins de marcação de combustíveis de derivados fósseis por não apresentarem propriedades físico-químicas favoráveis a estas destinações ou por serem facilmente removidos por técnicas simples de extração (Chemeurope, [s.d.]; European Refining & Marketing, 2005; Trindade, 2009; Trindade; Stradiotto; Zanoni, 2011).

Tabela 4.3 – Fórmula estrutural de alguns dos corantes utilizados como marcadores de combustíveis

Azo corantes	Antraquinonas
 <p data-bbox="194 440 477 464">Solvente vermelho 23 (Sudan III)</p>	 <p data-bbox="660 440 746 464">Quinizarina</p>
 <p data-bbox="194 639 477 663">Solvente vermelho 24 (Sudan IV)</p>	 <p data-bbox="640 663 767 687">Solvente Azul 59</p>
 <p data-bbox="244 850 427 874">Solvente vermelho 26</p>	 <p data-bbox="671 858 746 882">Alizarina</p>
 <p data-bbox="244 1038 427 1062">Solvente amarelo 124</p>	 <p data-bbox="640 1134 767 1158">Solvente verde 3</p>
 <p data-bbox="239 1369 433 1393">Solvente vermelho 164</p>	 <p data-bbox="643 1358 778 1382">Solvente azul 35</p>

Fonte: autores

Os azocompostos representam a classe de corantes orgânicos mais comercializada, com cerca de 70% de toda comercialização mundial, com diversidade de estruturas e variações nos grupos substituintes em posições estratégicas das moléculas (Abrahart, 1977; Zollinger, 1991; Guarantini; Zaroni, 2000; Isenmann, 2013). Em geral, consistem de aminas diazotadas acopladas entre si ou a um fenol, as quais podem conter uma ou mais ligações azo (Isenmann, 2013). Os núcleos aromáticos dos corantes utilizados como marcadores de combustíveis apresentam deferentes grupos funcionais com características auxocrômicas, fornecendo elétrons para o sistema conjugado e proporcionando o efeito batocrômico (Trindade; Stradiotto; Zaroni, 2011; Abrahart, 1977; Zollinger, 1991; Guarantini e Zaroni, 2000; Isenmann, 2013). Entretanto, como anteriormente citado, para atender às finalidades de sua utilização em meios de características altamente apolares, como os hidrocarbonetos derivados do petróleo, os grupos substituintes auxocrômicos são blindados ou ligados a caldas apolares, cujas características hidrofóbicas evitam a ionização em condições adversas ou presença de resíduos de água (Trindade, 2009; Trindade; Stradiotto; Zaroni, 2011). Por seu uso em combustíveis, esses corantes são classificados como corantes solventes (*solvent dye*) e sua nomenclatura segue um padrão estabelecido pelo Colour Index: “solvente + cor + número”, ou seja, tipo de corante, cor e grau de coloração (Trindade, 2009; Trindade; Stradiotto; Zaroni, 2011).

#### 4.5. Determinação da cor em combustíveis

Segundo Nadkarni (2000), no guia ASTM para análise de produtos de petrolíferos e lubrificantes, a determinação da cor, em um produto petrolífero marcado com corantes, é utilizada, especialmente, pelo fato de que a cor é facilmente observada pelo consumidor e permite identificar visualmente os diferentes tipos de combustíveis e as respectivas especificações do referido produto. Contudo, o mesmo autor alerta que a cor nem sempre é um guia confiável para avaliar a qualidade de produtos e não deve ser usada indiscriminadamente em especificações,

principalmente, no que se refere ao controle da qualidade do produto em análise (Nadkarini, 2000). Esta hipótese pode ser suportada pelo fato de que há diversos corantes disponíveis comercialmente com facilidade de aquisição, cujas estruturas são diferentes daqueles regulamentados, porém, com similaridade de coloração e que podem ser usados ilegalmente para burlar certos tipos de combustíveis certificados pela cor (Trindade, 2009; Trindade; Stradiotto; Zanoni, 2011).

Em um documento elaborado pela ANP intitulado “Cartilha do Posto Revendedor de Combustíveis” (Cartilha do Posto Revendedor de Combustíveis, 2011), os procedimentos para os testes de qualidade do etanol, gasolina, diesel S1800, S500 e S50, com relação à cor e ao aspecto, consistem na observação visual da coloração do líquido e a possível presença de impurezas. Este procedimento, em muitos casos, não é confiável e também não é de fácil detecção quando a amostra pode ser adulterada por remoção do corante, casos específicos serão mostrados adiante, cuja concentração torna-se extremamente baixa, de modo que alguns métodos instrumentais não sejam capazes de detectar (Trindade, 2009; Trindade; Stradiotto; Zanoni, 2011). Portanto, como limitação no sistema de marcação de combustível e posterior controle, incluem-se, além da imprecisão dos métodos visuais de avaliação, a disponibilidade de métodos oficiais com elevada sensibilidade analítica e a falta de monitoramento constante. Nesse sentido, diversos trabalhos analíticos têm-se dedicado ao desenvolvimento de métodos alternativos para detecção de marcadores em variadas amostras de combustíveis (Nadkarini, 2000; Trindade, 2009; Trindade; Stradiotto; Zanoni, 2011).

#### **4.6. Métodos para determinação de corantes em combustíveis**

Para monitorar o cumprimento das regulamentações e controlar práticas fraudulentas, em alguns casos, soluções de referência e amostras de óleos marcados são analisadas (Nadkarini, 2000; Trindade, 2009; Trindade; Stradiotto; Zanoni, 2011; ASTM, D6756, 2010;

Capps et al., 2011; ASTM, D6258, 2014). No entanto, a diluição ou a remoção do marcador na amostra pode dificultar a identificação visual ou por métodos instrumentais menos sofisticados (Trindade, 2009; Trindade; Stradiotto; Zanoni, 2011). Um exemplo clássico desse tipo de adulteração teve origem no interior da Irlanda do Norte, onde um sistema de marcação diferenciado é usado (Chemical Markers in Hydrocarbon, 2005). Nas amostras recolhidas pelos agentes fiscalizadores para análises, também foram detectadas operações de lavagem (processo chamado de “laundered”), no qual são feitas tentativas de remoção dos marcadores nos combustíveis de baixa qualidade, cujo imposto é significativamente menor. Dados publicados anteriormente relatam que, no Reino Unido, também há casos de uso ilegal de diesel alternativo, em que um corante vermelho, adicionado para distingui-lo dos demais, foi detectado nos tanques dos veículos utilitários em áreas urbanas (Nadkarini, 2000; Trindade, 2009; Trindade; Stradiotto; Zanoni, 2011; ASTM, D6756, 2010; Capps et al., 2011; ASTM, D6258, 2014). Neste caso, a adulteração é altamente vantajosa, pois o combustível alternativo deve ser obrigatoriamente utilizado para fins agrícolas ou veículos off-road, para o qual o subsídio do governo Britânico é de aproximadamente 30% menor que os combustíveis regulares (European Refining & Marketing, 2002; The Hydrocarbon Oil (Marking) Regulations, 2002; Chemical Markers in Hydrocarbon, 2005; Capps et al., 2011; Os impactos da má qualidade do óleo diesel brasileiro, 2012). Estes são casos em que para aumentar o fluxo de receitas e, conseqüentemente, os lucros dos revendedores, combustíveis marcados e adquiridos com baixa taxaço são ilegalmente comercializados como regulares, maior taxaço.

Como método padrão para análise de amostras de combustíveis, destacam-se os métodos colorimétricos e os espectrofotométricos (Leung; Tam, 1985; Nadkarini, 2000; Trindade, 2009; Trindade; Stradiotto; Zanoni, 2011; ASTM, D6756, 2010; Capps et al., 2011; ASTM, D6258, 2014). No guia de análises da ASTM, emprega-se o método espectrofotométrico para a determinação de corantes em produtos petrolíferos e lubrificantes, no qual são destacados o Solvente vermelho 26 e o Solvente vermelho 164, regulamentado em 11,1

mg/L. Neste exemplo, os azocorantes, são utilizados para distinção colorimétrica de combustíveis com maior teor de enxofre – usados para fins agrícolas e para aquecimento doméstico –, cujos impostos são reduzidos ou isentos (ASTM, D6756, 2010; ASTM, D6258, 2014). O manual alerta para o fato de que o Solvente vermelho 26 é considerado como um padrão de referência, pois está disponível em forma pura certificada, todavia, a substituição pelo Solvente vermelho 164 (Solvent Red 164) tem sido frequente devido à sua cadeia alquílica mais longa (posição 3 do anel naftol, Tabela 4.3) que facilita a solubilidade em meio altamente apolar como os hidrocarbonetos. Ambos os corantes são detectados por espectrofotometria e a absorvância de cada amostra é registrada em um intervalo de comprimento de onda, uma vez que as variações de lote e a complexidade da matriz podem promover variações significativas na absorvância, caso esta seja registrada em um comprimento de onda fixo (Nadkarini, 2000; ASTM, D6756, 2010). Para contornar os problemas decorrentes da sobreposição espectral, é necessária a utilização de um processamento matemático, método derivativo, o que permite a discriminação das bandas de ambos os corantes e a determinação da concentração possa ser realizada de forma satisfatória (Nadkarini, 2000; ASTM, D6756, 2010).

A comunicação contida no guia ASTM D6258 (ASTM, D6258, 2014) divulga que, em decorrência da intensa coloração natural do óleo diesel, a concentração do corante vermelho não pode ser determinada com exatidão, utilizando diretamente análise espectrofotométrica. Para eliminar a interferência da matriz e possível sobreposição espectral, utiliza-se o tratamento matemático de segunda derivada do espectro de absorção. Novamente, este método permite discriminar as bandas de absorção após a derivação e a quantificação do corante vermelho 164 na amostra pode ser satisfatoriamente realizada (ASTM, D6258, 2014).

Diante da importância dos corantes no sistema de marcação de combustíveis como forma de proteção contra fraudes, a disponibilidade de métodos analíticos simples, rápidos, confiáveis, sensíveis e capazes de detecção em níveis de traços é tão importante e altamente desejável quanto o próprio conceito de marcação. Em alguns casos, tais marcadores são adicionados aos combustíveis em níveis baixíssimos, como, por



exemplo, o marcador universal Solvente amarelo 124 “Euromarker” adotado pela Comunidade Europeia, cuja concentração adicionada é de 6,00 mg/L e que não é facilmente detectado por inspeção visual (Frederico, 1999; Trindade, 2009; Trindade; Stradiotto; Zanoni, 2011). Em todos os casos, são necessárias técnicas que detectem facilmente a presença destes marcadores nas matrizes de interesse e um teste químico simples ou que envolva as técnicas supramencionadas não atendem aos requisitos de análises visando ao monitoramento e, conseqüentemente, ao controle da qualidade destes combustíveis (Trindade, 2009; Trindade; Stradiotto; Zanoni, 2011).

#### 4.6.1 Métodos cromatográficos

Nos casos em que há o processo de remoção do corante por lavagem, este não é facilmente detectado por inspeção visual tão pouco por métodos oficiais em função da baixa concentração que, muitas vezes, é da ordem de décimos de miligramas por litro de amostra (May et al., 1986; Sundberg et al., 1996; Henricsson; Westerholm, 1996; Barwick et al., 2000; Timkovich, 2000; Linsinger et al., 2004; Trindade, 2009; Trindade et al., 2010a; 2010b; 2010c; 2012). Por isso, o desenvolvimento de métodos alternativos empregando, preferencialmente, a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) e a detecção por espectrometria de massa, espectroscopia de UV-visível, por arranjo de diodos e eletroquímica, têm sido tema de várias publicações (Trindade, 2009; Trindade; Stradiotto; Zanoni, 2011). Destacam-se nestes métodos os limites de detecção que são da ordem de  $\mu\text{g/L}$ , possibilitando a análise de uma variedade de amostras de combustíveis fósseis e a determinação de diversos corantes em níveis de concentrações significativamente abaixo do detectado pelos métodos oficiais.

O principal problema encontrado durante a detecção desses corantes é a matriz com uma diversidade de compostos interferentes que, em geral, apresentam certo tipo de complexidade e não permite que sejam injetadas diretamente nos sistemas cromatográficos. Portanto, na maioria dos métodos alternativos, é proposta uma etapa adicional de remoção dos interferentes da amostra para deixar o analito em uma

condição compatível com o sistema cromatográfico, evitar problemas de coeluição de compostos indesejáveis, bem como para eliminar componentes associados que possam deteriorar os componentes metálicos (May et al., 1986; Sundberg et al., 1996; Henricsson; Westerholm, 1996; Barwick et al., 2000; Timkovich, 2000; Linsinger et al., 2004; Romanini et al., 2009; Trindade, 2009; Trindade et al., 2010a; Trindade et al., 2010b; Trindade et al., 2010c; Trindade; Stradiotto; Zanoni, 2011; Trindade et al., 2012). Ademais, nos trabalhos são relatados que a extração dos corantes de interesse, além de eliminar os efeitos de interferência, tem proporcionado, na maioria dos procedimentos, a pré-concentração desses analitos diluídos ao nível de concentração necessária para abranger os limites de determinação da técnica.

Um exemplo de como os interferentes desse tipo de amostra comprometem decisivamente na análise e, conseqüentemente, na exatidão dos resultados, foi mostrado no trabalho desenvolvido por Trindade e colaboradores (Trindade et al., 2010a). Neste caso, relatou-se que o uso da CLAE com detecção eletroquímica, sob todas as condições de otimização, não foi suficiente para detectar simultaneamente os corantes, quinizarina (QNZ), SA-14, SA-35, solvente Laranja 7 (SO-7) e SV-24, em amostras de gasolina (Trindade et al., 2010a). A eluição completa dos corantes ocorreu em apenas 12 minutos, entretanto, devido à forte influência dos picos interferentes, os corantes QNZ e o SO-7 não foram detectados, mesmo sendo testados dois procedimentos de preparação das amostras. O primeiro procedimento foi simples e consistiu de evaporação dos componentes hidrocarbonetos voláteis, o qual não foi eficiente para a extração do Solvente Azul 35 e do Solvente Vermelho 24, uma vez que a recuperação foi de apenas 60 e 40%, respectivamente. O segundo procedimento consistiu no uso de cartuchos de extração em fase sólida recheados com sílica (500 mg) que, juntamente com o método de adição de padrão, possibilitou quantificar satisfatoriamente todos os corantes com recuperações superiores a 78%. O limite de detecção foi da ordem de 0,04 mg/L, suficiente para detecção desses corantes em amostras mais diluídas que aquelas usualmente encontradas em trabalhos reportados na literatura (May et al., 1986; Sundberg et al.,

1996; Barwick et al., 2000; Timkovich, 2000; Trindade et al., 2010b; Trindade et al., 2010c).

Na Tabela 4.4, encontram-se reunidas informações adicionais referentes aos diversos métodos alternativos baseados na CLAE com diferentes sistemas de detecção, objetivando determinar alguns corantes utilizados como marcadores de combustíveis derivados fósseis e etanol. Todos os métodos foram apresentados como alternativas aos métodos oficiais e como vantagens; nesse caso, enfatizou-se a possibilidade de detectar estes corantes em concentrações significativamente abaixo das regulamentações vigentes em cada país.

Tabela 4.4 – Métodos alternativos (CLAE) disponíveis para determinação de corantes em amostras de combustíveis fósseis e etanol.

Técnica	Analito(s)	LD ( $\mu\text{g/L}$ )	Amostra(s)	Referências
CLAE/UV-Vis	SA-124	70,0	Gasóleo Querosene	Linsiger et al., 2004
CLAE/DE	SA-14 SA-35 SV-24	40,0 40,0 40,0	Gasolina	Trindade et al., 2010a
CLAE/DE	SA-14 SV-24	30,0 40,0	Querosene Étanol	Trindade et al., 2010b
CLAE/UV-Vis	SA-14 SL-7 SV-24	850 550 700	Gasolina	Trindade et al., 2010c
CLAE/UV-Vis	QNZ SV-24	— —	Diesel	May et al., 1986
CLAE/ DAD	SA-124	50,0	Diesel	Sundberg et al., 1996
CLAE/ DAD	QNZ SV-24 SA-124	— — —	Diesel Querosene	Barwick et al., 2000
CLAE/UV-Vis	SV-26	—	Diesel	Timkovich et al., 2000
CLAE/DE	SL-7	8,57	Etanol	Trindade et al., 2012
CLAE/DAD	SA-124	20,0	Diesel	Henricsson; Westholm, 1996

UV-Vis: Ultravioleta/Visível; DAD: Detector de arranjos de diodo; DE: Detector eletroquímico; SL-7: Solvente laranja 7; SA-124: Solvente amarelo 124; SV-24: Solvente vermelho 24; QNZ: Quinizarina; SV-26: Solvente vermelho 26; LD: Limite de detecção

#### 4.6.2. Métodos eletroanalíticos

Dos trabalhos reunidos na Tabela 4.4, três dos métodos alternativos envolveram a hifenação da técnica cromatográfica com o sistema de detecção eletroquímica (Trindade et al., 2010a; 2010b; 2012), dos quais dois apresentaram sensibilidade, limites de detecção e quantificação altamente satisfatórios (Trindade et al., 2010a; 2012). Assim, considerando as características vantajosas dos detectores eletroquímicos, os autores propuseram novas metodologias eletroanalíticas alternativas, utilizando-se como materiais eletródicos os eletrodos de carbono vítreo (ECV) e os descartáveis de carbono impressos (ECIs). Como vantagens das técnicas eletroanalíticas foram exploradas as possibilidades de determinar estes corantes nestas amostras, buscando diminuir as etapas de extração e/ou pré-concentração, bem como atender aos requisitos por métodos mais simples, rápidos e de baixo custo experimental (Trindade et al., 2007a; 2007b; 2009a; 2009b; 2014; Romanini et al., 2009). Apesar de as técnicas eletroquímicas apresentarem vantagens com relação ao custo instrumental e de análises, limites de detecção compatíveis aos da CLAE, facilidade de miniaturização, entre outros atributos destacados nos artigos, os autores observaram que, para as análises das amostras de gasolina, querosene e óleo diesel, não foi possível a determinação direta dos analitos de interesse (Trindade et al., 2007a; 2007b; 2009b; Romanini et al., 2009).

A diversidade de constituintes apolares presentes nas amostras de combustíveis derivados do petróleo e as características estruturais dos corantes contribuíram para os inúmeros problemas de interferências e de contaminação da superfície eletródica e dificultaram a aplicação direta dos métodos eletroanalíticos na determinação destes corantes nas respectivas matrizes. Mesmo diante das dificuldades supramencionadas, mostrou-se que as adaptações realizadas, tanto nos procedimentos de extração em fase sólida (EFS) quanto na otimização dos parâmetros instrumentais e experimentais dos métodos eletroanalíticos, possibilitaram a determinação destes analitos com o máximo de eficiência. Ressaltou-se ainda que o preparo das amostras mediante a extração e a pré-concentração dos corantes, assim como observado

nos métodos cromatográficos (Tabela 4.4), foram essenciais para a obtenção dos melhores resultados com os métodos eletroanalíticos (Trindade et al., 2007a; 2007b; 2009a; 2009b; Romanini et al., 2009). Além disso, demonstrou-se que a redução ou a eletro-oxidação dos grupos eletroativos originaram produtos fortemente adsorvidos na superfície do eletrodo de trabalho, e, para garantir a atividade da superfície, necessitou-se de limpeza, valendo-se de polimento mecânico ou procedimentos alternativos, como o uso de surfactantes (Trindade et al., 2007a; 2007b; 2009b; Romanini et al., 2009).

A inativação da superfície do eletrodo de trabalho, frequentemente irreversível, por produtos da redução ou da eletro-oxidação de substâncias orgânicas, é comum em eletroanálise e pode ser ainda mais crítica se influenciada pelos constituintes interferentes da matriz (Hoyer; Jensen, 2003). Nos trabalhos reportados (Tabela 4.5), a hipótese de adsorção das espécies interferentes e a inativação da superfície do eletrodo de trabalho foram confirmadas, principalmente, sobre a superfície rugosa dos eletrodos de carbono impressos (ECIs). Isto porque, para a quantificação dos corantes nas matrizes mais complexas, antes de serem analisadas, foi necessário o preparo das amostras por EFS e o uso de surfactantes (Trindade et al., 2007a; 2007b; 2009a; 2009b; Romanini et al., 2009). Além disso, recentemente, as propriedades, hidrofílica e hidrofóbica, do surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (BCTA) para formar uma camada adsorvida do surfactante sobre os ECIs e minimizar a interferência oriunda da matriz e/ou adsorção de produto(s) gerado(s) pela redução eletroquímica da QNZ foram exploradas (Trindade et al., 2014). Neste contexto, a metodologia desenvolvida após o uso destas alternativas foi aplicada para a quantificação do corante marcador em amostras de óleo diesel e querosene, cujos testes de recuperação apresentaram valores estatísticos altamente satisfatórios, variando entre 84,0 e 98,7% (Trindade et al., 2009a; 2014).

Na Tabela 4.5, reúnem-se os métodos eletroanalíticos alternativos, desenvolvidos para aplicação na determinação de corantes em amostras de combustíveis fósseis e de etanol. Informações adicionais às referências resumidas neste capítulo podem ser obtidas mediante a leitura da revisão proposta por Trindade e colaboradores (Trindade et al., 2011),

na qual se fazem avaliações detalhadas sobre as características dos compostos empregados como marcadores, bem como dos métodos oficiais e alternativos aplicados nas análises de amostras de combustíveis fósseis e de etanol. Ademais, é realizada uma breve discussão sobre os interferentes presentes nestas matrizes e os princípios básicos de escolha da técnica de preparo de amostras de combustíveis derivados do petróleo antes da aplicação dos métodos analíticos alternativos.

Tabela 4.5 – Métodos eletroanalíticos disponíveis para a determinação de corantes em de combustíveis.

Técnica	Eletrodo	Analito(s)	LD ( $\mu\text{g/L}$ )	Amostra(s)	Referência
VOQ/CLAE	ECV	SL-7	40,0	Etanol	Trindade et al., 2012
VOQ	ECV	QNZ	100	Gasolina Diesel	Trindade et al., 2007a
VOQ	ECV	SA-14	100	Etanol Querosene	Trindade et al., 2007b
VOQ	ECV	SL-7	40,0	Etanol	Romanini et al., 2009
VOQ	ECI	SA-14	40,0	Etanol Querosene	Trindade et al., 2009b
VOQ	ECI	QNZ	60,0	Querosene Diesel	Trindade et al., 2014

VOQ: Voltametria de onda quadrada; ECV: eletrodo de carbono vítreo; ECI: eletrodo de carbono impresso; SL-7: Solvente laranja 7; QNZ: Quinizarina; SA-14: Solvente Azul 14; LD: limite de detecção

## 4.7. Considerações finais

Vários fatores que determinam a qualidade de combustíveis podem ser relacionados com a coloração, o que deixa evidente que o uso inadequado tem impactos diretos tanto no âmbito comercial quanto no socioambiental. No seguimento comercial, os revendedores de combustíveis têm a obrigação legal de fornecer produtos de qualidade e que atendam a todas as especificações aplicadas pelas agências regulamentadoras, recolhendo impostos de acordo com as respectivas classificações e qualidades. No âmbito socioambiental, o uso de combustíveis adulterados com solventes e resíduos petroquímicos,

e combustíveis não autorizados para certas finalidades, entre outras formas de fraudes, além de provocarem danos financeiros para a União, revendedores e consumidores, também causam impactos ambientais provocados pelos altos teores de enxofre lançados no meio ambiente que, para alguns combustíveis marcados, são excessivamente acima das regulamentações.

Diversas publicações, envolvendo a quantificação de corantes marcadores utilizados em combustíveis, foram citadas, durante este estudo, e fazem uma análise crítica da falta de métodos oficiais com procedimentos que permitam determinar com precisão, exatidão e confiabilidade estes analitos. Essas críticas são direcionadas à inexistência de métodos para detectar adulterações, principalmente, causadas por remoção de corantes de amostras, como óleos dieiseis, nos quais, após este processo, a concentração torna-se significativamente baixa e exige métodos mais sofisticados de análise. Algumas metodologias alternativas para detecção e quantificação de corantes, principalmente, a cromatografia líquida de alta eficiência CLAE com detecção UV/Vis e eletroquímica, e métodos eletroanalíticos, foram citadas e buscam alternativas para aperfeiçoar os sistemas de detecção, como também a minimização de interferências oriundas de uma matriz tão complexa como os combustíveis fósseis. Estas publicações fornecem informações detalhadas acerca de métodos de extração e pré-concentração usando a extração em fase sólida, cujas adaptações foram suficientemente úteis para utilização na purificação de corantes presentes em diversas amostras de combustíveis. Ademais, destacou-se que, a partir de algumas adaptações, tanto as metodologias analíticas quanto os métodos de extração podem ser úteis e auxiliar as agências reguladoras a aperfeiçoarem os métodos oficiais utilizados na determinação de corantes em matrizes tão complexas como os combustíveis fósseis.

# 5

## CORANTES DE CABELO

*Felipe Fantinato Hudari*

*Thalita Boldrin Zanoni*

*Glaucia Tinoco Correa*

*Danielle Palma de Oliveira*

*Maria Valnice Boldrin Zanoni*

### 5.1. A tintura de cabelo

A mudança da coloração do cabelo é uma prática muito utilizada por milhões de pessoas entre homens e mulheres independentes da faixa etária. Como exemplo, no Brasil 26% da população adulta utiliza corantes capilares, sendo que este valor é representado por 85% das mulheres e 15% dos homens (Inmetro, 2016). Já nos Estados Unidos, 10% dos homens acima de 40 anos utilizam corantes capilares enquanto que 30% das mulheres acima de 18 anos de idade utilizam esses mesmos produto (Huang et al., 2007). Já no Japão esses números são ainda maiores, sendo que a mudança na tonalidade do cabelo por corantes capilares chega a 41% das meninas adolescentes, 85 % das mulheres na faixa de 20 anos e 33 % para os homens na faixa de 20 anos (Huang et al., 2007; Thyssen; White, 2008).

Com a grande procura e utilização destes produtos, o desenvolvimento tecnológico e o crescimento deste mercado procuram novos produtos com alta fixação e baixo preço. Entretanto, grande atenção tem sido despertada aos aspectos toxicológicas, especialmente aos efeitos genotóxicos e carcinogênicos devido da alta exposição humana (Chisvert; Cháfer; Salvador, 2007). Algumas formulações de tinturas capilares fornecidas comercialmente podem conter em sua composição



ou até mesmo, formar após reações grupos azo, nitro, aminas e outros derivados que podem causar reações alérgicas, dermatites de contato, asma e outros processos oriundos do contato direto do trabalhador e do usuário com o produto (Menné et al., 2004; Nohynek et al., 2004; Thyssen et al., 2009; Yazar; Boman; Lidén, 2011). Ames et al. (1975) foram pioneiros nos estudos relacionados à mutagênese dos corantes de cabelo. Já em outro trabalho da década de 80, estudos mostraram a possível mutagenicidade em leveduras e insetos destes produtos (Watanabe; Hirayama; Fukui, 1990).

Estudos epidemiológicos têm examinado profissionais como barbeiros, cabeleireiros e usuários de tintas capilares, que são comumente expostos a esses produtos, e isto tem correlacionado com o aumento da incidência de câncer de bexiga, mama e outras neoplasias (Andrew et al., 2004; Kogevinas et al., 2006; Ros et al., 2012).

Segundo dados fornecidos pela Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (Abihpec), a produção de tinturas capilares aumentaram de 979.202 para 1.116.115 toneladas no período que compreende os anos de 2000 a 2004 (Inmetro, 2016).

De modo geral, os processos de tintura de cabelo são classificados de acordo com o tipo de fixação nos fios de cabelo podendo ser classificados entre os corantes oxidativos (tinturas permanentes) e corantes diretos (tinturas temporários e semipermanentes) (Masukawa, 2006). Os corantes oxidativos são aqueles que necessitam da abertura do córtex pela ação de agente oxidante (geralmente peróxido de hidrogênio em meio de solução amoniacal), conferindo alta duração à coloração. Já os corantes diretos são depositados sobre o fio de cabelo por meio de interações fracas e, assim, são removidos facilmente, sendo geralmente nas primeiras lavagens. Além destes tipos, os corantes baseados em sais metálicos são encontrados e utilizados usualmente para tintura de cabelos grisalhos, onde, geralmente, são baseados em acetato de chumbo e, por fim, têm-se os corantes naturais, que são extraídos de plantas, sendo que a maioria utiliza o corante hena (Nohynek et al., 2004; Ghosh; Sinha, 2008).

### 5.1.1. Corantes de cabelo permanentes

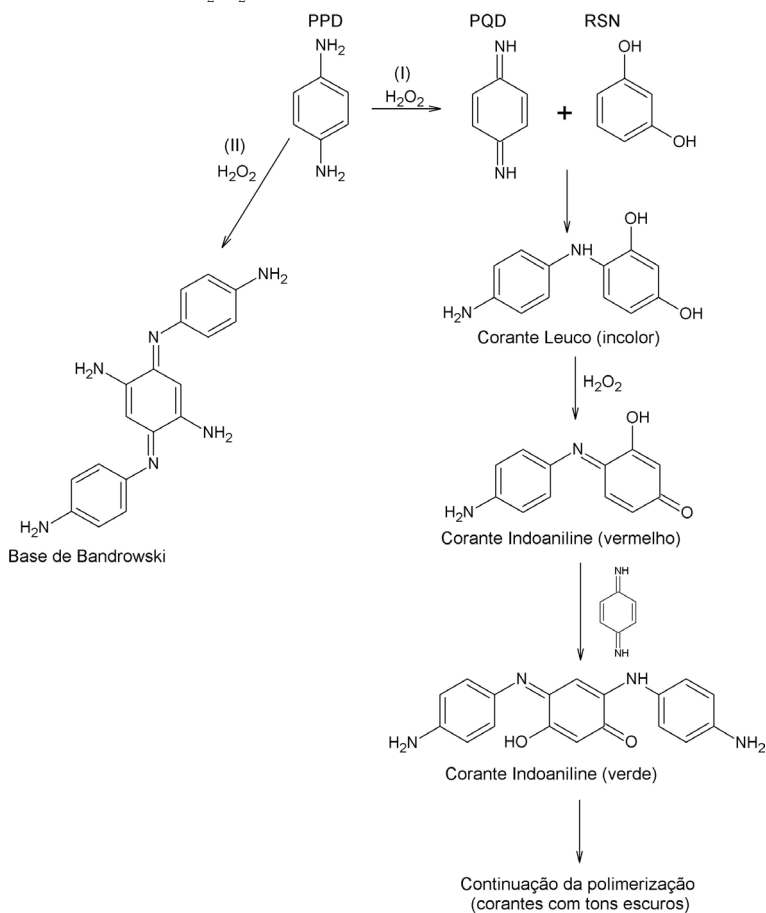
Dentre todos os tipos de tinturas de cabelo, os corantes permanentes (ou oxidativo) representam 80% da economia dos corantes de cabelo comercializados, sendo assim, o grupo mais importante dentre os diferentes tipos colorantes. Tal importância se deve principalmente à sua versatilidade, facilidade de aplicação e a sua durabilidade, a qual é explicada devido ao processo de abertura do córtex fazendo com que o corante se aloque em regiões mais internas do fio do cabelo (Nohynek et al., 2004; Ghosh; Sinha, 2008).

Este grupo de corante é fornecido comercialmente na forma de kits constituídos basicamente por três componentes. O primeiro deles é um agente precursor, sendo usualmente aminas aromáticas como *p*-fenilenodiamina (PPD) e *p*-aminofenol. Já o segundo componente é caracterizado por um agente acoplador que consiste em compostos aromáticos com grupos doadores de elétrons tais como resorcinol (RSN) e naftol. Estes dois componentes são misturas, embalados e fornecidos comercialmente na forma de pasta. Já o terceiro e último componente consiste em um agente oxidante em meio alcalino (Araldi; Guterres, 2005; Oliveira et al., 2014). O agente oxidante tem como objetivo oxidar o agente precursor para a formação do intermediário e, também, promover o branqueamento dos fios de cabelo (Bolduc; Shapiro, 2001). Este componente é fornecido comercialmente em meio de solução alcalina, pois é conhecido que o branqueamento dos fios de cabelo é mais efeito com o aumento do pH. Geralmente  $H_2O_2$  é utilizado como agente oxidante em meio de solução de amônio. Desta forma, essas substâncias reagem entre si formando compostos coloridos (em condições oxidantes) após penetração no córtex do fio de cabelo. Esta é uma reação complexa capaz de resistir a várias lavagens de cabelo sem alteração da cor (Scarpi et al., 1998; Motz-Schalck; Lemaire, 2002; Nohynek et al., 2004; Chisvert; Cháfer; Salvador, 2007; Ghosh; Sinha, 2008).

Usualmente, os corantes capilares do tipo permanentes utilizam PPD e RSN como agentes precursor e acoplador, respectivamente, em meio de solução amoniacal e  $H_2O_2$  como oxidante. Como mostrado na Figura 5.1 (rota I), a formação dos corantes se dá a partir da oxidação

da molécula de PPD formando o intermediário reativo denominado *p*-quinonadiimina (PQD). Após sua formação, a PQD reage com o RSN gerando, assim, diversos tipos de corantes, onde o corante que será preponderante dependerá da relação estequiométrica entre os agentes precursor e acoplador.

Figura 5.1 – Possíveis produtos para a reação entre PPD e RSN em meio oxidante ( $H_2O_2$ )



Entretanto, alguns autores mostram a ocorrência de uma reação paralela à formação dos corantes propriamente ditos pode acontecer. Tal reação ocorre por meio da dimerização do PPD, podendo formar dímeros, trímeros e até mesmo pentâmeros (Hudari et al., 2014). Dentre eles, o mais conhecido é o trímero denominado Base de Bandrowski. Muitos autores tem chamado a atenção para as composições capazes de formar estes produtos secundários, principalmente os produtos de dimerização que estão associados a diversas reações alérgicas e possíveis propriedades carcinogênicas (Wang; Tsai, 2003; Gioia et al., 2005; Coulter et al., 2008; McFadden; Yeo; White, 2011; Wang; Krynitsky, 2011; Jahn et al., 2012).

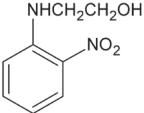
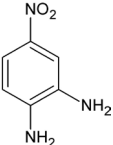
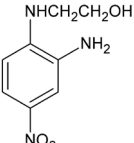
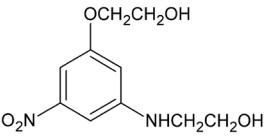
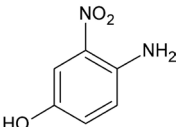
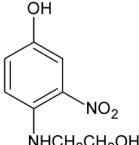
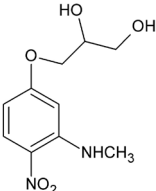
### 5.1.2. Corantes semipermanentes

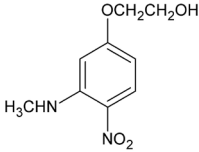
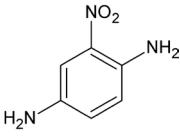
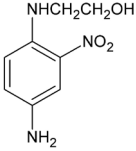
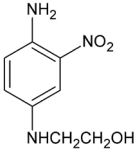
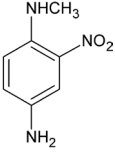
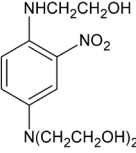
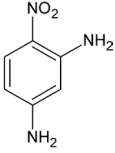
A segunda classe de corantes capilares mais importante incluem os corantes semipermanentes (corantes diretos), pois eles representam cerca de 10% da economia dos colorantes capilares. Os corantes semipermanentes são substâncias derivadas de nitroanilinas, nitrofenilenediaminas e nitrofenóis, apresentando, assim, baixo peso molecular (Araldi; Guterres, 2005).

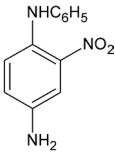
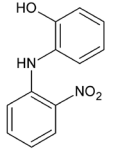
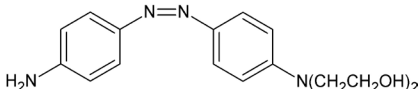
Os produtos comercializados com as tinturas semipermanentes são fornecidos geralmente com uma mistura de 10 a 12 corantes para atingir a tonalidade desejada, a qual permanece por um período de 4 a 6 semanas nos fios de cabelo (Bolduc; Shapiro, 2001). A relativa durabilidade da coloração promovida por esta classe de corantes ocorre devido ao seu baixo peso molecular, permitindo que os corantes possam difundir para dentro da região do córtex onde são feitas interações de Van der Waals e interações polares fracas (Bolduc; Shapiro, 2001).

Os corantes do tipo semipermanentes são comercializados na forma de loções, sprays, xampus, dentre outros. Na Tabela 5.1, são apresentadas algumas substâncias que são utilizadas como corantes semipermanentes.

Tabela 5.1 – Corantes utilizados em tinturas semipermanentes de cabelo

Nome	Estrutura
N-(2-hidroxi-etil)- <i>o</i> -nitroanilina	
4-nitro- <i>o</i> -fenilendiamina	
N <sup>1</sup> -(2-hidroxi-etil)-4-nitro- <i>o</i> -fenilendiamina	
O,N-bis(2-hidroxi-etil)-2-amino-5-nitrofenol	
4-amino-3-nitrofenol	
N-(2-hidroxi-etil)-4-amino-3-nitrofenol	
1-(3-metilamino-4-nitrofenoxi)propano-2,3-diol	

Nome	Estrutura
3-metilamino-4-nitrofenoxietanol	
2-nitro- <i>p</i> -fenilenodiamina	
N <sup>1</sup> -(2-hidroxietil)-2-nitro- <i>p</i> -fenilenodiamina	
N <sup>4</sup> -(2-hidroxietil)-2-nitro- <i>p</i> -fenilenodiamina	
N <sup>1</sup> -metil-2-nitro- <i>p</i> -fenilenodiamina	
N <sup>1</sup> ,N <sup>4</sup> ,N <sup>4</sup> -tris(2-hidroxietil)-2-nitro- <i>p</i> -fenilenodiamina	
4-nitro- <i>m</i> -fenilenodiamina	

Nome	Estrutura
4-amino-2-nitrodifenilamina	
2-hidroxi-2'-nitrodifenilamina	
4-(p-aminofenilazo)-N,N,bis(2-hidroxietil)anilina	

Fonte: Oliveira et al., 2014

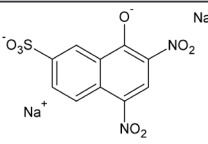
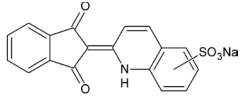
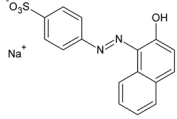
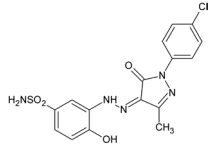
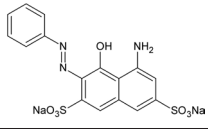
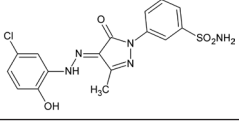
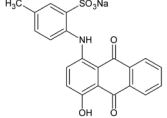
### 5.1.3. Corantes de cabelo temporários

O segundo tipo de corantes diretos, ou seja, os corantes temporários, são utilizados com o intuito de proporcionar uma mudança rápida na coloração do cabelo, sendo comercializados na forma de loções, xampus, sprays, dentre outros. Os corantes fornecidos nas tinturas temporárias usualmente envolvem corantes do tipo básicos e ácidos de alto peso molecular com alta solubilidade em meio aquoso, apresentando menor toxicidade quando comparados às tinturas permanentes e semipermanentes (Draelos, 2005; Chisvert; Cháfer; Salvador, 2007). Diferentemente dos corantes permanentes, os corantes temporários não necessitam da etapa de abertura do fio de cabelo, uma vez que os corantes são depositados no fio de cabelo através de interações de Van der Waals ou simples adsorção, sendo que estas interações são feitas preferencialmente com proteínas presentes na cutícula do fio de cabelo (Oliveira et al., 2014). Com isso, as tinturas temporárias são facilmente removidas nas primeiras lavagens do cabelo (Harrison; Sinclair, 2004). Geralmente, os produtos comercializados contêm uma combinação de ingredientes com 2 a 5 corantes temporários para atingir a tonalidade desejada (Guerra-Tapia; Gonzalez-Guerra, 2014).

Comumente, esta classe de corante tem grande aplicabilidade para o tingimento de fibras de lã, seda, algodão e papel quando o corante tem caráter básico e o tingimento de lã, seda, couro e nylon quando o corante é ácido (Oliveira et al., 2014).

Na Tabela 5.2 são mostrados alguns corantes que são utilizados nas formulações comerciais de tinturas de cabelo do tipo temporárias.

Tabela 5.2 – Corantes utilizados em tinturas temporárias de cabelo

Nome	Estrutura
Acid Yellow 1	
Acid Yellow 3	
Acid Orange 7	
Acid Orange 87	
Acide Red 33	
Acid Red 211	
Acid Violet 43	



Nome	Estrutura
Acid Blue 9	
Acid Green 25	
Basic Yellow 57	
Basic Red 76	
Basic Blue 99	
Basic Brown 16	
Basic Brown 17	
Sunset Yellow	

Fonte: Oliveira et al., 2014

## 5.2. Métodos analíticos para determinação de corantes capilares

Visto que muitas vezes o descarte dos resíduos provenientes do processo de tingimento do cabelo é feito de maneira indevida, os corantes e seus derivados sofrem alta diluição em efluentes e estações de tratamento de água e a grande utilização desses produtos, além de controvérsias quanto à sua toxicidade e mutagenicidade, os corantes capilares passaram a ser monitorados por agências internacionais (Ghosh; Sinha, 2008). Com isso, métodos analíticos cada vez mais sensíveis e robustos são procurados para sua quantificação em matrizes ambientais.

Dentre os diversos trabalhos encontrados na literatura para a determinação de corantes capilares, a grande maioria é baseada na utilização de metodologias que envolvem técnicas de separação como cromatografia líquida de alta eficiência, cromatografia gasosa e eletroforese capilar, onde, para estas técnicas, diferentes tipos de detectores são utilizados.

No trabalho de Dong e colaboradores, um método foi proposto para a determinação simultânea dos isômeros *o*, *m* e *p*-fenilenodiamina e dos isômeros *o* e *m*-dihidroxibenzeno em amostras de corantes de cabelo por meio de medidas utilizando eletroforese capilar acoplada com detecção amperométrica. A separação dos analitos foi realizada em meio de uma mistura entre soluções tampão borato ( $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ ) e fosfato ( $0,40 \text{ mol L}^{-1}$ ) em pH 5,80. Com isso, foi possível encontrar uma faixa linear no intervalo de  $1,0 \times 10^{-6}$  a  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  com limites de detecção menores que  $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  (Dong et al., 2008).

Narita et al. (2007) desenvolveram um método utilizando a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência com detecção amperométrica para a determinação simultânea de sete aminofenóis, resorcinol e *p*-fenilenodiamina em produtos de tintura capilar. Para isso, utilizou-se uma coluna fase reversa C18 em modo isocrático com fase móvel contendo mistura de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tampão acetato (pH 4,50) e metanol (90:10%, v/v) com vazão de  $0,8 \text{ mL min}^{-1}$ . Com isso, diante destas condições, a faixa linear e os limites de detecção para os sete

aminofenóis, resorcinol e *p*-fenilenodiamina ficaram no intervalo de 0,03 a 3  $\mu\text{g L}^{-1}$  e 1,5 a 4,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente (Narita; Murakami; Kauffmann, 2007).

No trabalho de Asghari e coautores (2014), um método foi proposto para a determinação simultânea dos isômeros 2-, 3- e 4-aminofenol utilizando um procedimento de microextração por emulsificação por ultrassom acoplado com cromatografia líquida de alta eficiência com detector ultravioleta para a determinação dos isômeros em amostras de fluido biológico e água ambiental. Após otimização dos parâmetros como volume de amostra (5 mL), solvente para extração (80  $\mu\text{L}$  de clorofórmio), pH (6,5), tempo de ultrassonificação (3,5 min) e tempo de centrifugação (3 min a 5 mil rpm  $\text{min}^{-1}$ ), foi possível encontrar relação linear no intervalo de concentração de 0,085 a 157  $\mu\text{g mL}^{-1}$  e limites de detecção no intervalo de 0,028 a 0,112  $\mu\text{g mL}^{-1}$  para os isômeros analisados. Além disso, a recuperação do método ficou entre 88,6 a 101,7% e precisão de intradia e interdia menores que 3,98 e 5,12%, respectivamente (Asghari et al., 2014).

Já no trabalho de Choudhary (1980), o pesquisador propôs a determinação simultânea de 1,4-diaminobenzeno (DMB), 2,5-diaminotolueno (DMT) e 2,4-diaminoanisol (DMA) em amostras de corantes de cabelo permanentes utilizando a técnica de cromatografia gás-líquida com detector de ionização em chama. Utilizando acetato de etila na presença de NaCl para extração da amostra, os picos do DMB, DMT e DMA foram visualizados nos tempos de retenção de 7,07, 8,40 e 15,86 min, respectivamente. Com isso, os limites de detecção foram de 5  $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$  para o 1,4-diaminobenzeno e 2,5-diaminotolueno e de 20  $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$  para o 2,4-diaminoanisol e as recuperações foram superiores que 85% (Choudhary, 1980).

Entretanto, além das técnicas de separação como as citadas acima, trabalhos utilizando as técnicas eletroquímicas também são encontrados para a quantificação de corantes capilares. Como exemplo disso, Oliveira et al. (2015) desenvolveram um sensor seletivo baseado na modificação da superfície de um eletrodo de carbono vítreo com nanotubos de carbono ativados na presença de ácido sulfúrico para a determinação do corante de cabelo Verde

Ácido 25. Por meio de medidas utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada em solução tampão B-R  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 4,0) e os parâmetros frequência, amplitude de pulso e rampa de potencial otimizados em 10 Hz, 60 mV e 5 mV, respectivamente, foi encontrada uma faixa linear no intervalo de  $1 \times 10^{-7}$  a  $7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e limites de detecção e quantificação de  $2,7 \times 10^{-9}$  e  $8,9 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. Além disso, o sensor apresentou boa seletividade, pois não houve interferência na detecção do corante Verde Ácido 25 quando na presença dos corantes Preto Ácido 1, Vermelho Ácido 33 e Azul Básico 99 (Oliveira et al., 2015).

Em outro trabalho, Hudari et. al. desenvolveram um sensor baseado na modificação da superfície de um eletrodo de carbono vítreo com compósito de nanotubos carbono/ quitosana para a determinação dos agentes precursor e acoplador *p*-fenilenodiamina (PPD) e resorcinol (RSN), respectivamente, em amostra de tintura permanente comercial. Para isso, as análises foram registradas em meio de solução tampão amoniacal  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 8,0) utilizando a técnica de voltametria de varredura linear com velocidade de varredura de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Nessas condições, foi encontrada uma relação linear no intervalo de concentração de  $0,55$  a  $21,2 \text{ mg L}^{-1}$  para ambos os analitos com limites de detecção de  $0,79$  e  $0,58 \text{ mg L}^{-1}$  e limites de quantificação de  $2,66$  e  $1,87 \text{ mg L}^{-1}$  para PPD e RSN, respectivamente. Além disso, a reprodutibilidade do método foi avaliada por meio do desvio padrão relativo para 10 determinações onde foi encontrado um valor de  $0,73$  e  $2,35\%$  para  $2,70 \text{ mg L}^{-1}$  e  $0,87$  e  $1,08\%$  para  $15,96 \text{ mg L}^{-1}$  para PPD e RSN, respectivamente (Hudari et al., 2014).

Lawrence e colaboradores (2001) propuseram um método eletroanalítico para a determinação de PPD utilizando eletrodo de carbono vítreo sem modificação. Todas as análises foram registradas em solução tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) contendo cloreto de potássio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Com isso, os intervalos lineares foram de  $2$  a  $200 \mu\text{mol L}^{-1}$  e de  $2$  a  $20 \mu\text{mol L}^{-1}$  e os limites de detecção foram de  $1,2$  e  $0,6 \mu\text{mol L}^{-1}$  quando utilizados as técnicas de voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial, respectivamente (Lawrence et al., 2001).

### 5.3 Toxicidade de corantes usados em tinturas de cabelo

O uso de tinturas de cabelo é um processo com reações complexas envolvendo múltiplos aditivos químicos. Após um processo rotineiro de tintura de cabelos, o consumidor entra em contato com diferentes substâncias químicas com as mais diversas características. Até a década de 1960, acreditava-se que esses produtos aplicados topicamente permaneciam apenas na pele e, desta forma, apenas efeitos locais eram considerados antes da liberação para o mercado consumidor, tais como problemas alérgicos. Porém, estudos mais recentes têm mostrado que alguns ingredientes de cosméticos podem ser absorvidos, levando a efeitos sistêmicos nos organismos expostos (Corbett, 1999; Nohynek et al., 2010). Por isso, os possíveis efeitos tóxicos decorrentes da exposição da população a produtos cosméticos vêm sendo reavaliados por diversos autores, utilizando ensaios toxicológicos mais modernos (Nohynek et al., 2010).

O risco de efeitos tóxicos decorrentes do uso de cosméticos deve ser avaliado levando-se em consideração o seu modo de aplicação, tempo de contato, área de superfície de aplicação, composição da formulação, além da importância de outras características como a permeação e dados toxicológicos (Brasil, 2004). Uma estratégia para a avaliação do risco e a segurança do uso de tinturas de cabelos envolve a realização de ensaios de toxicidade aguda, subcrônica, além da investigação de irritação e sensibilização dérmica, absorção percutânea, genotoxicidade e carcinogenicidade para as formulações e seus precursores isolados e/ou combinados. (Nohynek et al., 2004; Platzek, 2007).

No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) é responsável pela autorização de comercialização de produtos cosméticos, por meio de notificação e registros, além de fiscalizar as empresas fabricantes, verificando o processo de produção, as técnicas e os métodos empregados até o consumo final (Anvisa, 2016). De acordo com a Agência, antes de um produto ser lançado no mercado, a segurança deve ser avaliada pelo próprio fabricante ou importador por meio de diversos ensaios toxicológicos como: toxicidade sistêmica aguda;

corrosividade e irritação dérmica; sensibilização cutânea; absorção/penetração cutânea; mutagenicidade/genotoxicidade; toxicidade subaguda e subcrônica; irritação ocular; irritação de mucosas; efeitos tóxicos induzidos pela radiação UV (fototoxicidade, genotoxicidade, fotoalergia, carcinogenicidade, toxicidade do desenvolvimento e reprodutiva (teratogenicidade) e toxicocinética e toxicodinâmica) (Anvisa, 2016).

Uma das grandes preocupações em relação à segurança das tinturas é em relação à presença de amins aromáticas em algumas formulações ou formadas indiretamente devido ao complexo processo de degradação dos corantes do tipo azo ( $-N=N-$ ), (Ames et al., 1975; Golka et al., 2004). Estes corantes sob atmosfera redutiva ou oxidativa podem ser clivados no grupo azo e gerando amins aromáticas ou outras modificações estruturais complexas (Zanoni et al., 2013; Lizier et al., 2012). Grande parte das amins aromáticas são compostos biologicamente ativos e podem ser absorvidos percutaneamente, podendo ser tóxicas aos mamíferos (Nohynek et al., 2004) por apresentar propriedades mutagênicas e/ou carcinogênicas (Kirkland et al., 2005).

Na década de 1970, Ames et al., (1975) relataram que mais de 90% dos ingredientes utilizados em tinturas de cabelo eram mutagênicos. Desde então, diversos estudos epidemiológicos foram realizados com a finalidade de definir o risco real da exposição a essas substâncias, no entanto, os resultados são bastante controversos. (Czene et al., 2003; Nohynek et al., 2004; Bolt; Golka, 2007)

Alguns ingredientes empregados em tinturas permanentes tais como a PPD, o tolueno-2,5-diamina (PTD) e o resorcinol foram descritos como substâncias altamente sensibilizantes para a pele humana, capazes de induzir a alergia de contato (SCCNFP/0129/99; Nohynek et al., 2004; Sosted et al., 2004; Seo et al., 2012). Um estudo recente indicou que alguns dos ingredientes frequentemente empregados em tinturas permanentes, tais como, o  $H_2O_2$  e a monoetanolamina (MEA) foram responsáveis pelo desenvolvimento de dermatite de contato e pela perda de pelos em ratos (Seo, et al., 2012).

Em 2006, a PPD foi classificada pela Sociedade Americana de Alergia de contato como o “alérgeno de contato do ano”. Na Alemanha

e França essa substância foi banida entre 1906 a 1980, e novamente liberada na Europa posteriormente, sendo um dos precursores mais utilizados nas tinturas permanentes. Hoje, é conhecido que a exposição aguda humana à PPD pode causar graves tipos de dermatites, irritação nos olhos, asma, gastrite, insuficiência renal, vertigem, tremores, convulsões e coma em seres humanos (U. S. Environmental Protection Agency, 1985; De Leo; 2006) e por isso ela merece especial atenção.

Estudos epidemiológicos baseados em toxicologia genética demonstraram que a exposição ocupacional a tinturas de cabelo causou um aumento na frequência de aberrações cromossômicas (Hofer; Bornatowicz, 1983; Sardas et al., 1997). Galioette et al. (2008), utilizando o ensaio do Cometa, verificaram que os cabeleireiros expostos aos corantes de cabelo apresentaram maior frequência de quebra de DNA quando comparados ao grupo controle que não sofreu exposição. Gago Dominguez, et al. (2001) associaram o risco de desenvolvimento de câncer de bexiga com a exposição ocupacional à corante de cabelos permanentes. Apesar de raros, testes de genotoxicidade têm mostrado resultados positivos para alguns corantes de cabelo e seus ingredientes (Kalopissis, 1988; Gaylor et al., 1995), bem como para seus precursores (Lynch et al., 1998). Entre os anos de 1992 e 2005, trinta e um artigos foram publicados associando PPD à incidência de câncer, como linfoma não Hodgkins, mieloma múltiplo, leucemia aguda e câncer de bexiga (Rollinson et al., 2006).

Além disto, alguns autores têm demonstrado que alguns ingredientes utilizados em tinturas de cabelos podem agir como desreguladores endócrinos (Lynch et al., 2002). Em um estudo *in vitro*, Zanoni et al. (2014) mostraram que o corante semi permanente Basic Red 51 é citotóxico para células de pele humana, além de reduzir a expressão do gene *p21* (Zanoni et al., 2014). Em 2001, o trabalho de Gago Dominguez (Gago-Dominguez et al., 2001), relaciona a incidência de câncer de bexiga aos usuários sujeitos a exposição de corantes de cabelos permanentes. A publicação foi usada pela União Europeia para instituir uma diretriz responsável por reavaliar a segurança de corantes e ingredientes utilizados em tinturas de cabelos (SCCP/0959/05). Desde 2006, 85 corantes de cabelos foram banidos por terem sido

considerados não seguros (2007/54/EC). Assim, embora as reações químicas entre *p*-fenilodiamina e resorcinol sejam bastante exploradas, pouco se conhece a respeito da interação entre outros produtos usados em tintura permanente, tais como aminas aromáticas usadas como agentes precursores (*p*-toluenediamina, 4-amino-*m*-cresol, 2,4,5,6-tetra-aminopirimidina, 1-hidroxi-etil-4,5-diaminopirazol, 4-amino-2-hidroxi-tolueno etc.) e outros agentes acopladores (*p*-aminofenol, *m*-aminofenol, 2-metilresorcinol, 2,4-diaminofenoxietano, 2,7-dihidroxi-naftaleno etc.). Embora escassos, a maioria dos trabalhos encontrados na literatura fundamenta-se no uso da *p*-fenilodiamina e resorcinol como modelos de corantes usados em tintura permanente.

Helzlsouer et al. (2007), após revisão da literatura chegaram à conclusão que não existem dados consistentes que retratem o real risco do desenvolvimento de câncer a partir da exposição aos corantes de cabelos. Em 2007, Platzec et al. apontaram que os resultados dos estudos que avaliam a genotoxicidade dos precursores das tinturas de cabelos não são conclusivos, sugerindo a necessidade de novos estudos que avaliem o potencial genotóxico e sensibilizante das tinturas.

Estudos epidemiológicos que investigam a associação entre exposição à corante de cabelo e o câncer de bexiga forneceram resultados ainda considerados inconclusivos (Hennekens et al., 1979; Howe et al., 1980; Silvermans et al., 2005).

Apesar de alguns estudos *in vitro* alertarem sobre o potencial carcinogênico de alguns componentes das tinturas de cabelo (Iarc, 2010; Nohynek, 2004), de forma geral os estudos epidemiológicos que investigam a incidência de câncer em decorrência da exposição a corantes de cabelo em usuários desses compostos apresentam dados discrepantes que precisam ser mais bem investigados para definir o real risco do uso destas formulações (Kirkland et al., 1981; Cho et al., 2003).

A Agência Internacional para Pesquisa sobre Câncer (Iarc) concluiu que a exposição ocupacional a tinturas de cabelo, como nos casos de cabeleireiros ou barbeiros, poderia induzir à formação de câncer, enquanto que o uso pessoal das colorações capilares não poderia ser classificado como carcinogênico para humanos (Hueberbecker et al., 2004). Por outro lado, alguns trabalhos sugerem que mesmo o uso



pessoal das tinturas pode aumentar a incidência de câncer de bexiga (Gago-Domingues et al., 2002; Huncharek; Kupelnick, 2005).

É conhecido na literatura que corantes de cabelo são capazes de penetrar na pele (Grams et al., 2003). No entanto, consideramos importante e necessária a investigação toxicológica envolvendo células de constituição normal da pele, a fim de melhor compreender os possíveis mecanismos de ação desses corantes que são largamente comercializados, levando-se em consideração a exposição dérmica sendo a primeira via de contato e a principal área da aplicação desses produtos.

## 5.4 Considerações finais

É possível observar que o processo de tintura de cabelos é amplo e complexo e envolve múltiplos componentes com diferentes funções. Portanto, após um processo rotineiro de tintura, pode-se encontrar no efluente diferentes produtos químicos imprescindíveis para desenvolvimento da cor, persistência e estabilidade, além de grande profusão de corantes com as mais diversas características.

São raros os estudos com foco nos riscos ao ambiente e à saúde humana por estes corantes, precursores e outros aditivos. Algumas das aminas aromáticas usadas na preparação, ou formadas por degradação parcial dos corantes usados, são substâncias biologicamente ativas e podem ser absorvidas percutaneamente, podem ser tóxicas, mutagênicas e carcinogênicas. A toxicidade de alguns corantes de cabelo e alguns ingredientes usados na composição tem sido investigada e os resultados apontam moderada toxicidade. Apesar de raros, alguns testes de genotoxicidade têm mostrado resultados positivos para alguns corantes de cabelo e seus ingredientes. Em adição, observa-se que há uma grande demanda para a avaliação da sua contaminação ambiental ou potencialidade mutagênica, quando presentes em efluentes, resíduos de salões de beleza e esgotos domésticos.

PARTE II

# TOXICIDADE DOS CORANTES



# 6

## TOXICIDADE EM HUMANOS

*Otávio Pelegrino Rocha, Camila Alessandra Mini,  
Cibele Aparecida Cesila, Flávia Renata Abe,  
Gabriela Meireles, Carolina Venturini Uliana, Hideko Yamanaka  
e Danielle Palma de Oliveira*

As principais vias de exposição humana aos corantes são a oral, quando se ingere alimentos, medicamentos ou água contaminada, e a dérmica, através do contato dos corantes de tecidos e cosméticos com a pele. Os corantes utilizados nos alimentos possuem como principal função tornar o produto mais atrativo já que durante o processamento industrial é comum ocorrer a perda ou alteração da coloração dos alimentos (Mpountoukas et al., 2010). Além da ingestão humana de corantes permitidos em alimentos e medicamentos pelos órgãos reguladores, a exposição humana por via oral de corantes provenientes de fontes não alimentares pode ocorrer através da ingestão de água contaminada (Umbuzeiro et al., 2005).

Nos medicamentos, os corantes não possuem efeito terapêutico e são utilizados como excipientes para melhorar o aspecto visual do produto (Schumann; Polônio; Gonçalves, 2008). Neste sentido, ressalta-se que um estudo recente indicou que 84% dos medicamentos pediátricos pesquisados não apresentavam informações referentes aos corantes utilizados em suas formulações. Dentre os corantes azoicos, cujo uso não é permitido pela Farmacopeia Brasileira, foi encontrado o amarantho em 10% dos medicamentos provenientes das indústrias nacionais e 4,5% dos provenientes de indústrias multinacionais, o que demonstra o descaso das empresas em cumprir as determinações legais.

A contaminação da água ocorre na maioria das vezes por meio da descarga de efluentes de indústrias têxteis, que por sua vez podem conter corantes que não são totalmente eliminados nos processos de tratamento dos efluentes (Chequer; Dorta; Oliveira, 2011). Os corantes presentes podem desencadear efeitos adversos, como já observado em amostras de água coletadas no Ribeirão dos Cristais, São Paulo, Brasil. A água utilizada para o abastecimento da população, possuía elevada atividade mutagênica e capacidade de aumentar o número de lesões preneoplásicas em colón de ratos (Alves de Lima et al., 2007; Umbuzeiro et al., 2005).

Em geral, os corantes comportam-se como os demais xenobióticos, podendo provocar alterações bioquímicas e fisiológicas no organismo através de sua atividade intrínseca ou de seus produtos de metabolização. Dentro deste contexto, é importante lembrar que a microbiota intestinal produz azo e nitro redutases, responsáveis pela clivagem redutiva das ligações azo e nitro, respectivamente, presentes na estrutura química dos corantes. Estas reações podem ocorrer, ainda que em menor extensão, nas frações microsossomais do fígado (Umbuzeiro et al., 2005). O problema está na formação de hidroxilaminas e aminas aromáticas (posteriormente oxidadas por isoenzimas do citocromo P450 a hidroxiderivados), já que os radicais N-hidroxi podem ser acetilados via O-acetiltransferase, gerando íons do nitrogênio capazes de reagir com adutos de DNA (Umbuzeiro et al., 2005).

A toxicidade e a carcinogenicidade de alguns corantes azo podem, ainda, ser resultado das interações com receptores citosólicos ou através da formação de radicais livres e arilaminas gerados pelo processo de biotransformação (Collier; Storm; Bronaugh, 1993).

## 6.1 Exposição oral a corantes

Em relação à exposição oral a corantes, especial destaque deve ser dado aos corantes de alimentos. Estes são coloridos artificialmente para que as misturas dos ingredientes básicos e aditivos alimentícios passem a ser atraentes para os consumidores (Schumann; Polônio; Gonçalves,

2008). No último século, mais corantes alimentícios mostraram-se tóxicos do que qualquer outra categoria de aditivos alimentícios. O Food and Drug Administration (FDA) detectou um aumento de cinco vezes no consumo de corantes em alimentos desde 1955, e em especial dos corantes amarelos tartrazina e crepúsculo, e o corante vermelho 40, que juntos respondem por 90 % dos corantes consumidos (Bafana; Devi; Chakrabarti, 2011).

Mas nem sempre as agências regulatórias concordam com a Ciência quanto às concentrações seguras para a exposição aos corantes, e cada país tem a liberdade de estabelecer, legalmente, os limites de aceitabilidade para esta exposição. Os corantes artificiais utilizados em alimentos no Brasil então regulamentos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) através das Resoluções no 382 a 388 de 1999, sendo somente 11 os permitidos: amaranto, vermelho eritrosina, vermelho 40, ponceau 4R, amarelo crepúsculo, amarelo tartrazina, azul indigotina, azul brilhante, azorrubina, verde rápido e azul patente V, cada um com seu limite máximo permitido de acordo com sua aplicação.

A Resolução RDC – Anvisa no 340/2002 obriga as empresas fabricantes de alimentos que contenham na sua composição o corante tartrazina (INS 102) a declarar na rotulagem, na lista de ingredientes, o nome do corante tartrazina por extenso, já que este pode provocar reações adversas em pessoas sensíveis, embora até o presente momento não haja comprovação científica que estabeleça uma relação de causa e efeito entre a ingestão deste corante e seus efeitos tóxicos.

Ainda neste sentido, observa-se que a legislação brasileira é mais permissiva quanto aos corantes alimentícios quando comparada a outros países. O amarelo crepúsculo foi banido na Finlândia e na Noruega por provocar hiperatividade em crianças quando associado ao benzoato de sódio. O azul brilhante foi banido na Alemanha, na Áustria, na França, na Bélgica, na Noruega, na Suécia e na Suíça por causar irritações cutâneas e constrição brônquica quando associado a outros corantes. O vermelho Bordeaux (composto por uma mistura de amaranto com azul brilhante) foi proibido nos Estados Unidos, na Áustria, na Noruega e na Rússia por causar crises asmáticas e eczemas.

Outros corantes proibidos em alguns países incluem o vermelho 40, o vermelho ponceau (associado a doenças renais e anemias) e o vermelho eritrosina (Badreldin, 2006).

O vermelho 40 é o corante com maior número de estudos positivos para genotoxicidade in vivo. São 3 estudos positivos, contra 7 negativos. Em linhas gerais, este corante vem sendo relacionado a problemas estomacais, pulmonares e de cólon em camundongos. Mas o corante de maior preocupação atual ainda é o vermelho 3, com 4 estudos in vitro e 1 estudo in vivo sobre o seu potencial genotóxico. Neste sentido, o FDA já divulgou uma nota de alerta, e novos estudos poderão relacionar de forma mais completa esta toxicidade aos seres humanos para a determinação de limites de uso em alimentos.

A literatura é escassa quanto à toxicidade dos corantes aos seres humanos devido à dificuldade da associação entre estes e alterações fisiológicas específicas. Em geral, as pesquisas são realizadas inicialmente através da análise da exposição ocupacional. Neste sentido, estudos epidemiológicos revelaram uma incidência maior de tumores de bexiga em trabalhadores de indústrias têxteis e de impressão quanto comparados à população não exposta, levando à hipótese inicial de que alguns corantes azo poderiam causar câncer de bexiga em seres humanos (Golka et al., 2004; González-Muñoz; Conde-Salazar; Vaño-Galván, 2014; Nony; Bowman; Cairns, 1980). Dentro deste contexto, podemos destacar a benzidina, empregada na produção de corantes, que foi classificada como a mais importante amina aromática carcinogênica relacionada a danos na bexiga de seres humanos. Estudos revelaram que 92 de 331 trabalhadores de uma indústria na Alemanha expostos à benzidina desenvolveram câncer de bexiga (Golka et al., 2004; Letasiová et al., 2012). A exposição ocupacional a aminas aromáticas, comumente presentes em corantes e tinturas de cabelo, é hoje considerado um fator agravante para o desenvolvimento deste tipo de câncer (Golka et al., 2004).

Os estudos de toxicidade de corantes são mais diretos e conclusivos quando testados em animais. A administração dos corantes Disperse Red 1 e Congo Red em altas concentrações a roedores, por exemplo, causou alterações morfológicas em espermatozoides, redução da fertili-

dade e de células germinativas na prole, além do aumento de danos no DNA de células testiculares (Fernandes; Bustos-Obregon; Salvadori, 2015; Gray et al., 1992; Gray; Ostby, 1993).

Outro estudo relacionou efeitos no sistema gastrointestinal à ingestão do corante Sudan I em ratos (National Oxicológica Program, 1982). Ainda, sarcomas esplênicos, hepatocarcinomas, outras atividades neoplásicas e anomalias nucleares em células animais, incluindo aberrações cromossômicas em mamíferos, já foram associados diretamente a alguns corantes. As publicações mais recentes da área indicam a ação de alguns corantes vermelhos e azuis, como o Azul HFRL, a benzopurpurina 4B, o Everzol Navy Blue FBN e o Direct Red 89, como desreguladores endócrinos com atividade antiestrogênica (Bazin et al., 2012).

O corante Disperse Blue 291, que contém o aminoazobenzeno 2-[(2-bromo-4,6-dinitrofenilazo)-5(dietilamino)-4-metoxiacetanilida, teve sua genotoxicidade e citotoxicidade testadas em células HepG2 utilizando o teste do cometa, micronúcleo e por viabilidade celular, entre concentrações que variaram de 200 a 1.000 µg / mL. A genotoxicidade e a mutagenicidade deste corante em células de mamíferos foi observada para concentrações superiores a 400 µg / mL, ressaltando a necessidade de desenvolver corantes não mutagênicos e investir nos processos de tratamento de efluentes industriais.

Mas nem todas as atividades associadas aos corantes são prejudiciais. Alguns artigos científicos apontam efeitos benéficos para o uso moderado de corantes naturais como a curcumina, incluindo inibição da proliferação tumoral, além de atividades antioxidante e anti-inflamatória (Joe; Vijaykumar; Lokesh, 2004).

## 6.2 Exposição dérmica a corantes

A penetração dos corantes através da pele ocorre pela difusão passiva entre o meio externo e as três camadas da pele (Berard; Marty; Nicolas, 2003), podendo ser influenciada pela composição individual do suor humano (Leme et al., 2014). Duas rotas devem ser conside-



radas quando estamos falando sobre a exposição dérmica a corantes: a transepidermal, onde o corante se difunde através dos espaços intercelulares ou atravessando diretamente as células, e a rota por anexos cutâneos, onde o corante penetra pelos folículos pilosos ou glândulas sebáceas. Na maioria dos casos, ambas as rotas atuam em conjunto. Corantes hidrofílicos penetram preferencialmente pelos corneócitos, enquanto os lipofílicos pelos espaços intercelulares formados por lipídeos (Berard; Marty; Nicolas, 2003). Uma vez difundidos os corantes, sejam eles provindos de tatuagens ou pelo contato com tecidos corados, podem ser absorvidos e distribuídos por todo o organismo através dos vasos sanguíneos ou do sistema linfático, ou causar dermatites alérgicas por contato, interferindo na capacidade de proteção da pele (Giusti et al., 2002; Hatch; Magee, 1998; Ryberg et al., 2009).

As substâncias que causam dermatite de contato alérgica são, geralmente, haptens altamente reativos que interagem com proteínas da pele desencadeando processos inflamatórios (Hansson; Ahlfors; Bergendorff, 1997). A distribuição da dermatite por contato com corantes têxteis normalmente corresponde a regiões em que as vestimentas permanecem mais justas e em contato direto, como pescoço, axilas, virilha, nádegas e coxas. Entretanto, existem registros de dermatites nas mãos e no rosto (Giusti et al., 2002; Seidenari et al., 1997).

A sensibilização e aparecimento de dermatites por contato com corantes têxteis ocorrem mais frequentemente em tecidos tingidos com corantes sintéticos dispersivos, com estruturas azo ou antraquinonas na maioria dos casos (Caliskaner et al., 2011; Giusti et al., 2002; Guaratini; Zanoni, 2000; Ryberg et al., 2009; Seidenari et al., 1997). Estes corantes são compostos lipofílicos frequentemente utilizados em tingimento de fibras sintéticas, como nylon, poliéster e poliácridonitrila. Embora o surgimento de dermatites por contato com corantes têxteis seja comprovado, os diagnósticos são raros por não incluírem estes corantes nos testes de contato de triagem, conhecidos como *Patch Test* (Ryberg et al., 2009; Sonnenburg et al., 2012).

Alguns corantes têxteis reativos são capazes de induzir efeitos genotóxicos e mutagênicos em queratinócitos (Klemola; Pearson; Lindstrom-Seppä, 2007) e fibroblastos humanos de derme *in vitro*

(Leme et al., 2015). E como dito anteriormente, a metabolização dos corantes pelo citocromo P450 nem sempre diminui os potenciais mutagênicos, podendo formar compostos capazes de induzir danos maiores no material genético. E apesar dos efeitos genotóxicos causados por corantes têxteis, muitos deles não são testados adequadamente, impossibilitando a determinação do risco e a seleção de medidas regulatórias mais apropriadas.

Outra importante via de exposição dérmica a corantes ocorre através de procedimentos de tintura capilar. Diversos corantes e intermediários de cor nas tinturas podem provocar reações adversas, incluindo parafenilenodiamina (PPD), paratoluenodiamina (PTD), arilaminas e seus derivados. As tinturas semipermanentes e temporárias podem apresentar ainda corantes do tipo azo, nitrofenilenodiaminas, nitroaminofenóis, trifenilmetano, antraquinonas e indaminas. Cabe lembrar que a exposição ocupacional aumenta a susceptibilidade às reações, já que alguns tipos de luvas utilizadas em salões de beleza não são eficientes quanto à proteção adequada a estes componentes (Draeos, 2005; International Agency Research on Cancer, 2015).

Algumas aminas aromáticas provindas de fenilenodiaminas cloradas ou não, podem ser mutagênicas e citotóxicas com a ação da luz, resultando em diminuição da viabilidade celular em queratinócitos humanos (HaCaT) (Mosley-Foreman et al., 2008). Um exemplo de corante que causa este mesmo efeito mesmo em concentrações baixas, e que é amplamente utilizado em tinturas de cabelo, é o *Basic Red 51*. Estudos em pele equivalente mostram que este corante é capaz de provocar a degeneração celular com hiperchromatismo e apoptose, ainda que não diminua a expressão do gene p53 em queratinócitos. Vale ressaltar que estes efeitos foram detectados em doses bem mais baixas do que a recomendada pela Comunidade Europeia para tinturas capilares comerciais (Zanoni et al., 2014).

Alguns estudos mostraram que pessoas que utilizam tintura de cabelo permanente pelo menos uma vez ao mês durante um ano ou mais apresentam um risco 1,9 vezes maior para desenvolvimento de câncer de bexiga, já para pessoas que utilizaram por 15 anos ou mais o risco é 3,3 vezes maior. Profissionais que trabalham com tinturas de

cabelo há mais de 10 anos, como cabeleireiros e barbeiros, apresentam risco 5 vezes maior para o desenvolvimento do câncer de bexiga comparado com indivíduos não expostos (Gago-Dominguez et al., 2001; Nohynek et al., 2010).

Ainda, estudos com o corante *Henna* sugerem uma atividade quimiopreventiva para câncer de pele induzido por UV-B em pele de rato, além de inibir a indução de tumores provocados pelo 12-O-tetradecanoilforbol-13-acetato (TPA). A elucidação deste mecanismo não foi abordada nestes estudos, e pesquisas mais recentes envolvendo embriões de *zebrafish* apontam malformações quando estes são expostos à *Henna*. Cabe ressaltar que os experimentos com embriões de *zebrafish* vêm sendo incentivados como uma alternativa às experimentações em animais para a pesquisa de doenças humanas, e nos próximos anos novas informações sobre a toxicidade de corantes em seres humanos poderão estar disponíveis através deste modelo de estudo (Kapadian et al., 2013).

### 6.3 Interação de corantes com a molécula de DNA

Como já citado, entre os efeitos mais estudados dos corantes, destaca-se a capacidade de dano ao material genético. O DNA, juntamente com outros componentes celulares, pode ser modificado por substâncias eletrofílicas, tanto de origem exógena quanto endógena. As lesões geradas podem ser mutagênicas e contribuir para o processo de carcinogênese. Assim, desvios significativos da estrutura da dupla hélice desempenham um papel importante no metabolismo do DNA. Algumas dessas lesões podem ser causadas por intermediários ou subprodutos do metabolismo celular, enquanto outros são induzidos por agentes genotóxicos que ocorrem no ambiente.

Apesar de quebras de fita dupla estarem entre as formas mais prejudiciais de lesões ao DNA, a maior diversidade de danos ocorre no nível das bases (Cupples, 2009). Adenina, citosina, guanina e timina podem ser modificadas devido à oxidação (Bjelland; Seebergg, 2003; Cadet; Douki; Ravanat, 2010), desaminação (Kow, 2002; Huffman;

Sundheim; Tainer, 2005), alquilação (Huffman; Sundheim; Tainer, 2005; Sedgwick et al., 2007) ou pela formação de adutos (Loureiro; Mascio; Medeiros, 2002; Sturla, 2007). Diferentes adutos podem ser formados devido à interação do DNA com compostos cancerígenos metabolicamente ativos, como aminas aromáticas ou hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (Cebulska-Wasilewska et al., 2007; Landwik et al., 2007). A persistência do dano ao DNA pode resultar em alterações da informação genética (substituições de base, mutações) ou dificultar os processos vitais tais como a replicação do DNA ou a transcrição, que podem posteriormente ter graves impactos sobre as funções celulares e vida dos organismos (Angerer; Ewers; Wilhelm, 2007). Dentre inúmeras substâncias químicas de origem industrial presentes no meio ambiente, os corantes surgem como uma importante classe de compostos que merece atenção. Devido à produção em grande escala e aplicação extensiva, os corantes sintéticos têm se tornado motivo de preocupação pública e um sério desafio para cientistas e ambientalistas.

Uma alternativa para avaliar as lesões causadas ao DNA é o uso de biossensores. Tais biossensores são altamente sensíveis, de baixo custo, fáceis de usar e compatíveis com tecnologias de microfabricação (Lucarelli et al., 2004), em particular aqueles que empregam os eletrodos como transdutor. Biossensores a base de DNA (Boal; Barton, 2005; Brett; Silva, 2002; Fojta, 2002; Nowicka et al., 2010; Palchetti; Mascini, 2008), também chamados de genossensores (Mascini; Palchetti; Marrazza, 2001; Pividori; Merkoci; Alegret, 2000; Teles; Fonseca, 2008), vêm sido excelentes ferramentas para se investigar o efeito de fontes endógenas e exógenas no material genético, permitindo uma determinação rápida e de baixo custo da lesão ao DNA (Brett et al., 2007).

A molécula de DNA apresenta características estruturais que permitem sua imobilização nas superfícies de eletrodos na forma de fita simples ou fita dupla (Liu et al., 2012; Palecek, Fojta, 2006). Diversos materiais eletródicos podem ser modificados com DNA, entre eles, ouro (Uliana; Tognolli; Yamanaka, 2011), grafite (Uliana et al., 2008), pasta de carbono (Ligaj et al., 2006), diamante dopado com boro (DDB) (Vermeeren et al., 2009) etc. Muitas são as formas de imobilização de ácidos nucleicos sobre eletrodos, entre elas, por

ligação covalente, afinidade, monocamadas auto-organizadas, adsorção física e adsorção eletroquímica. As alterações na estrutura química do DNA, que levam a mutações genéticas e carcinogênese, podem ser detectadas por mudanças na eletroatividade dos ácidos nucleicos (Palecek et al., 1998).

Um eletrodo de carbono modificado com DNA foi utilizado para determinar o-dianisidina, aplicada na produção de alguns corantes (Ensafi; Heydari-Bafrooei; Amini, 2012; Jasnowska et al., 2004). Após a interação de o-dianisidina com o DNA, o pico de oxidação de guanina diminuiu com o aumento da concentração da substância. Os autores constataram que a o-dianisidina interage com DNA, confirmando sua toxicidade e possível atividade cancerígena.

Também foi estudada a interação do corante verde malaquita (Hu et al., 2006), um corante catiônico da classe trifenilmetano, com DNA por métodos eletroquímicos e espectrofotometria de UV-vis. Os autores observaram que o corante se liga ao DNA com formação de um complexo e que o potencial formal do corante na presença de DNA se desloca a potencial negativo, o que indica que o modo de ligação é por interação eletrostática.

A interação do corante antraquinona purpurina com DNA de esperma de peixe foi investigada eletroquimicamente usando um eletrodo de carbono vítreo (Wang et al., 2010). Após a interação, houve uma diminuição do pico de oxidação do corante além de um deslocamento para potencial positivo, sugerindo intercalação entre o corante e o DNA. A correspondente constante de ligação,  $9,6 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1}$ , determinada pela titulação voltamétrica sugere que uma molécula de corante interage com dois pares de bases de DNA.

Em um estudo mais recente, alguns pesquisadores utilizaram o DNA de esperma de salmão imobilizado sobre eletrodo de grafite de lapiseira para avaliar a interação do corante azo Sudan II com o DNA (Ensafi et al., 2012). Os decaimentos da intensidade de corrente das bases guanina e adenina foram proporcionais ao aumento da concentração do corante. O biossensor mostrou-se adequado tanto para analisar o dano causado à biomolécula quanto para a detecção do corante em amostras comerciais de pimenta e molho de ketchup.

A capacidade de interação do corante eletroativo índigo carmim com a molécula de DNA foi estudada sistematicamente por métodos eletroquímicos (Wang et al., 2012) e os estudos mostraram que o corante interagiu intercalativamente com a fita dupla de DNA com forte afinidade. Usando essa característica do corante, os autores aplicaram o índigo carmim como um indicador eletroquímico de hibridização e constataram que o biossensor pode diferenciar sequências complementares, não complementares e até mesmo as sequências com mutações de uma única base nitrogenada.

A interação de crisoidina, um azo corante industrial, com DNA e a sua determinação em alimentos e efluentes têxteis também já foram avaliadas (Ensafi et al., 2014). O eletrodo de grafite de lapiseira foi modificado com nanotubos de carbono multicamadas e com DNA e monitorou-se a interação por meio da alteração dos picos de oxidação de guanina, da adenina e do corante usando voltametria de pulso diferencial (Uliana; Garbellini; Yamanaka, 2012; 2013; 2014). O método obteve limite de detecção muito baixo (0,03 ug/mL) e mostrou que a interação ocorre por intercalação. A capacidade do biossensor foi validada com a análise em peixes, molhos e efluentes têxteis.

Usando um eletrodo descartável de grafite de lapiseira modificado com DNA avaliou-se a interação dos corantes têxteis *Disperse Orange 1* (DO1) e *Disperse Red 1* (DR1), e os seus produtos de eletrólise por oxidação e por redução com o DNA. Mudanças significativas nos picos de oxidação de guanina e adenina do DNA imobilizado foram observados após a interação, sendo que a diminuição do sinal do DNA foi mais pronunciada após interação com produtos de eletrólise por oxidação. Tais resultados apresentaram evidências claras de alterações na estrutura do DNA, com um modo de intercalação predominante levando a danos na biomolécula (Uliana; Garbellini; Yamanaka, 2013).

Após verificar as alterações significativas nos picos de oxidação característicos dos guanina e adenina, um trabalho foi desenvolvido no sentido de avaliar a capacidade protetora de flavonoides e chás contra danos no DNA causada pelos corantes. Os estudos sobre a interação com DO1 e DR1 foram realizados na presença de miricetina e apigenina. Os flavonoides foram capazes de proteger a molécula

do DNA, levando a menores diminuições na intensidade da corrente dos picos da guanina e adenina. Soluções de chá verde e camomila também mostraram capacidades de proteção. Os resultados indicaram que os danos ao DNA podem ser minimizados pela presença de flavonoides.

Estudos sobre a interação de compostos com o DNA têm ampliado o conhecimento da atividade genotóxica de substâncias. Nesse contexto, o uso de biossensores eletroquímicos para avaliar a interação de corantes com DNA, o que levaria a danos à molécula, é de grande relevância (Uliana; Garbellini; Yamanaka, 2014).

#### **6.4. Legislações disponíveis**

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) é uma autarquia sob regime especial vinculada ao Ministério da Saúde que atua sobre os setores relacionados a produtos e serviços que possam afetar a saúde da população brasileira. Sua competência abrange tanto a regulação sanitária quanto a regulação econômica do mercado brasileiro (Anvisa, 2015).

Os atos normativos da Anvisa são organizados em macrotemas. Dessa forma, os corantes são legislados de acordo com o assunto principal regulamentado através das Resoluções de Diretoria Colegiada (RDC), um dos instrumentos decisórios da Diretoria Colegiada da Anvisa para expressar decisão para fins normativos ou intervenção (redação dada pela Portaria nº 447, de 7 de abril de 2009) (Brasil, 2009).

A Resolução RDC nº 44/2012 dispõe sobre a lista de substâncias (entre as quais, os corantes) permitidas para produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes, que incorpora ao ordenamento jurídico nacional a Resolução GMC Mercosul nº 16/2012 referente ao mesmo tema (Brasil, 2012). Ao todo são mais de 150 corantes permitidos, divididos de acordo com quatro campos de aplicação:

- Substâncias corantes permitidas para todos os tipos de produtos;
- Substâncias corantes permitidas para todos os tipos de produtos, exceto aqueles que são aplicados na área dos olhos;
- Substâncias corantes permitidas exclusivamente em produtos que não entram em contato com mucosas nas condições normais ou previsíveis de uso; e
- Substâncias corantes permitidas exclusivamente em produtos que tenham breve tempo de contato com a pele e cabelos.

A Resolução nº 105/1999 permite a utilização de todos os tipos de corantes e pigmentos em embalagens e equipamentos plásticos destinados a entrar em contato com alimentos, desde que cumpram alguns requisitos (Brasil, 1999). Entre eles, os corantes e pigmentos não devem migrar para os alimentos e o conteúdo de aminas aromáticas não deve ser superior a 0,05 % m/m. A mesma Resolução descreve, ainda, as metodologias analíticas que devem ser utilizadas para o controle de corantes e pigmentos em embalagens e equipamentos plásticos. Ressalta-se que as embalagens e equipamentos plásticos destinados a entrar em contato com alimentos que possuem corantes ou pigmentos em sua formulação devem obedecer, além dos itens descritos na Resolução nº 105/1999, os regulamentos técnicos correspondentes às migrações específicas.

A Resolução RDC nº 05/2013 aprova o uso de aditivos alimentares com suas respectivas funções e limites máximos para bebidas alcoólicas não fermentadas (Brasil, 2013). Para as bebidas alcoólicas destiladas (exceto arak, aguardente de vinho, grappa e pisco), por exemplo, são permitidos os corantes Caramelo I *simples quantum* e Caramelos II, III e IV (processos sulfito cáustico, amônia e sulfitoamônia, respectivamente) no limite máximo de 5 g / 100 mL. Recomendamos consultar essa Resolução em sua íntegra para a observação dos outros corantes permitidos de acordo com cada bebida alcoólica não fermentada específica. Já para as cervejas, os corantes permitidos estão descritos na Resolução RDC nº 65/2011 (Brasil, 2011) e apresentados na Tabela 6.1.



Tabela 6.1 – Aditivos alimentares e suas respectivas funções e limites máximos permitidos para cervejas

INS	Aditivo	Limite Máximo (g/100g ou g/100ml)
Corante		
101i	Riboflavina	0,01
120	Carmim, cochinilha, ácido carmínico, sais de Na, K, NH <sub>4</sub> e Ca	0,01 (como ácido carmínico)
140i	Clorofila	Quantum satis
162	Vermelho de beterraba, betanina	Quantum satis
150 <sup>a</sup>	Caramelo I – simples	Quantum satis
150c	Caramelo III – processo amônia	5,0
150d	Caramelo IV – processo sulfito-amônia	5,0
160aii	Carotenos: extratos naturais	0,06

Fonte: extraída da Resolução RDC Anvisa n.65/2011

Alguns países também legislam a utilização de corantes pelas indústrias têxteis, contemplando alguns corantes azo sintetizados a partir de aminas aromáticas carcinogênicas. Nesse sentido temos como país pioneiro o Reino Unido, que em 1967 banuiu o composto 2-naftilamina e os corantes derivados deste. A União Europeia, através da Diretiva 76/769/EEC, proibiu o uso de corantes azo provindos de 22 aminas aromáticas (União Europeia, 1976). Outros dois corantes foram incluídos recentemente através da Diretiva 2003/3/EC (União Europeia, 2003).

Na década de 90 a Índia passou a proibir dezenas de corantes azo provindos da benzidina. Porém, devido ao alto custo da substituição destes corantes ainda ocorrem suas produções e utilizações em alguns países, como China, Coreia, Taiwan e Argentina (Bafana; Devi; Chakrabarti, 2011). No Brasil e em diversos outros países a legislação ambiental vigente somente aborda os aspectos estéticos do lançamento de corantes através dos efluentes e águas relacionadas às indústrias têxteis.

Quanto aos produtos utilizados para o tingimento de cabelos, a Europa divulgou em 2006 uma lista com 22 substâncias a serem banidas de suas composições por estarem relacionados ao câncer de bexiga, incluindo alguns corantes como, por exemplo, o *Acid Orange 24*, o *Acid Red 73* e *Solvent Red 1*. Atualmente a lista europeia de produtos proibidos para uso em tinturas de cabelos contém mais de 170 substâncias, e entre elas os corantes *Basic Violet 3*, *Acid Yellow 36* e *Disperse Blue 1*.

## 6.5. Antimutagenicidade de corantes

Uma atividade interessante de alguns corantes é a antimutagenicidade. Como exemplo, o corante tartrazina, índigo e eritrosina mostraram ação antimutagênica sobre lesões induzidas em camundongos pelo 7,12-dimetilbenzo(a)antraceno. Outro exemplo é o corante natural bixina, usado como corante em manteigas, queijos, margarinas e outros alimentos, que apresentou ação antimutagênica, reduzindo as frequências de micronúcleos e de aberrações cromossômicas induzidas pela radiação-gama em células da medula óssea de camundongos e em linfócitos de ratos em cultura.

Ainda, diversos autores têm mostrado que a cúrcuma e/ou a curcumina possui atividades anticarcinogênica e antimutagênica, além de outras atividades, que incluem a inibição da apoptose, a inibição da integrase tipo-1 do HIV, a inibição das funções SOS induzidas pela radiação ultravioleta e a inibição da expressão dos proto-oncogenes. No entanto, em células da medula óssea de camundongos tratados com estes compostos houve uma atividade mutagênica fraca.

## 6.6. Conclusões

Considerando o que foi aqui apresentado, podemos concluir que muitos estudos ainda são necessários para a correta avaliação do risco da exposição aos corantes em geral. Adicionalmente, é extremamente importante considerar a classe dos compostos, a fim de determinar sua segurança para os diversos usos. Por fim, conclui-se que nem sempre os corantes naturais podem ser considerados inócuos, e que o paradoxo entre as atividades mutagênicas e antimutagênicas em testes *in vitro* e *in vivo* ressaltam a importância de uma avaliação criteriosa e ampla destas atividades quando estamos lidando com corantes, já que um grande número de pessoas são expostas diariamente a estes aditivos.



# 7

## ECOTOXICIDADE DE CORANTES PARA ORGANISMOS AQUÁTICOS

*Francine Inforçato Vacchi; Mariana Coletty Artal;  
Carina Cristina de Jesus Azevedo; Amanda dos Santos; Elisangela Franciscon;  
Gisela de Aragão Umbuzeiro*

Os corantes estão presentes em praticamente todos os produtos que utilizamos diariamente, como, vestuários, alimentos, remédios e cosméticos. Os produtos que contém corantes são essenciais e de intenso consumo, porém, os mesmos e seus resíduos podem afetar negativamente a qualidade ambiental, tendo em vista, que as tecnologias convencionais utilizadas pelas estações de tratamento de efluentes/ esgoto não removem eficientemente corantes. Dessa forma, o ambiente aquático se torna o receptor final dos corantes, o qual está sujeito aos impactos ocasionados por essas substâncias (Usepa, 1990; Guaratini; Zaroni, 2000; Oliveira et al., 2007; Bafana; Devi; Chakrabarti, 2011).

A ecotoxicologia aquática é o estudo dos efeitos adversos dos agentes químicos em organismos e pode incluir estudos a nível celular, individual, populacional e comunidade. Testes de toxicidade são amplamente utilizados para avaliar o perigo dos toxicantes para a biota aquática. O princípio fundamental sobre o qual eles se baseiam é a resposta dos organismos aos agentes tóxicos que é dependente da dose num determinado tempo de exposição. Testes agudos são geralmente utilizados para avaliar a mortalidade, enquanto testes crônicos avaliam efeitos subletais, como crescimento, reprodução, comportamento, ou efeitos bioquímicos (Adams; Rowland, 2003).

Os testes agudos avaliam os efeitos na sobrevivência em um período curto, geralmente de entre 24 e 96 horas, e os resultados são expressos em concentração efetiva 50% (CE50) ou concentração letal 50% (CL50). Os testes de toxicidade crônica são utilizados para medir os efeitos dos toxicantes em uma parte significativa do ciclo de vida do organismo que é relevante para o seu adequado crescimento e/ou reprodução. Os resultados são geralmente expressos em concentração de efeito não observado (CENO) ou concentração de efeito observado (CEO), mas também podem ser expressos como CE50 ou concentração inibitória 50% (CI50) (Adams; Rowland, 2003; Costa et al., 2008).

Uma avaliação ecotoxicológica deve ser realizada contemplando diferentes níveis tróficos: produtores, consumidores primários, consumidores secundários e decompositores, sempre que possível (Azevedo; Chasin, 2004). A partir dos ensaios ecotoxicológicos realizados para uma determinada substância é possível derivar um critério para proteção da vida aquática, conhecido internacionalmente como PNEC (*Predicted No Effect Concentration*). Um critério é a concentração abaixo da qual não são esperados efeitos adversos significativos aos organismos aquáticos e pode ser calculado de diferentes maneiras, de acordo com protocolos definidos por agências internacionais ou por cada país ou região. O protocolo de cálculo sugerido no Brasil foi baseado na metodologia adotada pela União Europeia, o qual emprega dados de toxicidade da substância e fatores de avaliação que variam de 10 a 10000 a depender da qualidade e quantidade dos dados ecotoxicológicos disponíveis. Desta maneira, quanto maior o conjunto e/ou qualidade de dados de toxicidade, maior a confiança para se derivar um critério e menor o fator aplicado (European Commission, 2011; SBMCTA, 2011).

Para derivação destes critérios (como por exemplo, um PNEC), o ideal é ter dados de toxicidade crônica em organismos que representem três níveis tróficos, além disso, deve ser ressaltada a importância do uso de protocolos padronizados internacionalmente e o experimento ser conduzido em laboratório com sistema de qualidade implantada. Esses critérios, derivados a partir dos testes toxicológicos, podem subsidiar uma avaliação do risco ambiental do toxicante e auxiliar

nas regulamentações cujo objetivo é assegurar a qualidade das águas para fins de proteção da vida aquática (European Commission, 2011; SBMCTA, 2011).

Para uma avaliação do risco toxicológico, dados da ocorrência/concentração destes compostos no ambiente também são necessários, pois uma primeira abordagem da avaliação do risco pode ser obtida comparando a máxima concentração medida, conhecida internacionalmente como MEC (*Measured Environmental Concentration*), com o PNEC, obtendo-se o coeficiente de risco conhecido internacionalmente como RQ (*Risk Quotient*). Em geral, valores de RQ menores que 1 indicam que o composto não impõe risco ambiental (Godoy; Kummrow; Pamplin, 2015). Este tipo de avaliação indica a importância de se padronizar métodos analíticos de detecção e de se realizar monitoramento dos compostos de interesse nos compartimentos ambientais.

Os corantes necessitam ser absorvidos pelos organismos para causar efeitos adversos. Corantes muito solúveis em água tem a tendência de apresentar menor toxicidade, pois usualmente não são absorvidos pelas membranas celulares, já os corantes menos solúveis tendem a ser mais absorvidos pelos organismos, e tem mais chance de causar toxicidade (Klaassen; Casarett; Doull, 2013). Quando aglomerados os corantes podem ficar adsorvidos nos organismos e causarem danos físicos, como por exemplo, dificuldade de movimentação em microcrustáceos. Neste caso, a capacidade de movimentação está diretamente relacionada à obtenção de alimento e estratégia de vida desses organismos. Isso normalmente ocorre em testes realizados com corantes pouco solúveis em água, quando avaliados em elevadas concentrações, pois os mesmos se precipitam e aglomeram. É importante diferenciar esses efeitos daqueles causados pelos agentes químicos após serem absorvidos pelos organismos, distribuídos e biotransformados, a fim de facilitar a excreção dos mesmos. Os principais mecanismos de biotransformação de corantes incluem reações de oxidação, hidrólise, conjugação e redução, cuja velocidade de transformação é acelerada através de processos catalíticos enzimáticos (Hunger, 2003).

Um fator importante que deve ser considerado em relação aos testes de toxicidade em meio aquoso com corantes são os possíveis

interferentes, sendo os mais importantes a pureza e a solubilidade. Dificilmente os corantes se apresentam com alto grau de pureza, pois durante o processo de síntese são gerados subprodutos, os quais são de difícil remoção. Para que os corantes sejam aplicados, usualmente outros produtos são adicionados como mordentes, solventes, surfactantes, entre outros. O tipo de agente coadjuvante a ser empregado depende do tipo de corante e de sua forma de aplicação nos produtos a serem corados (Tehrani-Bagha; Holmberg, 2013). Alguns corantes são pouco solúveis em água, como os corantes dispersos, outros podem ser muito solúveis, como os corantes ácidos, e isso deve ser considerado para decidir quais as concentrações máximas a serem utilizadas nos testes com organismos aquáticos. Com relação aos testes que utilizam meios contendo sais, a tendência é que a solubilidade diminua, levando a precipitação/aglomeração de corantes pouco solúveis. A aglomeração poderá reduzir a biodisponibilidade dos corantes e afetar o resultado do teste. Também deve ser considerada a possibilidade do corante absorver a luz visível e interferir na resposta de testes que são dependentes de luz como, por exemplo, no caso dos testes com algas e com bactérias luminescentes. Desta forma é muito importante conhecer e considerar as características físico-químicas dos corantes no planejamento dos testes. Além disso, sempre se deve optar pelo uso de corantes com alta pureza e caso isso não seja possível não se pode ignorar o fato de que a toxicidade medida pode estar relacionada às impurezas e outros agentes.

## **7.1 Testes de toxicidade com organismos de água doce**

A avaliação da ecotoxicidade de corantes para organismos de água doce é de suma importância, tendo em vista que esses compostos já foram encontrados em ambientes aquáticos (Umbuzeiro et al., 2005; Zocolo et al., 2015). Um fator relevante é que as ocorrências de corantes relatadas na literatura foram ocasionadas por descarte de efluentes têxteis (Alves de Lima et al., 2007; Oliveira et al., 2007; Carneiro et al., 2010).

No caso de testes com corantes pouco solúveis, como por exemplo, os corantes dispersos, podem ser necessários adicionar algum solvente

para aumentar a sua dissolução em água para a realização dos testes, porém deve-se atentar para o uso do solvente em uma concentração que não interfira no teste e também incluir um controle do solvente. Geralmente, os corantes dispersos que são encontrados como formulações comerciais, em meio aquoso, irão formar uma suspensão por conter surfactantes em sua composição (Vacchi et al., 2013). Porém, mesmo contendo surfactantes, os corantes podem precipitar e se aglomerar durante o período de exposição (Ribeiro; Umbuzeiro, 2014).

Quanto à ocorrência de corantes em ambientes aquáticos, em um estudo realizado no rio Yamaska em Quebec, Canadá, localizado a jusante de uma indústria têxtil, foram detectados 15 corantes em amostras de águas, sólidos em suspensão e sedimento. Foram investigados 23 corantes de diferentes classes: ácidos, básicos, diretos, dispersos, mordentes e reativos, utilizados nas indústrias têxtil do Canadá (Maguire; Tkacz, 1991). No Brasil, Umbuzeiro et al. (2005) mostraram que três corantes, Disperse Blue 373, Disperse Violet 93, e Disperse Orange 37, detectados em um rio que recebia despejos de efluentes têxteis, contribuíam para mutagenicidade observada nas águas do local. Posteriormente, estes mesmos corantes foram quantificados no efluente industrial bruto e tratado, nas águas do corpo d'água e em amostras de água tratada para abastecimento público, em concentrações que variaram de 0,002 a 360  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Carneiro et al., 2010). Os corantes Disperse Red 1, Disperse Blue 373 e Disperse Violet 93 foram detectados em amostras de águas superficiais do Rio Piracicaba e do Ribeirão dos Cristais, ambos localizados no Estado de São Paulo, em concentrações de 0,08 a 3,5  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Zocolo et al., 2015).

Os estudos sobre a ecotoxicidade aquática de corantes para organismos de água doce foram resumidos na Tabela 7.1. Observa-se que os corantes têxteis foram os mais encontrados na literatura, pois, dentre os 25 corantes avaliados, 19 são têxteis. Apesar de corantes serem utilizados para diferentes aplicações, a indústria têxtil é que utiliza a maior quantidade deles. Além disso, usa grandes volumes de água nos banhos de tingimento gerando, conseqüentemente, alta carga de efluentes líquidos (Bafana; Devi; Chakrabarti, 2011).



Tabela 7.1 – Dados de ecotoxicidade de corantes disponíveis na literatura

Corante (CAS)	Uso	Classe Química	Organismo
Acid Red 26 (376153-3)	Têxtil	Azo	<i>Danio rerio</i>
Acid Orange 7 (633-96-5)	Têxtil	Azo	<i>Daphnia similis</i>
			<i>Ceriodaphnia dubia</i>
			<i>Raphidocelis subcapitata</i> *
Basic Red 14 (12217-48-0)	Têxtil	Azo	<i>Moina macrocopora</i>
			<i>Chlorella sp</i>
Basic Violet 1 (8004-87-3)	Têxtil	Azo	<i>Labeo rohita</i>
Basic Violet 14 (632-99-5)	Têxtil	Triarilmetano	<i>Danio rerio</i>
			<i>Moina macrocopa</i>
			<i>Selenastrum capricornutum</i> *
Direct Red 28, Congo Red (573-58-0)	Têxtil	Azo	<i>Danio rerio</i>
			<i>Daphnia magna</i>
Direct Blue 218 (28407-37-6)	Têxtil	Azo	<i>Daphnia magna</i>
Disperse Blue 3 (2475-46-9)	Têxtil	Antraquinona	<i>Selenastrum capricornutum</i> *
Disperse Red 1 (2872-52-8)	Têxtil	Azo	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> *
			<i>Daphnia similis</i>
			<i>Daphnia magna</i>
			<i>Ceriodaphnia dubia</i>
			<i>Ceriodaphnia silvestrii</i>
			<i>Hydra attenuata</i>
			<i>Planária</i>
Disperse Red 13 (3180-81-2)	Têxtil	Azo	<i>Daphnia similis</i>
			<i>Hydra attenuata</i>
Fluoresceína (518-47-8)	Fungicida	Xanteno	<i>Daphnia pulex</i>
Food Red 17 (25956-17-6)	Alimento	Azo	<i>Daphnia similis</i>
			<i>Ceriodaphnia dubia</i>
			<i>Raphidocelis subcapitata</i> *
Food Yellow 3 (2783-94-0)	Alimento	Azo	<i>Daphnia similis</i>
			<i>Ceriodaphnia dubia</i>
			<i>Raphidocelis subcapitata</i> *
HC Orange 1 (54381-08-7)	Cabelo	Fenol	<i>Daphnia magna</i>
			<i>Carassius auratus</i>

científica para organismos de água doce

Efeito observado	Resultado (mg L <sup>-1</sup> )	Referência
Mortalidade Larva	CL50(120h) = 2500	Shen et al., 2015
Imobilidade	CE50(48 h) = 87	Luna et al., 2014
Inibição da reprodução	CI50(7 d) = 25	
Inibição do crescimento	CI50(72h) = >100	
Mortalidade	CL50(48h) = 4,9	Vinitnantharat et al., 2008
Inibição do crescimento	CE50(96h) = 10,8	
Mortalidade	CL50(96 h) = 0,45	Kaur and Kaur, 2015
Mortalidade Larva	CL50(120h) 60,63	Shen et al., 2015
Mortalidade	CL50(96h) = 0,16	Wong et al., 2007
Inibição do crescimento	CE50(96h) = 4,8	Novotný et al., 2006
Mortalidade Larva	CL50(120h) = 476,84	Shen et al., 2015
Imobilidade	CE50(48h) = 3,6	Bae and Freeman, 2007
Inibição do crescimento	CE50(96h) = 0,5	Novotný et al., 2006
Inibição do crescimento	CI50(72 h) = 38,5	Vacchi, 2012
Imobilidade	CE50(48h) = 0,127	Ferraz et al., 2011
Imobilidade	CE50(48 h) = 0,13	Vacchi et al., 2013
Imobilidade	CE50(48 h) = 0,58	Vacchi, 2012
Inibição da reprodução	NOEC(7d) = 0,1	
Imobilidade	CE50(48 h) = 0,48	
Imobilidade	CE50(48 h) = 0,78	Vacchi et al., 2013
Mortalidade	CL50(96h) = 48	
Inibição da Reprodução	NOEC(7d) = 1	Vacchi, 2012
Inibição da Regeneração	CI50(120h) = 34,1	Azevedo, 2013
Mortalidade Filhotes	CL50(96h) = 45	Ribeiro e Umbuzeiro, 2014
Mortalidade Adultos	CL50(96h) = 152	
Fecundidade	NOEC(5s) = 0,1	
Imobilidade	CE50(48h) = 0,018	Ferraz et al., 2011
Inibição da Regeneração	CI50(120h) = 12,3	Azevedo, 2013
Imobilidade	CL50(48h) = 337	Walthall and Stark, 1999
Imobilidade	CE50(48 h) = >1000	Luna et al., 2014
Inibição da reprodução	CI50(7 d) = 25 - 410	
Inibição do crescimento	CI50 (72h) = 61	
Imobilidade	CE50(48 h) = >1000	Luna et al., 2014
Inibição da reprodução	CI50(7 d) = 25 - 250	
Inibição do crescimento	CI50(72h) = 72	
Imobilidade	CL50(24h) = 4,47	Liu et al., 2007
	CL50(48 h) = 1,54	
Mortalidade	CL50(48h) = 7,52 CL50(72h) = 6,08 CL50(96h) = 5,37	

Corante (CAS)	Uso	Classe Química	Organismo
HC Orange 1 (54381-08-7)	Cabelo	Fenol	<i>Brachydanio rerio</i> (Embrião)
			<i>Brachydanio rerio</i> (Adulto)
Reactive Black 5 (17095-24-8)	Têxtil	Azo	<i>Daphnia similis</i>
			<i>Ceriodaphnia dubia</i>
			<i>Raphidocelis subcapitata</i> *
Reactive Orange 16 (n.d.)	Têxtil	Azo	<i>Selenastrum capricornutum</i> *
Reactive Red 141 (61931-52-0)	Têxtil	Azo	<i>Moina macrocopa</i>
			<i>Chlorella</i> sp
Remazol Brilhante Blue (n.d.)	Têxtil	Antraquinona	<i>Selenastrum capricornutum</i> *
Remazol Golden Yellow (n.d.)	Têxtil	Azo	<i>Daphnia magna</i>
Remazol Parrot Green (n.d.)	Têxtil	Azo	<i>Daphnia magna</i>
Phloxine B (18472-87-2)	Fungicida	Xanteno	<i>Daphnia pulex</i>
Procion Red MX-5B (17804-49-8)	Têxtil	Azo	<i>Moina macrocopa</i>
Procion Yellow HE- 4R (n.d.)	Têxtil	Azo	<i>Moina macrocopa</i>
Vat Green 3 (3271-76-9)	Têxtil	Vat	<i>Daphnia similis</i>
			<i>Ceriodaphnia dubia</i>
			<i>Raphidocelis subcapitata</i> *

CE50: Concentração de Efeito para 50% dos organismos; CL50: Concentração Letal para 50% dos organismos; CENO: Concentração de Efeito não Observado; tempo de exposição (h: horas; d: dias; s: semanas); n.d.: não disponível. \**Selenastrum capricornutum* e *Pseudokirchneriella subcapitata* tiveram o nome redefinido para *Raphidocelis subcapitata* (Krienitz et al., 2011).

Fonte CAS: Scifinder

Efeito observado	Resultado (mg L <sup>-1</sup> )	Referência
Ovos coagulados	CE50(24h) = 0,57 CE50(48h) = 0,54	Liu et al., 2007
Melanócitos	CE50(24h) = 0,66	
Movimento não espontâneo	CE50(24h) = 0,38	
Mortalidade	CL50(48h) = 4,38 CL50(96 h) = 4,04	
Imobilidade	CE50(48 h) = 36	Luna et al., 2014
Inibição da reprodução	CI50(7 d) = 25	
Inibição do crescimento	CI50 (72h) = 29	
Inibição do crescimento	CE50(96h) = 7,8	Novotný et al., 2006
Mortalidade	CL50(48h) = 18,2	Vinitnantharat et al., 2008
Inibição do crescimento	CE50(96h) = 95,5	
Inibição do crescimento	CE50(96h) = 81,1	Novotný et al., 2006
Imobilidade	CE50(48h) = 46,84	Verma, 2008
Imobilidade	CE50(48h) = 55,32	Verma, 2008
Imobilidade	CL50(48h) = 0,423	Walthall and Stark, 1999
Mortalidade	CL50(96h) = 59	Wong et al., 2007
Mortalidade	CL50(96h) = 9,5	Wong et al., 2007
Imobilidade	CE50(48 h) = 6,9	Luna et al., 2014
Inibição da reprodução	CI50(7 d) = 0,5	
Inibição do crescimento	CI50(72h) = 5,6	

Quanto à toxicidade, alguns corantes apresentam maior toxicidade que os outros e, de acordo com o Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos (GHS) (United Nations, 2013), 50% dos corantes testados podem ser classificados como muito tóxicos ou tóxicos. Também pode se observar que os organismos mais utilizados nos testes foram os microcrustáceos da classe Cladocera e as algas verdes, que tiveram sua nomenclatura alterada recentemente, sendo que *Selenastrum capricornutum*, *Pseudokirchneriella subcapitata* e *Raphidocelis subcapitata* representam a mesma espécie (Krienitz et al., 2011).

Além de informações sobre a toxicidade de corantes, também foram encontrados na literatura, estudos que avaliaram a toxicidade dos produtos gerados após algum tipo de tratamento. Em geral, os tratamentos de efluentes contendo corantes visam remover a cor, entretanto, deve-se considerar que durante esse processo subprodutos mais tóxicos que os corantes originais podem ser gerados. Luna et al. (2014) avaliaram a toxicidade de corantes têxteis e alimentícios para organismos aquáticos, antes e após o tratamento oxidativo avançado foto-Fenton, tratamento este, capaz de promover a degradação dos corantes e a remoção da cor. Neste estudo, pode-se observar que após o tratamento do corante têxtil Vat Green 3, os produtos formados, foram mais tóxicos que o próprio corante. Outro estudo visando o tratamento do Reactive Red 198 investigou a toxicidade antes e após a sua biodegradação com uma espécie de fungo. O tratamento foi eficiente para a remoção da cor, porém os produtos gerados foram mais tóxicos que o corante inicial (Bergsten-Torralla et al., 2009).

Tratamentos convencionais, do tipo, lodos ativados e cloração de efluentes contendo corantes podem remover a cor, porém, também podem gerar produtos de degradação mais tóxicos, tais como os fenilbenzotriazóis, conhecidos como PBTA, reconhecidamente mutagênicos (Kummrow; Umbuzeiro, 2008). Para o corante comercial Disperse Red 1, em um estudo que avaliou a toxicidade após a cloração, foi observado que houve aumento na toxicidade para *Hydra attenuata* e na mutagenicidade avaliada no teste Salmonella/microsossoma (Vacchi et al., 2013). Franciscon et al. (2015) reportaram que os tratamentos

anaeróbio-aeróbio do corante Disperse Red 1 foram eficientes na remoção da cor e reduziu a toxicidade em 12,5 e 1,6 vezes para *Daphnia similis* e *Hydra attenuata*, respectivamente.

Contudo, embora existam na literatura estudos de ocorrência e ecotoxicidade de corantes, ainda faltam muitos dados desses compostos para conhecermos os riscos que eles apresentam à biota aquática. Desta forma esta é uma área que ainda precisa ser desenvolvida a fim de se obter dados suficientes para a realização de processos de avaliação de risco, ou seja, para se derivar valores de PNECs confiáveis e relevantes que possam ser utilizados para comparar com dados de ocorrência ambiental.

## 7.2. Testes de toxicidade com organismos de ambientes marinhos

Não há relatos da ocorrência de corantes em ambientes marinhos, porém, os mesmos já foram encontrados em águas doces (conforme visto anteriormente) e é provável que essas substâncias também estejam presentes em outros ecossistemas, como estuários, mares e oceanos. Para se conhecer os efeitos adversos dos agentes químicos em diferentes ambientes é desejável que se teste e avalie a toxicidade para os organismos representantes de cada ecossistema que se pretende proteger. Dados da toxicidade de corantes são predominantemente encontrados na literatura com organismos de água doce (item 7.1) e são escassos os dados com organismos marinhos e estuarinos.

Os dados encontrados na literatura científica sobre a toxicidade de corantes com organismos marinhos foram compilados na Tabela 7.2. Observa-se a predominância de testes com o microcrustáceo *Artemia salina* e a bactéria *Vibrio fischeri*, que teve seu nome redefinido para *Aliivibrio fischeri* (Urbanczyk et al., 2007). Essa bactéria é a mais utilizada devido a sua rápida resposta, facilidade de uso e relativo baixo custo (Kaiser, 1998), porém, a utilização de organismos de todos os níveis tróficos é desejável. *Artemia salina* também é um organismo de fácil manipulação em laboratório, devido a sua permanência em cistos, e seu baixo custo. Porém, esse organismo também é conhecido pela sua baixa

Tabela 7.2 – Dados de ecotoxicidade de corantes disponíveis na literatura

Corante (CAS)	Uso	Classe química	Organismo
Ambifix Black BFGR (408502-72-7)	Têxtil	Azo	<i>Vibrio fischeri</i> *
Ambifix Navy HER (77907-32-5)	Têxtil	Azo	<i>Vibrio fischeri</i> *
Ambifix yellow VRNL (408504-19-8)	Têxtil	Azo	<i>Vibrio fischeri</i> *
Acid Orange 7 (633-96-5)	Têxtil/Papel	Azo	<i>Vibrio fischeri</i> *
Food Yellow 3 (2783-94-0)	Alimento	Azo	<i>Vibrio fischeri</i> *
Reactive Black 5 (17095-24-8)	Têxtil	Azo	<i>Vibrio fischeri</i> *
Cibacron Red FN-R (173995-81-8)	Têxtil	Azo	<i>Vibrio fischeri</i> *
Congo Red (Direct Red 28) (573-58-0)	Têxtil	Azo	<i>Vibrio fischeri</i> *
Disperse Blue 3 (2475-46-9)	Têxtil	Antraquinona	<i>Vibrio fischeri</i> *
Disperse Orange 1 (2581-69-3)	Têxtil	Azo	<i>Vibrio fischeri</i> *
Disperse Red 1 (2872-52-8)	Têxtil	Azo	<i>Nitokra sp</i>
			<i>Parhyale hawaiensis</i>
Disperse Red 13 (3180-81-2)	Têxtil	Azo	<i>Nitokra sp</i>
			<i>Parhyale hawaiensis</i>
Procion Blue HERD (71872-76-9)	Têxtil	Azo	<i>Vibrio fischeri</i> *
Procion Crimson H-EXL (186554-26-7)	Têxtil	Azo	<i>Vibrio fischeri</i> *
Procion Deep Red HEXL (n.d.)	Têxtil	Azo	<i>Vibrio fischeri</i> *
Procion Navy HEXL (n.d.)	Têxtil	Azo	<i>Vibrio fischeri</i> *
Procion Navy H-EXL (186554-27-8)	Têxtil	Azo	<i>Vibrio fischeri</i> *
Procion Red HE3B (61951-82-4)	Têxtil	Azo	<i>Vibrio fischeri</i> *
Procion Red H-E3G (n.d.)	Têxtil	Azo	<i>Vibrio fischeri</i> *
Procion Yellow H-E4R (61951-85-7)	Têxtil	Azo	<i>Vibrio fischeri</i> *
Procion Yellow HEXL (n.d.)	Têxtil	Azo	<i>Vibrio fischeri</i> *
Procion Yellow H-EXL (140876-13-7)	Têxtil	Azo	<i>Vibrio fischeri</i> *
Reactive Blue 19 (2580-78-1)	Têxtil	Antraquinona	<i>Vibrio fischeri</i> *
			<i>Artemia salina</i>
Reactive Orange 16 (20262-58-2)	Têxtil	Azo	<i>Vibrio fischeri</i> *
Reactive Red 120 (61951-82-4)	Têxtil	Azo	<i>Vibrio fischeri</i> *
			<i>Artemia salina</i>
Remazol Brilliant Blue R (Reactive Blue 19) (2580-78-1)	Têxtil	Antraquinona	<i>Vibrio fischeri</i> *
Remazol Turquoise Blue (2580-78-1)	Têxtil	Reativo	<i>Vibrio fischeri</i> *
Remozal Black B (17095-24-8)	Têxtil	Azo	<i>Vibrio fischeri</i> *

CE50: Concentração de Efeito para 50% dos organismos; CL50: Concentração Letal para 50% dos organismos; CE20: Concentração de Efeito para 20% dos organismos; CEO: Concentração de efeito observado; tempo de exposição (h: horas; min: minutos); n.d.: não disponível. \**Vibrio fischeri*, teve seu nome redefinido para *Aliivibrio fischeri* (Urbanczyk et al., 2007).

Fonte CAS: Scifinder

## científica para organismos de água salgada

Efeito observado	Resultado (mg L <sup>-1</sup> )	Referência
Inibição da luminescência	CE20(15min) = 170	Wang et al., 2002
Inibição da luminescência	CE20(15min) = 200	Wang et al., 2002
Inibição da luminescência	CE20(15min) = 5	Wang et al., 2002
Inibição da luminescência	CE50(5min) = 15,7	Gottlieb et al., 2003
Inibição da luminescência	CE50(5min) = 22,1	Gottlieb et al., 2003
Inibição da luminescência	CE50(5min) = 27,5	Gottlieb et al., 2003
Inibição da luminescência	CE50(30min) = >80	García-Montaño et al., 2008
Inibição da luminescência	CE50(30min) = 1623	Novotný et al., 2006
Inibição da luminescência	CE50(30min) = 488	Novotný et al., 2006
Inibição da luminescência	CE50(15min) = >8,19	Ferraz et al., 2011
Imobilidade	CE50(96h) = 0,3 a 2,1	Artal, 2013
Sucesso de eclosão	CEO(96h) = 1	Artal, 2013
Mortalidade	CL50(96h) = 3,08 a 37,40	Santos, 2013
Imobilidade	CE50(96h) = 1,5	Artal, 2013
Sucesso de eclosão	CEO(96h) = 2	Artal, 2013
Mortalidade	CL50(96h) = 1,94	Santos, 2013
Inibição da luminescência	CE20(15min) = >610	Wang et al., 2002
Inibição da luminescência	CE50(5min) = 34,7	Gottlieb et al., 2003
Inibição da luminescência	CE20(15min) = >51	Wang et al., 2002
Inibição da luminescência	CE20(15min) = 140	Wang et al., 2002
Inibição da luminescência	CE50(5min) = 18,9	Gottlieb et al., 2003
Inibição da luminescência	CE20(15min) = >46	Wang et al., 2002
Inibição da luminescência	CE20(15min) = >46	Wang et al., 2002
Inibição da luminescência	CE20(15min) = 280	Wang et al., 2002
Inibição da luminescência	CE20(15min) = 220	Wang et al., 2002
Inibição da luminescência	CE50(5min) = 71	Gottlieb et al., 2003
Inibição da luminescência	CE50(15min) = 751,1	Leme et al., 2015
Mortalidade	CL50(48h) = 248,07	Leme et al., 2015
Inibição da luminescência	CE50(30min) = 1375	Novotný et al., 2006
Inibição da luminescência	CE50(15min) = 120,27	Leme et al., 2015
Mortalidade	CL50(48h) = 81,89	Leme et al., 2015
Inibição da luminescência	CE50(30min) = 94	Novotný et al., 2006
Inibição da luminescência	CE20(15min) = 62000	Osugi et al., 2006
Inibição da luminescência	CE20(15min) = >125	Wang et al., 2002



sensibilidade a uma variedade de toxicantes (Kalciková; Zagorc-Koncan; Gotvajn, 2012). O uso de organismos de outros grupos taxonômicos na avaliação de corantes só foi reportado por Artal (2013) e Santos (2013), que utilizaram um copépodo e um anfípoda, respectivamente.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 7.2, os corantes, que são na sua maioria têxteis, foram no geral pouco tóxicos para os organismos do ambiente marinho. Os corantes Disperse Red 1 e Disperse Red 13 mostraram-se os mais tóxicos para os organismos testados causando efeitos em concentrações ao redor de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  (Artal, 2013; Santos, 2013).

Na literatura científica também foram encontrados estudos que avaliaram a toxicidade de corantes antes e após os tratamentos químicos e/ou biológicos. Os produtos de degradação do Reactive Black 5 apresentaram maior toxicidade que o corante original após degradação bacteriana em condições anaeróbias e química. Porém, em condições aeróbias o tratamento reduziu a toxicidade para *Vibrio fischeri* (Gottlieb et al., 2003). García-Montaña et al. (2008) também reportaram que a completa descoloração do corante reativo Cibracon Red FN-R ocorreu após digestão anaeróbia, mas que para a efetiva eliminação dos subprodutos e sua toxicidade foi necessária a utilização de tratamento químico.

O ambiente marinho oferece desafios adicionais aos pesquisadores que usualmente trabalham com organismos de água doce, pois a alta concentração de sais pode causar alterações no comportamento dos agentes químicos em solução e as mesmas devem ser levadas em conta quando os testes de toxicidade são realizados (Borrirukwisitsak; Keenan; Gauchotte-Lindsay, 2012). Artal (2013) e Santos (2013) relataram a precipitação de corantes do tipo dispersos, que são pouco solúveis em água, durante os testes de toxicidade com organismos marinhos, levando à baixa repetibilidade dos resultados obtidos.

A precipitação dos corantes em solução salina pode ser explicada por um fenômeno chamado “salting-out”, que se baseia no princípio de que um soluto pode ser precipitado da solução a partir da adição de outra substância solúvel em água que pode eficazmente reduzir a solubilidade do soluto inicial (Cho et al., 2009; Han; Jung, 2009). Santos (2013) observou que nos testes com o anfípoda marinho *Parhyale*

*hawaiiensis* e com o corante Disperse Red 1 alguns dos precipitados do corante ficavam aderidos à carapaça e outras partes externas dos organismos, prejudicando a locomoção dos mesmos. Essa afinidade do corante com as partes externas do organismo pode ser exemplificada no estudo realizado por Lucena et al., (2013) que estudaram a remoção de corantes têxteis através de membranas de quitosana, substância essa encontrada nas carapaças de crustáceos.

Estudos sobre a toxicidade de corantes com organismos do ambiente marinho são necessários, mas os testes devem ser conduzidos com atenção quanto ao comportamento físico-químico dos corantes durante a etapa de exposição para adequada interpretação dos resultados.

## 7.4. Biotransformação de corantes em organismos aquáticos

Inicialmente para que uma substância química cause efeitos adversos ela deverá ser absorvida pelos organismos. Organismos em geral, incluindo os aquáticos, quando expostos a xenobióticos, utilizam seus sistemas enzimáticos para biotransformar esses compostos facilitando sua excreção (Nogueira et al., 2010). Em geral, a exposição dos organismos a esses compostos ativam diferentes respostas no organismo e entre elas podem citar as reações de biotransformação que ocorrem em duas etapas, chamadas de fase I e II.

Nas reações de fase I, várias enzimas estão envolvidas, dentre elas podemos citar as mono-oxigenases, um grupo de enzimas composto pelas diferentes isoformas do citocromo P450, e que são responsáveis pela metabolização de compostos xenobióticos mais hidrofóbicos. Nessa fase, um grupo funcional (-OH, -NH<sub>2</sub>, -SH, ou -COOH) é introduzido ou exposto no xenobióticos através de reações de hidrólise, redução e oxidação (Klaassen; Casarett; Doull, 2013). Nas reações de fase II, o xenobiótico, usualmente após passar pela fase I é conjugado por enzimas, como por exemplo, a glutathiona-S-transferase (GST) entre muitas outras.

As enzimas do sistema CYP e GST estão presentes em organismos aquáticos de diferentes níveis tróficos estando associadas à biotransfor-

mação de alguns agentes tóxicos como, por exemplo, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e inseticidas (Ikenaka et al., 2006; Rao, 2006; Damásio et al., 2007; Lüchmann et al., 2014).

Poucos são os estudos que avaliaram a biotransformação de corantes em organismos aquáticos. GÜngördü et al. (2013) estudaram esses processos em girinos da espécie *Xenopus laevis* expostos a seis corantes, Astrazon Red FBL, Astrazon Blue FGRL, Remazol Red RR, Remazol Turquoise Blue G-A, Cibacron Red FN-3G, e Cibacron Blue FN-R. Yu et al. (2015) estudaram os possíveis mecanismos de biotransformação do corante Disperse Red 1 no microcrustáceo *Daphnia similis*, os autores sugerem que o corante é metabolizado inicialmente pelas enzimas do sistema CYP (reação de fase I) e posteriormente é conjugado pela GST (reação de fase II).

O número de trabalhos que foram encontrados na literatura que estudaram a biotransformação de corantes em organismos aquáticos é muito limitado indicando a necessidade de mais estudos para compreender melhor os mecanismos envolvidos na biotransformação desses compostos.

## 7.5. Considerações finais

Vários são os aspectos que devem ser considerados antes de se iniciar testes de toxicidade com organismos aquáticos com corantes. As características físico-químicas, comportamento em solução aquosa, pureza dos compostos e possível interferência de impurezas (resíduos de síntese) devem ser estudados. Além disso, os corantes podem ser transformados em compostos mais tóxicos e/ou mutagênicos que o seu produto original quando submetidos a tratamentos químicos e/ou biológicos. A maioria dos dados encontrados na literatura sobre toxicidade utilizou corantes têxteis e organismos de água doce nas avaliações, indicando a necessidade de mais estudos com diferentes tipos de corantes e organismos de outras matrizes, assim como, estudos sobre a biotransformação de corantes nesses organismos. Portanto, prover dados de toxicidade é necessário para derivar critérios confiáveis e relevantes para avaliação do risco de corantes quando se deseja preservar a vida aquática.

# 8

## EXPOSIÇÃO A CORANTES: O PERIGO TOXICOGENÉTICO POR TRÁS DAS CORES

*Fábio Henrique Fernandes*  
*Daisy Maria Fávero Salvadori*

### 8.1 Introdução

Substâncias com propriedades coloríferas são amplamente utilizadas pelas indústrias para tornar alimentos, bebidas e roupas mais atraentes. Conseqüentemente, a exposição diária a esses compostos atinge tanto os seres humanos como outras diversas espécies animais. Atualmente, a literatura científica chama a atenção para os possíveis efeitos tóxicos de corantes, incluindo aqueles autorizados por agências reguladoras. Este problema se agrava, uma vez que ainda não é claro o mecanismo de ação desses compostos, e sob quais condições apresentam efeito nocivo à saúde (Carocho et al., 2014). Assim sendo, os estudos *in vivo*, quer em populações ocupacionalmente expostas ou em modelos animais, podem fornecer informações mais precisas sobre os efeitos da exposição aos corantes, pois possibilitam avaliar vias metabólicas, a biodisponibilidade, os processos de excreção, entre outros fatores que podem interferir diretamente na atividade desses compostos. Neste capítulo será dada especial ênfase para o potencial toxicogenético (efeito tóxico sobre o DNA e cromossomos) dos corantes alimentares, sintéticos e naturais, têxteis e aqueles utilizados na indústria cosmética.

## 8.2 Corantes alimentares

Os corantes alimentares são aditivos adicionados a fim de compensar perdas de cor após a exposição à luz, ar, umidade e variações de temperatura; para aprimorar as cores que ocorrem naturalmente; e para adicionar cor a alimentos que de outra forma seriam incolores ou com colorido diferente. Além de corantes naturais de origem vegetal, compostos sintéticos têm sido também muito utilizados pela indústria alimentícia, levando agências como a *European Food Safety Authority* (EFSA) a reavaliarem os valores de ingestão diária aceitável (IDA), na tentativa de prevenir problemas relacionados a uma possível toxicidade. Por outro lado, várias agências e comissões mundiais que regulam o uso de aditivos alimentares (por exemplo, International Conference on Harmonization, Organization for Economic Co-operation and Development e European Food Safety Authority) indicam, ao invés de um, a realização de uma bateria de testes para se definir a atividade toxicogenética do composto. Isto ocorre porque há evidências que nenhum teste isolado pode dar prova completa da segurança do aditivo. Por conseguinte, testes mínimos são recomendados a fim de garantir a ausência de efeitos tóxicos desses produtos.

Dentre as principais classes de corantes alimentares sintéticos estão os (i) azo corantes, (ii) os xantenos e os (iii) trifenilmetanos. No início dos anos 2000, Sasaki et al. (2002), utilizando o teste do cometa, relataram o efeito genotóxico dos corantes azo, *allura red* (E129), *amaranth* (E123), *tartrazine* (E102) e *new cocchine* (E124), em baixas e altas doses (10 e 100 mg/kg), em órgãos do sistema gastrointestinal de camundongos. Parte desses resultados foi confirmada por estudo similar utilizando o *amaranth*. Contudo, foi observada diferença de toxicidade entre camundongos e ratos (Shimada et al., 2010) Por outro lado, estudos realizados mais recentemente, não detectaram efeito mutagênico para o *allura red* (administrado via intraperitoneal) (Abramsson-Zetterberg; Ilbäck, 2013) e para o *amaranth* e o *tartrazine* administrados por via oral (sonda gástrica) (Poul et al., 2009), em células do estômago e do sangue periférico de camundongos (teste do micronúcleo). Uma possível explicação para essa diferença poderia

estar no tipo de danos genéticos detectados pelos dois testes: enquanto o teste do cometa (*single cell gel assay*) mensura danos primários e podem ser ainda reparados na molécula de DNA (quebras de fita simples e dupla, sítios álcali-lábeis, entre outros), os o teste do micronúcleo avalia alterações cromossômicas não reparáveis, resultantes de eventos clastogênicos (que causam quebra cromossômica) e aneugênicos (que causam alterações na segregação dos cromossomos durante a mitose). Para melhor esclarecer, enquanto o teste do cometa detecta potencial genotóxico, o do micronúcleo o potencial mutagênico do composto-teste. Desta forma, conclui-se que os corantes citados apresentam efeito genotóxico (têm capacidade de danificar a molécula de DNA), mas não mutagênico (i.e, tais danos podem ser reparados antes de se fixarem no nível cromossômico). De acordo com Thomas e Adegoke (2015), em artigo de revisão, não há dados na literatura que evidenciem o efeito carcinogênico dos corantes *allura red*, *amaranth* e *tartrazine*.

A ausência de potencial genotóxico (Sasaki et al., 2002) e mutagênico (Poul et al., 2009) havia sido descrita para o corante *Sunset yellow FCF* (E110). No entanto, em 2012, foi demonstrado que esse composto induziu o aumento de trocas entre cromátides irmãs em células somáticas (medula óssea) e germinativas (espermatozóitos) de camundongos, 24h após tratamento oral único (0,325, 0,65 ou 1,3 mg/kg p.c.) e após doses repetidas de 0,325 mg/kg (por 1, 2 e 3 semanas) (Sayed et al., 2012). É importante destacar, contudo, que o teste de trocas entre cromátides irmãs não está entre os ensaios recomendados pelas agências regulatórias, uma vez que o significado biológico dessas alterações não está completamente elucidado. Outro corante alimentar amarelo, o *quinoline yellow* (E104), embora tenha apresentado efeitos citotóxicos em ratos (aumento dos níveis renais de substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico, redução da atividade enzimática de superóxido dismutase e alterações histológicas nos rins), na concentração de 2,5 mg/kg p.c. (IDA 0 – 4 mg/kg p.c.) e após tratamento de três semanas (Fouad; Alobaid; Al-Jafary, 2013), não há relatos sobre o potencial mutagênico *in vivo*. Somente foi descrito aumento de danos no DNA (teste do cometa) e de micronúcleos *in vitro* (Macioszek; Kononowicz, 2004). Não há, também, evidências de carcinogenicidade (EFSA, 2009).

A literatura mostra que corantes da classe xanteno, como o *phloxine*, o *rose bengal* e o *erythrosine* (E127), foram capazes de induzir danos no DNA em células do estômago glandular, cólon e bexiga de camundongos, quando analisados 3 h após o tratamento (10 ou 100 mg/kg). No entanto, essas alterações não persistiram nos animais avaliados 24h após a exposição aos compostos, sugerindo que os danos no DNA podem ter sido reparados pelo eficiente sistema de defesa celular (Sasaki et al., 2002). De fato, o *erythrosine* administrado por via intraperitoneal não induziu aumento de micronúcleo e aberração cromossômica em células de medula óssea e sangue periférico de camundongos, nas concentrações de 50, 100 e 200 mg/kg p.c. (Zijno et al., 1994). Estes achados sugerem, portanto, a ausência de perigo toxicogenético do *erythrosine*. É importante salientar que, após revisar diversos estudos sobre esse composto, a European Food Safety Authority (EFSA, 2011) manteve o valor da IDA em 0,1 mg/kg p.c.

Outros importantes corantes sintético alimentares, da classe dos trifenilmetanos, o *fast green FCF* (E143), o *brilliant blue FCF* (E113) e o *indigocarmine* (E132), não apresentaram efeito genotóxico (teste do cometa) em células de estômago, cólon, fígado, rim, bexiga, pulmão e medula óssea de camundongos avaliados 3 e 24 h após tratamento por via oral (Sasaki et al., 2002). Adicionalmente, a *European Food Safety Authority* (EFSA, 2010; 2014) em revisões recentes, relatou que não há perigo carcinogênico para os corantes *brilliant blue FCF* e *indigocarmine*.

Atualmente, grande esforço tem sido feito no sentido de substituir os corantes sintéticos pelos naturais (Carocho et al., 2014), especialmente no Brasil, onde é enorme a diversidade vegetal. Entre os compostos mais promissores estão as antocianinas, que pertencem à classe dos flavonoides, e que vêm recebendo crescente atenção. No entanto, sabe-se, hoje, que o fato do composto ter origem vegetal não garante que seja inócuo para a saúde. Realmente, dados na literatura mostram que, de acordo com a estrutura e grau de pureza, as antocianinas podem apresentar tanto efeito genotóxico como quimioprotetor. Azevedo et al., (2003) mostraram que uma antocianina adquirida comercialmente induziu aumento de danos primários no DNA de células do sangue

periférico de camundongos tratados com o composto na dose de 50 mg/kg p.c. Por outro lado, a *delphinidin*, uma antocianina encontrada na berinjela (*Solanum melano-gen*), apresentou atividade antimutagênica sobre os efeitos da ciclofosfamida (composto antineoplásico com reconhecida atividade mutagênica), após exposição oral *in vivo* (Azevedo et al., 2007). Outro exemplo de diferença no mecanismo de ação, desta feita apenas com relação ao potencial quimioprotetor, foi relatado para a *bixin*, carotenoide encontrando no urucum (*Bixa orellana* L.). Este corante apresentou atividade protetora apenas sobre determinada droga e conforme o tecido analisado. Assim, foi evidenciado que a *bixin* protegeu células do cólon de ratos tratados com a 1,2 dimetilhidrazina (reconhecido carcinógeno para o cólon) (Agner et al., 2005), mas não de fígado, dos danos induzidos pela N-dietilnitrosamine (reconhecido hepatocancerígeno) (Agner et al., 2004). Por outro lado, foi relatado que o extrato de beterraba (*Beta vulgaris*) contendo 0,0025% de *betanin* (E162) foi capaz de reduzir a ação do hepatocancerígeno (Kapadia et al., 2003).

Ainda que existam controvérsias sobre os efeitos dos corantes naturais, os principais obstáculos para o uso desses compostos são a instabilidade da estrutura (pH, temperatura, oxidação), a disponibilidade, custo elevado e a carência de investigações sobre efeitos toxicogenéticos (Carocho et al., 2014).

### 8.3 Corantes têxteis

A utilização de corantes na indústria têxtil tem aumentado devido às exigências dos consumidores pela diversidade de cores, resistência à exposição a luz, lavagem e a transpiração (Guaratini; Zanoni, 2000). No entanto, no processo industrial de coloração, resíduos dos corantes são frequentemente descartados em rios e, mesmo após o tratamento de água, o potencial toxicológico desses compostos não é completamente eliminado (Oliveira et al., 2010). Pelo contrário, dados na literatura mostram que os produtos clorados gerados pelo tratamento convencional da água podem ser mais tóxicos do que os corantes co-



merciais (Vacchi et al., 2013). Portanto, a população humana e outros organismos vivos podem ser expostos aos corantes têxteis, inclusive pela água de beber.

Estudos sobre o potencial carcinogênico de águas fluviais sob a influência de atividades têxteis têm demonstrado que compostos descartados são capazes de induzir lesões pré-neoplásicas em cólon (Alves de Lima et al., 2007), alterações hematológicas (Sharma et al., 2007) e aberrações cromossômicas (Ben Mansour et al., 2012) em roedores. No entanto, avaliações em mamíferos, de corantes isolados, são raras. Em 2010, a Agência Internacional de Pesquisa do Câncer (Iarc, 2010) relatou que vários compostos corantes apresentam potencial cancerígeno, dentre os quais a auramina e o dicloridrato de benzidina, que induziram hepatomas em camundongos, e papilomas e carcinoma de bexiga e adeno-carcinoma de cólon em ratos. Recentemente, Oliveira et al., (2015) relataram que os corantes *direct black 38*, *reactive blue 15*, *reactive orange 16* e *vat green 3* induziram malformações durante o desenvolvimento embrionário e larval em *zebrafish* (*Danio rerio*). Efeitos genotóxicos (teste do cometa) foram também observados em peixes *Cyprinus Carpio* expostos ao corante *acid red* (Deepa et al., 2011).

Maior escassez de dados sobre a atividade toxicogenética dos corantes, ocorre com relação a células da linhagem germinativa. Até o momento, foram relatados apenas os efeitos deletérios dos corantes vermelhos, *congo red* e *disperse red 1* (Gray; Ostby, 1993; Fernandes; Bustos-Obregon; Salvadori, 2015), e da água de efluentes sob a influência de atividades têxteis (Suryavathi et al., 2005), em roedores.

## 8.4 Corantes cosméticos

A *ortho-toluidine* é uma substância utilizada para a síntese de vários compostos, incluindo mais de 90 tipos de corantes (corantes das classes azo, triarilmetano, sulfurosos e compostos índigos), dentre os quais produtos capilares. Classificada como carcinógena para o homem (Iarc, 2012), a *toluidine* tem sido detectada em amostras de sangue de cabeleireiros, em ambas as formas estereoquímicas: orto e meta. Além

disso, sua concentração variou de acordo com a frequência das atividades profissionais (Johansson et al., 2015). O potencial toxicogenético da *o-toluidine* foi avaliado em camundongos (estômago, fígado, bexiga, pulmão e cérebro) e em ratos (estômago, cólon, rim e bexiga urinária), tendo sido confirmado o efeito genotóxico da substância (Sekiashi et al., 2002). Como até então os resultados sobre o potencial carcinogênico de produtos capilares haviam sido obtidos por delineamentos experimentais que utilizaram administração por via oral, em 2004, Nohynek et al. chamaram a atenção sobre a importância da avaliação por meio de situações de exposição tópica e ocupacional. No entanto, os dados sobre a possível atividade cancerígena dos corantes capilares continuam quase que restritos a modelos animais, sendo ainda inclusivos os resultados em seres humanos (Saitta et al., 2013). Recentemente, contudo, foi relatada a associação entre a exposição ocupacional à *o-toluidine* e o câncer de bexiga (Carreón et al., 2014).

## 8.5 Considerações finais

A exposição a vários compostos com propriedades corantes ocorre diariamente por meio de diversos produtos, algumas vezes nocivos, podendo dar origem a uma série de doenças, dentre as quais, o câncer. Para definir o real perigo da exposição a um determinado corante, há necessidade da elaboração de estratégias a partir de testes validados por agências reguladoras internacionais, e que permitem a avaliação do efeito do composto sobre inúmeros parâmetros fisiológicos, bioquímicos, genéticos, entre outros. Por outro lado, deve estar sempre acessível ao consumidor a informação sobre a presença e quantidade de corantes nos produtos adquiridos. Finalmente, é importante que estudos continuem a ser realizados para identificar situações de risco ambiental e ocupacional, e para a busca de novos compostos com atividade corante e sem efeito deletério para a saúde humana. Nesse sentido, merece destaque o potencial promissor de substâncias de origem vegetal e de fácil acesso à população.



# PARTE III

## MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DE CORANTES

A água é usada em praticamente todas as atividades humanas, tanto domésticas quanto industriais e é essencial para todas as formas de vidas do nosso planeta e assim merece constante proteção. Embora dados da EPA (US Environmental Protection Agency) e OECD (Organization for Economic Cooperation Development) tenham divulgado que em média grande porcentagem das diferentes classes de corantes têxteis são usualmente descartados nos efluente industriais sem tratamento adequado, poucos são os estudos direcionados para identificar e quantificar esses corantes em águas superficiais.

Diversos são os efeitos causados pela exposição a esses compostos, sendo que muitos deles podem se manifestar mesmo em baixas concentrações, tais como: atividade mutagênica, genotóxica, ecotóxica, alergênicas etc. Assim, métodos analíticos cada vez mais sensíveis são requeridos para monitorar a presença destes compostos em matrizes deste tipo, onde os corantes são sucessivamente diluídos nos corpos de água, que muitas vezes acabam sendo utilizados como águas de captação em estações de tratamento de águas municipais. Este problema é ampliado se considerarmos que estas águas podem ser submetidas a processos de cloração, ozonização, reações com compostos químicos diversos, e outras reações que podem levar à formação de subprodutos danosos ao ambiente e organismos vivos.

A determinação de corantes em águas superficiais e efluentes é complexa, pois a maioria destes compostos não pertence a um único grupo químico, mas envolvem muitos grupos funcionais com grande diferença na solubilidade, volatilidade, ionização etc., e podem carregar em sua composição muitos precursores usados durante processo de síntese. Além do mais, podem estar sujeitos a muitas modificações estruturais após reações endógenas do ambiente aquático e devido à alta diluição nas águas superficiais podem ocorrer em baixas concentrações.

Em virtude dos aspectos relevantes da contaminação de águas provenientes do descarte da indústria têxtil, curtumes, indústria alimentícia e tintura de cabelo, além da contaminação de sedimentos e águas superficiais e de abastecimento, este capítulo apresenta uma compilação das principais técnicas de análise para identificação e quantificação de corantes empregando métodos óticos, eletroanalíticos e as técnicas de separação.

# 9

## DETECÇÃO DE CORANTES POR MÉTODOS ÓTICOS

*Juliana Ferreira de Brito, Mariele Mucio Pedroso,  
Maria Valnice Boldrin Zanoni e Hideko Yamanaka*

### 9.1 Espectrofotometria na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Corantes são substâncias que modificam a percepção da cor ou concedem cor a objetos sem coloração. A primeira classificação dos corantes deve ser feita através das suas características básicas, tais como corante (*dyes*) e pigmento (*pigments*) uma vez que ambos são denominados *colorants* na literatura internacional ou corantes no mercado nacional. Corantes são substâncias orgânicas solúveis e usadas para colorir em meio aquoso. Mesmo gerando um produto insolúvel sobre a fibra será solúvel pelo menos em algum estágio da tintura e se caracterizam por apresentar algum tipo de afinidade com o substrato. Pigmentos são compostos na maioria das vezes inorgânicos e se caracterizam como materiais particulados insolúveis em água sem afinidade pelo substrato, isto é, são dispersos em um determinado material e na maioria das vezes requerem outro agente para fixação ao substrato.

Existem várias técnicas empregadas para a quantificação de corantes. Dentre elas, os métodos espectrofotométricos estão entre os métodos pouco ou nada destrutivos em relação à amostra. As técnicas de espectroscopia de UV-Vis, Infravermelho, Raman, Elisa e Plasma mostram-se então, boas opções para a detecção de corantes.

Em relação a estas técnicas, a considerada mais simples, rápida e de baixo custo é a espectrofotometria de UV-Vis (Rocha; Teixeira, 2004). Esta permite investigar a transferência de elétrons que ocorre entre orbitais ou bandas de átomos, íons e moléculas (Hunger; Weitkamp, 2001). Quando uma radiação contínua passa por uma amostra, uma parte da radiação pode ser absorvida. Se isto ocorre, a radiação residual gera o chamado espectro de absorção que pode variar de 190 a 800 nm (Pavia et al., 2009). Esta técnica é comumente empregada para monitoramento da concentração de corantes em estudos de remediação. Como exemplo podemos citar trabalhos de Brito et al. (2012) e Grafia et al. (2014) que analisaram o decaimento de bandas específicas do corante de azul de metileno após sua adsorção em diferentes materiais, relacionando estas bandas a suas concentrações por meio da técnica de UV-Vis.

Nos trabalhos de Bessegato et al. (2015) e Santos et al. (2014) o decaimento da concentração de corantes ácidos (amarelo 1 ácido) e corantes alimentícios (tartrazina), respectivamente, após tratamento via fotoeletrocatalise também foi monitorada por meio da técnica de espectroscopia de UV-Vis acompanhando a diminuição da banda de absorção característica de cada um deles.

Os pesquisadores Stepánková, Wiener e Rusinová (2011) estudaram a descoloração de corantes têxteis por espectrofotometria de UV-Vis. Os corantes vat (verde 1, amarelo 2 e vermelho 13) foram expostos à luz infravermelha e a diminuição da banda característica de cada corante foi acompanhada de acordo com o tempo de exposição, caracterizando uma diminuição na concentração dos mesmos. Além destes, diversos outros trabalhos empregam a detecção de corantes usando espectroscopia de UV-Vis com o mesmo intuito de averiguar a variação da concentração dos mesmos.

Em contrapartida, Uliana, Garbellini e Yamanaka (2012) utilizaram a espectroscopia de UV-Vis no intuito de avaliar a solubilidade do corante disperso red 1 (DR1) em soluções aquosas, usando diferentes solventes e dispersantes. Os autores quantificaram o corante em amostras de águas, analisando também sua interação com o ds-DNA de timo de vitelo. Neste estudo os limites de detecção e quantificação obtidos foram de  $2,47 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> e  $8,22 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Apesar de ser uma técnica simples, rápida e de baixo custo quando comparada as técnicas mais avançadas, um dos pontos fracos da espectrofotometria de UV-Vis é a falta de sensibilidade a baixas concentrações. De acordo com Ashaduzzaman e Kunitake (2013), não é possível realizar a detecção de corante em concentrações menores que  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  usando a técnica. Outra desvantagem da espectroscopia de UV-Vis é a impossibilidade de se afirmar a estrutura do corante apenas observando o espectro obtido (Março et al., 2008).

Para mistura de corantes, a literatura tem registrado tratamentos matemáticos e gráficos tais que a análise simultânea seja possível. Berzas et al. (1999) propuseram metodologias para mistura de tatrazina, patente blue V e índigo carmim em produtos alimentícios; Dinç et al. (2002) investigaram a mistura amarelo crepúsculo, tartrazina e vermelho allura em bebida.

## 9.2 Espectroscopia de infravermelho

Uma opção que pode ser usada no intuito de se obter a estrutura do corante é a espectroscopia de infravermelho. Esta técnica é baseada na interação da radiação eletromagnética com moléculas que possuem momento de dipolo permanente ou induzido e a excitação de diferentes estados vibracionais (Hunger; Weitkamp, 2001). A frequência dessas vibrações gera o espectro de infravermelho que pode variar de 4000 a  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Como cada ligação possui uma frequência de vibração natural diferente, e já que, a mesma ligação, em dois compostos diferentes, está em ambientes ligeiramente diferentes, então, duas moléculas com estrutura diferentes não apresentam o mesmo espectro de infravermelho (Pavia et al., 2009). Sendo assim, é possível realizar a detecção e determinação estrutural de um corante por espectroscopia de infravermelho.

O trabalho de Lee e colaboradores (2013) demonstra a aplicação da espectroscopia de infravermelho para detecção de corantes. Os autores analisaram tecidos arqueológicos a fim de identificar quais eram os corantes usados por nossos ancestrais para o tingimento de roupas.



Empregando a técnica foi possível identificar os corantes índigo e berberina em diferentes amostras arqueológicas.

Kuckova et al. (2012) analisaram pequenas concentrações de corantes de coloração azul no intuito de distinguir os corantes índigo, azul da Prússia e o ftalocianina de cobre. Segundo os autores, a identificação desses corantes em obras de arte pode ajudar a concluir o ano em que essas obras foram criadas e por consequência, afirmar a sua autenticidade.

A espectroscopia de infravermelho não é utilizada apenas para determinação do tipo de corante existente em amostras. No caso do trabalho de Horiuchi e col. (2003), a técnica foi utilizada para determinar o processo pelo qual ocorre a fotodegradação do corante de carbocianina, analisando para isto as mudanças nas bandas do espectro de infravermelho do corante; os pesquisadores puderam constatar a formação de uma banda relativa a oxigênio molecular na interface do corante e do suporte de policarbonato, sendo este considerado responsável pela sua oxidação.

### 9.3. Espectroscopia Raman e Sers

Muitas vezes é necessário empregar mais de uma técnica para obter resultados mais precisos e confiáveis sobre determinado assunto. Com a detecção de corantes não é diferente. Visto que, na maioria das vezes, os corantes são moléculas complexas, é comum encontrar trabalhos que unam a espectroscopia de infravermelho e a espectroscopia Raman para a determinação dos mesmos.

A espectroscopia Raman trata-se de uma técnica que usa uma fonte monocromática de luz a qual, ao atingir um objeto, é espalhada por ele, gerando luz de energia diferente da incidente. Neste caso o espalhamento obtido é chamado de espalhamento inelástico, com o qual é possível obter informações importantes sobre a composição química do objeto (Faria; Santos; Gonçalves, 1997). Uma vantagem do Raman é que além de não ser uma técnica destrutiva, possui linhas de radiação excitante no vermelho e infravermelho próximo, e pode ser

empregado em amostras aquosas (Stammreich, 1956). Um exemplo de trabalho que uniu as duas técnicas é o de Castro et al. (2013). Os autores realizaram análises de espectroscopia de infravermelho e de Raman no intuito de identificar corantes vermelhos e seus componentes em amostras de importantes manuscritos portugueses da era medieval. Segundo os autores, com as técnicas de espectroscopia Raman e infravermelho além de ter sido possível obter a impressão digital dos corantes, foi possível também identificar aglutinantes e outros agentes presentes nas amostras.

A espectroscopia Raman ainda pode lançar mão de recursos especiais, como o Sers (Surface Enhanced Raman Spectroscopy, Espectroscopia Raman intensificada pelo efeito de superfície) que aumenta a sensibilidade da técnica (Nie; Emory, 1997). Este aumento de sensibilidade traz à técnica a possibilidade de detectar assinaturas vibracionais dos analitos que podem ser associadas com informações químicas e estruturais (Kneipp et al., 1997).

O trabalho de Kurouski e Duyne (2015) mostra a diferença do emprego da técnica Raman e do Sers na detecção de corantes de cabelo. Os autores realizam análises *in situ* de fios de cabelo no intuito de detectar corantes artificiais. O trabalho mostra a grande diferença de intensidade dos picos das amostras analisadas por Sers frente às mesmas amostras analisadas por Raman. Segundo os autores, utilizando o Sers é possível identificar se o cabelo é tingido artificialmente ou não, determinar se os corantes usados foram permanentes ou semipermanentes e ainda distinguir as marcas comerciais que foram utilizadas para colorir os fios.

Existem diversos trabalhos recentes na literatura que optam também pelo uso do Sers com modificação do substrato para detecção de corante, conseguindo assim aumentar a sensibilidade da técnica. Ding e colaboradores (2015) utilizaram óxido de grafeno envolto em nanopartículas de ouro decoradas com esferas magnéticas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  como substrato para o Sers com o objetivo de detectar corantes aromáticos. Os corantes, verde de malaquita e azul de Nilo foram os escolhidos para o estudo, no qual foi possível detectar  $1 \text{ nmol L}^{-1}$  e  $0,1 \text{ nmol L}^{-1}$  de cada um deles, respectivamente. A metodologia proposta foi também

aplicada em amostras de rios poluídos com corantes, sendo possível detectar concentrações em torno de  $10 \text{ nmol L}^{-1}$  de verde malaquita.

A detecção de corantes por Sers também é bastante empregada no meio alimentício. Li et al. (2015) utilizaram nanopartículas de prata como substrato de Sers para analisar a adulteração ervas medicinais com corantes. Os autores detectaram nove diferentes tipos de corantes em amostras com adulteração simulada, dentre os quais o azul de metileno, o verde malaquita e o rodamina 6G, com limites de detecção variando de  $1 \times 10^{-6}$  a  $5 \times 10^{-8} \text{ g mL}^{-1}$ .

Outra opção empregada no intuito de aumentar o limite de detecção do Sers é o acoplamento de radiação laser à técnica. Londero, Lombardi e Leona (2013) estudaram a integração de ablação a laser ao Sers e afirmam que informação vibracional das moléculas pode ser adquirida facilmente com resolução espacial microscópica e com limites de detecção que se aproximam da espectrometria de massa. Os autores identificaram o corante natural rose madder em um fragmento de couro egípcio de 3000 anos. Segundo os autores a técnica foi capaz de atingir uma sensibilidade relativa a 120 amol em uma razão 1:1 sinal-ruído.

Cesaratto et al. (2014) uniram a ablação laser de ultravioleta e Sers e conseguiram detectar os corantes orgânicos minoritários kermes e madder em pinturas históricas. Os autores acreditam que a união da ablação laser ao Sers será fundamental para a evolução da identificação de moléculas complexas nas áreas de análises forenses, na ciência dos alimentos e no âmbito farmacêutico.

## 9.4 Elisa

Uma técnica bastante sensível que também é empregada para a detecção de corantes usando métodos óticos são os ensaios de imunoadsorção enzimática (Elisa- enzyme-linked immunosorbent assay). A técnica Elisa exhibe propriedades como alta sensibilidade ( $10^{-9}$  a  $10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$ ), especificidade, e são amplamente utilizados em diversas áreas de pesquisa incluindo diagnóstico de doenças, análises de alimentos e fármacos. O ensaio Elisa é um teste que permite

detectar anticorpos e/ou antígenos específicos, marcados com uma enzima por exemplo, peroxidase, fosfatase alcalina, b-galactosidase (Riccardi; Costa; Yamanaka, 2002). A reação é revelada na presença de substrato para a enzima e um cromóforo, tal que os produtos gerados podem ser quantificados com precisão pela absorção ou fluorescência (Hermanson, 2008, p.961).

Dong et al. (2015) descrevem o uso do método Elisa para detecção do corante ponceau 4R, contendo agrupamentos azo, no intuito de monitorá-lo em amostras de alimentos. As análises foram realizadas em três amostras de alimentos (suco de uva, bebidas carbonatadas, e um coquetel alcoólico de frutas), com boa estabilidade, reprodutibilidade e um intervalo de recuperação de 93,9-103,8%, e os coeficientes de variação intra e inter ensaio foram menores que 11,7%.

A dificuldade na produção de anticorpos específicos para corantes foi superada por Zhang et al. (2014) que pela primeira vez sintetizaram imunógeno para o amarantho. O anticorpo monoclonal anti-amarantho foi usado para detecção e quantificação do corante usando o ensaio Elisa. O limite de detecção para o método proposto pelos autores foi de 3,35 ng mL<sup>-1</sup>, e a curva analítica apresentou linearidade entre 3,0 e 243 ng mL<sup>-1</sup>. O anticorpo obtido apresentou baixa reação cruzada (<1%) com outros seis corantes, eritrosina, ponceau 4R, vermelho allura, tartrazina, amarelo crepúsculo e azul brilhante. As recuperações de amarantho em amostras de bebidas enriquecidas foram entre 85,80-100,7% com baixo coeficiente de variação (<11,5%). Os dados apresentados demonstram que o método desenvolvido é simples, sensível e com alta especificidade, podendo ser aplicado no monitoramento e determinação do amarantho.

Lei et al. (2007) desenvolveram um método Elisa competitivo utilizando anticorpos policlonais para detecção do corante tartrazina. O método foi aplicado em amostras de urina de 351 voluntários. Os autores obtiveram uma curva analítica linear em uma faixa de concentração de 0,04-1000 ng mL<sup>-1</sup> e o limite de detecção (LOD) foi de 0,04 ng mL<sup>-1</sup>. Não houve reatividade cruzada com outros sete corantes artificiais. Amostras de urina humana foram fortificadas com tartrazina em concentrações de 0,1, 25 e 500 ng mL<sup>-1</sup> e analisados pelo método

proposto, sendo obtidas recuperações de 99,8% a 106,6% e coeficientes de variação de 3,28% a 14,9%. O estudo envolveu voluntários de idades variadas, homens e mulheres, sendo avaliadas também mulheres grávidas e não grávidas. Os autores concluíram que o método proposto foi simples e com alta sensibilidade para avaliar a exposição ao corante tartrazina em mulheres grávidas e para a população em geral na China.

Han et al. (2007) obtiveram o anticorpo policlonal para o corante sudan I e sua detecção em alimentos foi feita utilizando um ensaio Elisa competitivo. O método apresentou-se mais sensível para o corante sudan I e os valores de reatividade cruzada de com sudan II, III, e IV foi estimada entre 0,1-14,3%. Não foi observada reatividade cruzada nas análises com os corantes comestíveis, tais como amarelo crepúsculo, amaranço, azul de indigotina, azul brilhante e amarelo limão, indicando alta especificidade para o sudan I. As taxas de recuperação em amostras de alimentos enriquecidas com sudan I estão entre 92,5-114% e os coeficientes de variação intraensaio obtidos foram de 5,9 a 24,8%. Os corantes artificiais sudan (I, II, III e IV) com grupamentos “azo”, utilizados em plásticos, impressões e tingimentos, não são permitidos na produção de alimentos, pois existem evidências de que sudan I é potencialmente carcinogênico em roedores causando danos ao material genético. A necessidade de monitoramento deste e outros corantes ilegais em alimentos requerem métodos de detecção altamente sensíveis.

Os métodos imunológicos, como Elisa, são considerados sensíveis e rápidos, mas utilizam reagentes biológicos, como anticorpos que são caros e em alguns casos de difícil obtenção. A técnica de ressonância de plasma de superfície (SPR – Surface Plasmon Resonance) é sensível, sem necessidade do uso de marcadores e por isso apresenta-se como alternativa eficaz para a detecção de corantes (Wu et al., 2006). O uso desta técnica baseia-se nas propriedades ópticas e consiste em realizar o monitoramento da mudança do índice de refração devido à formação de uma monocamada ou filme na superfície do metal. Quando uma superfície metálica é excitada por luz, as cargas induzidas (onda de plasmons de superfície) podem propagar-se como uma onda eletromagnética ao longo da interface de dois meios com constantes dielétricas de sinais opostos, onde um é metal e outro, um dielétrico. Este fenômeno faz

com que a frequência de plasma seja deslocada para a parte visível do espectro, proporcionando-lhes cor (De Carvalho et al., 2003).

Xu et al. (2014) reportaram um método para detecção de sudan (I, II, III e IV) utilizando a técnica de SPR combinada com um polímero molecularmente impresso (MIP – Molecularly Imprinted Polymers). O MIP foi preparado por polimerização térmica in situ na superfície do chip de ouro na presença de molécula molde, sudan I. O sensor MIP-SPR exibiu resposta linear para a detecção de sudan I, em uma faixa de concentração de 50 a 400 ng mL<sup>-1</sup> com limite de detecção (LOD) de 30 ng mL<sup>-1</sup>. O sensor MIP-SPR mostrou-se reprodutível ao longo de três ciclos de equilíbrio-adsorção-regeneração. Artigos sobre MIP serão discutidos no capítulo 12.



# 10

## ELETROANÁLISE DE CORANTES

*Carolina Gomes da Rocha, Carolina Venturini Uliana,  
Felipe Fantinato Hudari, Maria Valnice Boldrin e Hideko Yamanaka.*

Corantes desempenham papel importante nas indústrias de tecido, de tintas, em produtos cosméticos e tintura de cabelo. Na indústria de alimento e fármacos muitas vezes os corantes são apenas forma de embelezar o produto, não adicionando qualquer valor nutritivo. Produtos coloridos atraem a atenção, aguçam o prazer de degustar, mas o controle da quantidade adicionada e o controle da quantidade descartada com efluentes industriais devem ser monitoradas, pois representam riscos à saúde da população uma vez que muitos dos corantes são genotóxicos ou mutagênicos.

O descarte de altas concentrações de corante pelas indústrias requer tratamento prévio antes de ser lançado na rede de esgotos (Parte IV). No entanto, a literatura tem registrado alta concentração dos corantes e seus derivados em corpos d'água mesmo após passar pelas estações de tratamento de água. Como alguns corantes apresentam toxicidade e mutagenicidade, os corantes passaram a ser monitorados e regulados por diversas agências reguladoras (Ghosh; Sinha, 2008). Com isso, métodos analíticos cada vez mais sensíveis e robustos são procurados para a quantificação dos diferentes tipos de corantes nas mais diversas matrizes, como ambientais e em fluídos biológicos para monitorar a contaminação ambiental e a proteção da saúde humana.



Os métodos eletroanalíticos podem ser uma boa alternativa para tal finalidade, uma vez que estes são capazes de identificar diversos grupos por meio das reações de oxidação e/ou redução que ocorrem na superfície do eletrodo (Bard; Faulkner, 2001). Além disso, estes métodos apresentam características intrínsecas das técnicas como elevada sensibilidade, seletividade, repetibilidade, reprodutibilidade e a possibilidade de análises da amostra bruta com simples ou nenhum prévio tratamento (Hudari et al., 2013).

As reações redox dos corantes poderiam ser monitoradas diretamente na superfície do eletrodo (Medeiros et al., 2012; Romanini; Trindade; Zanoni, 2009; Radi; Nassef; Basiony, 2013), no entanto para melhorar a seletividade das análises em muitos casos, os eletrodos têm sido modificados quimicamente (EQM) com nanoestruturas como nanotubos de carbono, nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , grafeno etc.

Modificar o eletrodo com um material biológico (enzimas, anticorpos, antígenos, DNA, organismos, tecidos animal e vegetal, células, organelas etc.) e monitorar a reação catalítica ou de afinidade por meio de técnicas eletroquímicas é outra forma apropriada de determinar baixas concentrações de corantes em amostras de interesse ambiental.

Um outro caminho que tem se mostrado inovador é a modificação do eletrodo com polímeros molecularmente impressos (MIP), que será descrito no capítulo 12.

A presente seção versa sobre a quantificação de corantes e está subdividida em 1) Eletrodos quimicamente modificados; 2) Biossensores.

## 10.1 Eletrodos quimicamente modificados (EQM)

A voltametria é uma técnica eletroquímica que se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície. Essa técnica é classificada como dinâmica, pois a célula eletroquímica é operada na presença de corrente elétrica que, por sua vez, é medida em função da aplicação controlada de um potencial (Skoog; Holler; Nieman, 2002).

Assim na voltametria, o potencial no eletrodo de trabalho varia sistematicamente enquanto a resposta de corrente é medida. Várias funções potencial-tempo, chamadas sinais de excitação, podem ser aplicadas ao eletrodo. A mais simples delas é a varredura linear, na qual o potencial no eletrodo de trabalho muda linearmente com o tempo. Tipicamente, o potencial no eletrodo de trabalho varia em uma faixa de 1 ou 2 V. Outras formas de onda que podem ser aplicadas são as ondas pulsadas e triangulares (Skoog et al., 2005), compreendendo, portanto, as voltametrias de pulso diferencial e onda quadrada e a voltametria cíclica, respectivamente.

Os componentes de um sistema simples utilizado no desenvolvimento de medidas voltamétricas incluem uma célula constituída de três eletrodos imersos em uma solução contendo o analito e também em excesso de eletrólito não reativo denominado eletrólito de suporte. Um dos três eletrodos é o eletrodo de trabalho, no qual as reações eletroquímicas de interesse ocorrem; as dimensões do eletrodo de trabalho são mantidas pequenas para aumentar sua tendência em se tornar polarizado. O eletrodo de referência tem um potencial que permanece constante durante o experimento. O terceiro eletrodo é um contraeletrodo; na célula, a corrente flui entre o eletrodo de trabalho e o contraeletrodo. O sinal de excitação é gerado eletronicamente em um potenciostato, equipamento que varia o potencial de uma maneira sistemática com relação ao eletrodo de referência e registra a corrente resultante. A variável independente nesse experimento é o potencial no eletrodo de trabalho contra o eletrodo de referência e não o potencial entre o eletrodo de trabalho e o contraeletrodo (Skoog et al., 2005).

Aliada as técnicas eletroquímicas, a modificação da superfície de eletrodos vem sendo muito utilizada no desenvolvimento de novos métodos eletroanalíticos para determinação e quantificação de corantes. Os eletrodos quimicamente modificados foram verificados pela primeira vez na década de 70 no trabalho dos pesquisadores Lane e Hubbard (1973, p.1401; Souza, 1997). Com isso, a modificação da superfície dos eletrodos por grupos específicos vem sendo utilizada com intuito de se obter melhores níveis de detecção (Moraes et al., 2012; Niu et al., 2013; Hudari et al., 2014). Diante disso, muitos trabalhos

são encontrados na literatura para a determinação dos mais variados tipos de corantes utilizados nas indústrias têxteis, alimentícias e de cosméticos.

A modificação da superfície de um eletrodo de carbono vítreo por meio da polimerização da L-cisteína foi descrita por Zhang et al. (2013) para a determinação do corante Amarelo Crepúsculo em amostras de bebidas. A quantificação do corante foi feita utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial em meio de solução tampão fosfato  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 6,6). Assim, a relação linear e o limite de detecção foram de  $8,0 \times 10^{-9} - 7,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e  $4,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. Para este mesmo corante, Brobowski et al. (2014) desenvolveram um sensor baseado na formação de um filme de Bismuto na superfície de um eletrodo de carbono vítreo para sua quantificação em amostras de refrigerantes. As medidas foram registradas e comparadas por duas técnicas distintas, sendo as técnicas de voltametria de onda quadrada e cronoamperometria com análise em fluxo, ambas em meio de solução tampão amoniacal  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 9,0). Com isso, a relação linear e o limite de detecção utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada foram  $4,4 - 87 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente, enquanto que para as medidas por cronoamperometria com análise em fluxo, a relação linear e o limite de detecção foram  $300 - 8.800 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $300 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. Em outro trabalho, Chao e Ma (2015) propuseram um sensor baseado na modificação da superfície de um eletrodo de carbono vítreo por poli(L-fenilalanina) para a determinação simultânea dos corantes Amarelo Crepúsculo e Tartrazina em amostras de alimentos. Para isso, as medidas foram realizadas em meio de solução tampão contendo  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido cítrico (pH 2,2) e registradas por meio da técnica de voltametria de pulso diferencial. Sob condições otimizadas, os intervalos lineares foram  $6,33 - 181 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $88,17 - 214 \mu\text{g L}^{-1}$  e os limites de detecção foram de 18,1 e  $10,7 \mu\text{g L}^{-1}$  para o Amarelo Crepúsculo e Tartrazina, respectivamente.

No trabalho de Oliveira e Zanoni (2013), um método foi proposto para a determinação do corante Marrom Básico 17 utilizando um eletrodo de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ . A síntese do sensor foi feita pelo

método de anodização, onde foi aplicado um potencial de 15 ou 30 V por 25 ou 50 h em meio de solução contendo glicerol, água e  $\text{NH}_4\text{F}$  (90:10;0,25%). Por meio de medidas em solução tampão Britton-Robinson  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 6,0) utilizando a técnica de voltametria de varredura linear, a relação linear e o limite de detecção foram de  $1,0 \times 10^{-6} - 8,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,3 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. Em outro trabalho, a determinação simultânea dos corantes Ponceau 4R e Tartrazina foi descrita por Zhang, Liu e Liu (2015). Para isso, os pesquisadores desenvolveram um sensor baseado em microfibras de alumina por meio de uma reação hidrotérmica utilizando  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  como precursor. Com isso, as relações lineares foram de  $1 - 100 \text{ nmol L}^{-1}$  e  $5 - 140 \text{ nmol L}^{-1}$  com limites de detecção de  $0,8$  e  $2,0 \text{ nmol L}^{-1}$  para Ponceau 4R e Tartrazina, respectivamente, com medidas em solução tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 3,6) utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial.

Os compostos baseados em estruturas contendo anéis aromáticos de carbono são um dos mais utilizados para a modificação da superfície de eletrodos sólidos (por exemplo, eletrodos de carbono vítreo, outro e platina) e na preparação de pastas de carbono. Dentre os compostos de carbono utilizados pode-se citar o grafite, nanotubos de carbono (simples camada ou multicamadas) e grafeno. A grande utilização desses materiais se deve a suas propriedades intrínsecas tais como excelentes propriedades estruturais, elétricas, químicas, ópticas, mecânicas, elevada habilidade para promover reações de transferências eletrônicas, grande intervalo de potencial e aumento da área ativa do eletrodo (Babaebi; Taheri; Afrasiabi, 2011; Xu et al., 2011; Liu; Dong; Chen, 2012).

Liu et al. (2014) propuseram um eletrodo de pasta de carbono modificada com triton X-100/nanotubos de carbono multicamadas funcionalizados com grupos  $\text{COOH}$ /nanomateriais de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para a determinação dos corantes Laranja G e Laranja II em amostras de águas residuais industrial. As análises foram realizadas em solução tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial. Nestas condições, os limites de detecção foram  $0,05$  e  $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$  e as relações lineares foram de  $0,1 - 20,0$  e  $0,2 - 50,0$

$\mu\text{mol L}^{-1}$  para o Laranja G e Laranja II, respectivamente. Além disso, a estabilidade na resposta do sensor ficou entre 89,7 a 93,2% e o desvio padrão relativo ficou no intervalo de 1,7 a 2,3% para ambos os analitos. No trabalho de Elyasi, Khalilzadeh e Karimi-Maleh (2013), um sensor baseado em eletrodo de pasta de carbono modificado com nanocompósito de líquido iônico/nanotubos de carbono/Pt foi desenvolvido para a determinação do corante Sudan I em amostras alimentícias. As análises foram registradas por meio da técnica de voltametria de onda quadrada em meio de solução tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 8,0). Diante disso, o limite de detecção e faixa linear encontradas foram de  $0,003 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $0,008 - 600 \mu\text{mol L}^{-1}$ , respectivamente. Ademais, a estabilidade do eletrodo foi verificada por meio de comparações entre medidas em diferentes dias, encontrando uma reprodutibilidade de 98% para 7 dias e de 94% após 30 dias.

Para a determinação simultânea de Amarelo crepúsculo e Tartrazina, Gan et al. (2013) propuseram um eletrodo de pasta de carbono modificado com mesoporos de  $\text{TiO}_2$  e grafeno. Por meio de medidas utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada em solução de ácido sulfúrico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , os limites de detecção encontrados foram de  $6,0$  e  $8,0 \text{ nmol L}^{-1}$  e relações lineares no intervalo de  $0,02 - 2,05$  e  $0,02 - 1,18 \text{ mol L}^{-1}$  para os corantes Amarelo crepúsculo e Tartrazina, respectivamente. Em outro trabalho, Zhang et al. (2013) desenvolveram um sensor baseado em eletrodo de pasta de grafite modificada com alumina para a determinação de Amarantho. As medidas para a determinação do corante foram feitas em meio de solução tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 6,0) utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial aplicando um potencial de  $0,5 \text{ V}$  por  $1 \text{ min}$  para acumulação do analito. Assim, nestas condições, a relação linear e o limite de detecção foram  $1 - 150 \text{ nmol L}^{-1}$  e  $0,75 \text{ nmol L}^{-1}$ , respectivamente.

No trabalho de Mo et al. (2010), os pesquisadores propuseram um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono multiparedes/surfactante/líquido iônico para a determinação de Sudan I. As determinações do corante foram feitas utilizando a técnica de voltametria de varredura linear em meio de solução tampão biftalato de potássio  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  contendo acetonitrila ( $v/v = 9:1$ , pH 4,5).

Após otimização dos parâmetros experimentais, encontrou-se relação linear na faixa de concentração de  $0,05 - 2 \mu\text{mol L}^{-1}$  e limite de detecção de  $0,03 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Além disso, a repetibilidade na resposta do analito para uma concentração de  $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$  foi testada para seis medidas consecutivas utilizando o sensor proposto, onde foi encontrado um desvio padrão relativo de 1,6% para o pico de corrente, enquanto que a reprodutibilidade do sensor foi de 95% após 15 dias. Para esse mesmo corante, outro método foi desenvolvido por Gan, LI e Wu (2008) e colaboradores baseado em eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de nanotubos de carbono multiparedes. Utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada e solução tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) como eletrólito suporte, o intervalo linear e o limite de detecção foram de  $4,03 \times 10^{-8} - 4,03 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e  $2,01 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente, após 3 min de acúmulo do corante na superfície do eletrodo modificado.

A determinação simultânea dos corantes Vermelho de alizarina S e do Azul reativo 4 foi proposta por Valarmathi, Gomathi e Manisankar (2013). Para isso, um eletrodo de carbono vítreo foi modificado com nanotubos de carbono multiparedes e as medidas foram registradas pela técnica de voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial em meio solução de NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 13,0). Nestas condições, os limites de detecção encontrados foram de  $0,036$  e  $0,05 \mu\text{g mL}^{-1}$  para Vermelho de alizarina S e Azul reativo 4, respectivamente. Em outro trabalho, Chandran et al. (2014) modificaram a superfície de um eletrodo de ouro com nanotubos de carbono multiparedes para a determinação de Amarantho de amostras de refrigerante. Por meio de medidas utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial em meio solução tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 5,0), o limite de detecção encontrado foi de  $6,8 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  e relação linear no intervalo de  $1,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

Liu, Yin e Wang (2014) modificaram a superfície de um eletrodo de carbono vítreo com compósito de nanotubos de carbono/líquido iônico para a determinação de Sudan I. Para isso, as medidas foram realizadas em meio de 9 mL de solução tampão Britton-Robinson  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  contendo 1 mL do surfactante catiônico Brometo de cetiltri-

metil amônio utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada. Com isso, nestas condições, a faixa linear e o limite de detecção foram de  $3,0 \times 10^{-8}$  –  $3,1 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> e  $8,0 \times 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup>, respectivamente. Além disso, para sucessivas análises contendo  $0,2 \mu\text{mol L}^{-1}$  do corante, o desvio padrão relativo foi de 2,8% e, após 15 dias de análises, a reprodutibilidade do eletrodo modificado foi de 96% na intensidade de corrente de pico. Em outro trabalho, Wang et al. (2014) propuseram um método voltamétrico para a determinação do corante Amarelo crepúsculo utilizando um eletrodo de carbono vítreo modificado com compósito de nanotubo de carbono simples camada/polipirrol. As medidas foram registradas pela técnica de voltametria de onda quadrada em meio de solução tampão Britton-Robinson  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0). Após otimização dos parâmetros experimentais, o limite de detecção encontrado foi de  $3,0 \times 10^{-10}$  mol L<sup>-1</sup> e relação linear entre  $2,0 \times 10^{-9}$  –  $1,5 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>. Ademais, a estabilidade do sensor foi testada para uma solução contendo  $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$  do corante após 21 dias, encontrando uma reprodutibilidade de 82% com relação intensidade de corrente inicial do analito.

Fu et al. (2015) desenvolveram um sensor baseado na modificação da superfície de um eletrodo de carbono vítreo com óxido de grafeno reduzido funcionalizado com poli(cloreto de dialildimetilamônio) para aplicação em amostras de tinturas capilares contendo o corante Amarelo de quinolina. As determinações do analito foram feitas em meio de solução tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial, onde o corante foi acumulado na superfície do eletrodo modificado por 1 min antes das medidas. Com isso, sob condições otimizadas, a faixa linear e o limite de detecção foram  $0,01 - 10 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $0,002 \mu\text{mol L}^{-1}$ , respectivamente. A estabilidade do sensor foi analisada por meio de medidas contendo  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  do corante em solução, onde foi encontrado um desvio padrão relativo de 2,52%. Em outro trabalho, Zhao e Hao (2015) propuseram um sensor eletroquímico baseado na modificação de um eletrodo de carbono vítreo com líquido iônico/grafeno para a determinação do corante de cabelo 2,6-Diaminopiridina em amostras de formulações comerciais de tinturas de cabelo. Utilizando a técnica de voltametria cíclica e

solução tampão fosfato (pH 6,22), a relação linear foi encontrada no intervalo de 0,050 – 35,0 mg kg<sup>-1</sup> e limite de detecção de 0,0275 mg kg<sup>-1</sup>. Ademais, a estabilidade do eletrodo foi verificada para a análise sucessiva de 5 amostras contendo 3,00 mg kg<sup>-1</sup> do corante. Assim, o desvio padrão relativo entre intensidade de corrente para as diferentes análises foi de 6%.

No trabalho dos pesquisadores Zhao et al. (2014), um eletrodo de carbono vítreo modificado com compósito de grafeno funcionalizado-líquido iônico/polímero molecularmente impresso foi desenvolvido para a determinação de Amarelo crepúsculo em amostras de refrigerante. Utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial e condições otimizadas como pH (7,5), eletrólito suporte (solução tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup>) e tempo de acúmulo (570 s), duas relações lineares foram encontradas nos intervalos de 0,010 – 1,4 μmol L<sup>-1</sup> e 1,4 – 16 μmol L<sup>-1</sup> com sensibilidade de 5,0 μA μmol<sup>-1</sup> L mm<sup>-2</sup> e 1,4 μA μmol<sup>-1</sup> L mm<sup>-2</sup>, respectivamente, e limite de detecção de 4 nmol L<sup>-1</sup>. Além disso, o método foi aplicado em amostras de refrigerantes, onde as recuperações para os padrões adicionados ficaram no intervalo de 95 – 107%. Para este mesmo corante, os pesquisadores Yu et al. (2015) desenvolveram um sensor eletroquímico baseado em um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de Pt suportadas com grafeno funcionalizado com brometo de hexadeciltrimetilamônio para sua determinação em amostras de refrigerantes. Utilizando-se a técnica de voltametria de pulso diferencial e medidas em meio de solução tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 3,0), após 3 min de acúmulo do corante na superfície do eletrodo modificado, o intervalo linear foi encontrado no intervalo de 0,08 – 10 μmol L<sup>-1</sup> e limite de detecção de 4,2 nmol L<sup>-1</sup>. Ademais, as recuperações nas amostras para as adições de corante ficaram no intervalo de 96,25 – 98,25 %.

Wang e Zhao (2015) desenvolveram um método voltamétrico para a determinação simultânea dos corantes Amarelo crepúsculo e Tartrazina em amostras de bebidas utilizando um eletrodo de carbono vítreo modificado com compósito de óxido de grafeno reduzido funcionalizado com o líquido iônico Cloreto de 3-metilimidazólio-1-alilo suportado com Au. Por meio de medidas em solução tampão



Britton-Robinson  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada, as relações lineares foram  $4 \times 10^{-9} - 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e  $7,0 \times 10^{-9} - 1,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e limites de detecção de  $5,2 \times 10^{-10}$  e  $8,3 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$  para os corantes Amarelo crepúsculo e Tartrazina, respectivamente. Outro trabalho, realizado por Ye et al. (2013), foi proposto para a determinação simultânea dos corantes Amarelo crepúsculo e Tartrazina, porém, com a utilização de um eletrodo de disco rotatório de carbono vítreo modificado com filme de composto de grafeno funcionalizado com poli(cloreto de dialildimetilamônio) revestido com  $\beta$ -ciclodextrina. Por meio de medidas por voltametria de pulso diferencial em solução tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 5,0), após 5 min de acúmulo dos analitos, a relação linear foi  $5,0 \times 10^{-8} - 2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  para ambos os corantes e com limites de detecção de  $1,25 \times 10^{-8}$  para o Amarelo crepúsculo e  $1,43 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  para a Tartrazina.

No trabalho de Ma, Chao e Wang (2013), os pesquisadores propuseram um eletrodo de carbono vítreo modificado com grafeno para a determinação do corante Sudan I em amostras alimentícias. As medidas foram registradas utilizando a técnica de voltametria cíclica em meio de solução contendo 10 mL de tampão fosfato (pH 6,0), 2 mL de etanol, 0,30 mL do surfactante aniônico dodecil sulfato de sódio e 7,70 mL de solução contendo corante. Nestas condições, a relação linear e o limite de detecção foram  $7,50 \times 10^{-8} - 7,50 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e  $4,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente.

Além dos métodos voltamétricos, alguns métodos utilizando a técnica de amperometria são encontrados para a determinação de corantes. No trabalho de Prabakaran e Pandian (2015), os pesquisadores utilizaram a técnica amperométrica para a determinação do corante Sudan I, onde foi utilizado um eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno decorados com nanopartículas de Ag. Por meio de medidas em solução tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 6,0), a relação linear foi encontrada para o intervalo de  $3,90 \times 10^{-6} - 3,19 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e limite de detecção de  $11,4 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ . Além disso, a estabilidade do sensor foi verificada para seis determinações, encontrando um valor de 4,3% para o desvio padrão relativo para a solução contendo 9,4 x

$10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> do analito. Yun et al. (2015) desenvolveram um método para a determinação do corante Laranja II. Para isso, um sensor foi preparado por meio da redução eletroquímica do óxido de grafeno com nanopartículas de 5-amino-1,3,4-tiadiazole-2-tiol-Pt sobre a superfície de um eletrodo de carbono vítreo. Com isso, em meio de solução tampão acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 4,5) e medidas utilizando a técnica de cronoamperometria, a relação linear foi encontrada para a faixa entre  $1 \times 10^{-8}$  –  $6 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> e limite de detecção de  $3,4 \times 10^{-10}$  mol L<sup>-1</sup>. A estabilidade na resposta da intensidade de corrente anódica foi verificada para sete eletrodos modificados. Com isso, para uma solução contendo 50  $\mu$ mol L<sup>-1</sup> do corante Laranja II, o desvio padrão encontrado foi de 5,06%.

## 10.2 Biossensores

Biossensor é definido como um sensor que utiliza um material biológico (enzimas, anticorpos, antígenos, organismos, tecidos animal e vegetal, células, organelas etc.) apropriadamente imobilizado sobre um transdutor, o qual converte o sinal biológico em um sinal que possa ser medido. Particularmente, no que se refere aos biossensores eletroquímicos, o sinal medido é de natureza elétrica.

Biossensor voltamétrico direcionado para análise de substâncias danosas ao meio ambiente e à saúde que são provenientes das indústrias de produção de corantes foi descrito por Jasnowska et al. (2004). Para tal, os pesquisadores realizaram a imobilização de DNA de *calf thymus* sobre um eletrodo de pasta de carbono através da imersão do eletrodo em solução de DNA por 20 minutos, com aplicação de um potencial de +0,5V. Ao fim desta etapa o eletrodo contendo DNA foi imerso por 1 minuto em solução da amostra, lavado em solução tampão e então os voltamogramas de onda quadrada foram obtidos. Foi observado que após a interação com solução contendo o-dianisidina o pico referente à guanina (característico do DNA imobilizado sobre o eletrodo) teve sua intensidade diminuída. A porcentagem de diminuição deste pico (%R) foi avaliada pelo cálculo da razão entre a altura do pico da guanina

depois da interação com o analito e a altura do pico antes desta interação (após a imersão de um eletrodo com DNA em uma solução tampão). A diminuição do pico da guanina já pôde ser observada após a interação do sensor contendo DNA com concentrações de o-dianisidina de 0,4  $\mu\text{M}$ , no entanto, concentrações elevadas de analito (acima de 100  $\mu\text{M}$ ) extinguíram completamente o pico de resposta referente à guanina. Assim, o biossensor voltamétrico apresentado permitiu a detecção e quantificação de o-dianisidina em amostras contendo concentrações relativamente baixas do composto.

Munteanu e Cavaco-Paulo (2010) apresentaram um biossensor amperométrico para detecção de onze corantes têxteis, pertencentes à classe dos corantes reativos, empregando eletrodo de grafite modificado com lacase. A enzima lacase foi imobilizada por adsorção após a adição de 5  $\mu\text{L}$  de solução de enzima sobre a superfície dos eletrodos de grafite, os quais incubaram por 1 hora a 4°C em um recipiente fechado para evitar a rápida evaporação da gota adicionada. Os experimentos iniciais (potencial aplicado de -50 mV) mostraram que os eletrodos modificados com lacase apresentavam baixa relação sinal/ruído, enquanto que, após a adição de solução de corantes, uma corrente de redução era gerada. Esta resposta é atribuída à redução eletroquímica dos produtos de oxidação da lacase. As respostas obtidas foram dependentes da concentração de corante na solução de interesse, sendo que em concentrações mais altas, a dependência corrente-concentração atinge gradualmente a saturação. Os resultados obtidos neste trabalho são os primeiros obtidos usando um biossensor modificado com lacase para o monitoramento de corantes reativos comerciais em efluentes têxteis.

Ensafi et al. (2012) utilizaram o DNA de esperma de salmão imobilizado sobre eletrodo de grafite de lapiseira para avaliar a interação do corante azo Sudan II com o DNA. Os decaimentos da intensidade de corrente das bases guanina e adenina foram proporcionais ao aumento da concentração do corante. O biossensor mostrou-se adequado tanto para analisar o dano causado à biomolécula quanto para a detecção do corante em amostras comerciais de pimenta e molho de ketchup.

A interação de crisoidina, um azo corante industrial, com DNA e a sua determinação em alimentos e efluentes têxteis foi avaliada por

Ensafi et al. (2014). O eletrodo de grafite de lapiseira foi modificado com nanotubos de carbono multicamadas e com DNA e monitorou-se a interação por meio da alteração dos picos de oxidação de guanina, da adenina e do corante usando voltametria de pulso diferencial. O método obteve limite de detecção muito baixo ( $0,03 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) e mostrou que a interação ocorre por intercalação. A capacidade do biossensor foi validada com a análise em peixes, molhos e efluentes têxteis.

Além dos métodos volta/amperométricos, outra técnica utilizada é a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica muito útil que possibilita extrair do sistema de estudo informações que permitem tanto a caracterização do eletrodo, quanto o desenvolvimento de metodologia analítica do sensor, propriamente dito. Por meio da EIS é possível desenvolver imunossensores livre de marcadores, já que a formação do imunocomplexo (antígeno-anticorpo) acarreta em uma mudança na resposta do sistema que, quando comparada àquela anterior à reação de imunoafinidade, se torna base para a metodologia analítica, dispensando o uso de medidas indiretas. Este fato implica em maior simplicidade e menor custo ao sensor, uma vez que o ensaio necessitará de um menor número de etapas e dispensará a utilização de anticorpos secundários marcados. Adicionalmente, a EIS é uma técnica não destrutiva, possibilitando medidas sucessivas sobre um mesmo eletrodo, sem ocasionar nenhum dano além daquele inerente ao próprio sensor em determinado meio no qual a medida está sendo realizada.

Em sistemas AC (*Alternating Current* – corrente alternada), a impedância ( $Z$ ) é a relação que surge entre o potencial e a corrente, ou seja, a impedância pode ser entendida de modo geral, como um tipo de resistência.

A impedância é uma função transferência entre o potencial e a corrente (1), que possuem a onda de sinal senoidal (devido ao sistema AC). Então, a partir da aplicação de uma pequena perturbação de potencial ou de corrente sobre o sistema, a resposta de corrente ou potencial que surge pode estar em fase, completamente fora de fase ou em ângulos intermediários ( $\phi$  – ângulo de fase) em relação à outra função.

$$Z\omega = \Delta E \text{ sen } (\omega t) - \Delta i \text{ sen } (\omega t + \phi) = Z \cdot 0 \text{ sen } (\omega t) \text{ sen } (\omega t + \phi) \quad (1)$$

Já que a frequência ( $\omega$ ) com que a perturbação de potencial ou corrente aplicada é variada durante uma medida sob um intervalo pré-determinado, ocorre deste modo, uma varredura de frequências, na qual em cada frequência operante, se obtém a resposta, que é a relação potencial-corrente medida. Assim, a palavra “espectroscopia” é corretamente empregada para denominar esta técnica.

Na EIS, o potenciostato transforma matematicamente o eixo do tempo em um eixo de frequência ( $\omega$ ) através da Transformada de Fourier, ao mesmo tempo em que aplica uma determinada perturbação por exemplo, de potencial, registra a resposta de corrente que surge, obtendo por fim, a impedância correspondente àquela frequência. A partir daí, uma nova frequência de oscilação de potencial vigora, e um novo registro de impedância é feito, e assim sucessivamente para a próxima frequência, até que todo o intervalo de frequências em questão seja completo.

É importante ressaltar que a perturbação de potencial ou corrente aplicada na EIS é muito pequena, e assim a medida é feita com o sistema em estado de equilíbrio e não fora dele como a maioria das técnicas eletroquímicas faz (Barsokov; MacDonald, 2005; Orazem; Tribollet, 2008).

É prática comum expressar a impedância como uma função complexa (2). Uma função deste tipo pode ser representada geometricamente em um plano complexo, que por sua vez, é desmembrado em um componente real e um componente imaginário (3).

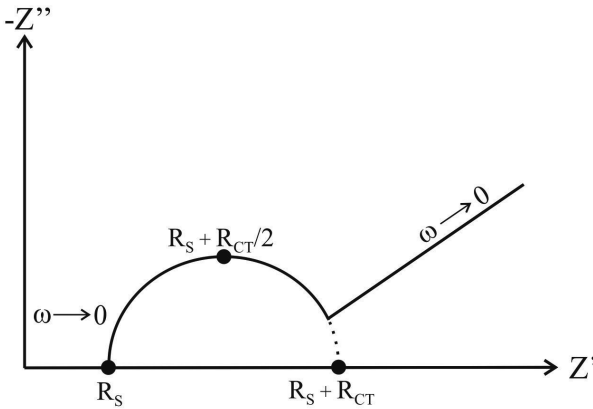
$$Z\omega = Z_0 e^{j\phi\omega} = Z_0 \cos\phi + j \text{sen}(\phi) \quad (2)$$

$$Z = Z_{\text{real}} + jZ_{\text{imaginário}} \quad (3)$$

Dessa forma, um dos tipos de representações gráficas mais comumente utilizadas em EIS, que é o chamado diagrama de Nyquist ou no Plano Complexo (Figura 10.1). Nele, a impedância total do sistema,  $Z(\omega)$ , é representada pelo componente imaginário  $-Z''(\omega)$ , versus seu componente real  $Z'(\omega)$  (4).

$$Z\omega = Z'\omega - jZ''\omega \quad (4)$$

Figura 10.1 – Representação de um diagrama de Nyquist típico



Um diagrama de Nyquist típico apresenta um semicírculo na região de altas frequências e uma variação linear em médias e baixas frequências. Na região de altas frequências, o efeito da relaxação de transferência de carga é visualizado através de um semicírculo, do qual podem ser extraídos os valores de alguns parâmetros importantes na análise da medida de EIS, como a resistência ôhmica da solução ( $R_s$ ), a resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ) e a capacitância da dupla camada elétrica, ( $C_d$ ) (Giroto; De Paolli, 1999).

A  $R_s$  é a resistência associada à solução eletrolítica e pode ser obtida pela primeira intersecção do semicírculo com o eixo real. Na segunda intersecção do semicírculo com o eixo real, encontra-se o valor de  $R_s$  somado ao valor de  $R_{ct}$ . A  $R_{ct}$  é a resistência associada ao processo de transferência de carga (transferência de elétrons que ocorrem nos processos de óxido-redução) que ocorre na interface eletrodo-solução. Essa transferência eletrônica acontece na superfície do eletrodo, de espécies eletroativas que sempre deverão estar presentes na solução, funcionando como uma sonda. Logo, o aumento ou diminuição no valor de  $R_{ct}$  estará diretamente relacionado com a dificuldade ou facilidade com que a transferência eletrônica da sonda acontece na interface.

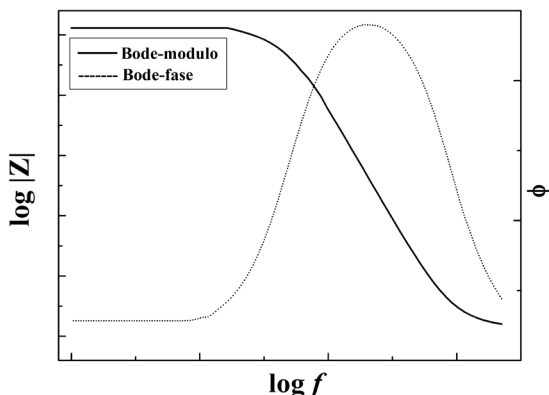
Outro parâmetro bastante útil em EIS e que pode ser extraído deste tipo de representação é a capacitância da dupla camada elétrica,  $C_d$  (5).

Esta capacitância aparece em virtude do acúmulo de cargas que se forma na interface eletrodo-solução. Seu valor pode ser obtido através da equação 5, onde  $f$  representa a frequência onde ocorre o máximo do semicírculo (Giroto; De Paolli, 1999, p. 358).

$$C_d = 1/(2\pi f R_{ct}) \quad (5)$$

Além do diagrama de Nyquist, outra maneira de representar os dados obtidos com a EIS é através das curvas de Bode (Figura 10.2). As curvas de Bode são visualizadas a partir da plotagem de  $\log |Z|$  (sendo  $|Z|$ , o módulo da impedância) e o ângulo de fase  $\phi$ , versus o  $\log$  da frequência. As informações obtidas a partir destes gráficos podem ser complementares às obtidas no diagrama de Nyquist. Conforme pode ser observado na Figura 10.2, alterações no módulo da impedância indicam os efeitos da resistência à transferência de carga no sistema. Por outro lado, à medida que a frequência do sistema é aumentada observam-se alterações no ângulo de fase entre o potencial aplicado e a corrente resultante. Esta alteração no ângulo de fase possibilita a obtenção de informações sobre a componente capacitiva do sistema, uma vez que as componentes capacitivas introduzem um comportamento cossenoidal na corrente (Damos; Mendes; Kubota, 2004).

Figura 10.2 – Representação de curvas típicas de Bode-fase e Bode-módulo



Adicionalmente, nos sistemas que apresentam efeitos significativos da impedância à transferência de massa, a introdução de um elemento denominado “impedância Warburg” é feita com o propósito de simular as características do sistema experimental. Neste contexto, um grande conjunto de fatores pode influenciar a impedância do sistema, como processos faradaicos, adsorção de espécies eletroativas e não eletroativas, reações no eletrodo envolvendo a formação de intermediários estáveis e heterogeneidade de superfícies, de forma a proporcionar à EIS um amplo campo de aplicação (Damos; Mendes; Kubota, 2004).

Para uma aplicação analítica, os parâmetros da EIS ( $R_{ct}$ ,  $C_d$ ) podem ser relacionados com a concentração de um analito de interesse, já que o aumento ou diminuição da quantidade de uma substância que esteja imobilizada sobre o eletrodo (por exemplo anticorpos ou antígenos, no caso dos imunossensores) provocará mudanças nos valores destes parâmetros. A EIS também apresenta utilidade na caracterização do eletrodo, já que cada modificação realizada sobre a superfície do eletrodo, também provoca alterações na dinâmica da interface do eletrodo, que conseqüentemente altera a impedância medida (Ferreira et al., 2009).

O primeiro trabalho relatado sobre a construção de um protótipo de imunossensor impedimétrico para corantes foi desenvolvido por Cooreman et al. (2005). Neste trabalho, os pesquisadores investigaram a interação entre o polímero semicondutor PPV (poli(fenileno vinileno)) e anticorpos monoclonais de rato (IgG) anticorantes isotiocianato de fluoresceína (FITC) e Cy5. Os anticorpos anticorante foram imobilizados sobre o filme polimérico de PPV por adsorção física conforme demonstrado por imagens de AFM dos filmes de PPV limpos e dos filmes de PPV após a adsorção dos anticorpos anticorante. Os corantes FITC e Cy5 foram conjugados a um fragmento de DNA de 250 pares de base de modo a facilitar suas detecções por AFM. O reconhecimento específico da reação antígeno-anticorpo foi confirmada pela ausência de sensibilidade cruzada entre os dois anticorpos e seus antígenos. Após a reação de afinidade antígeno-anticorpo, uma resposta de impedância rápida e sensível foi obtida até mesmo para concentrações bastante baixas de analito FITC:  $50 \text{ pmol mL}^{-1}$  (0,9 ppb). Incrementos de concentração de analito no valor de  $9 \text{ pmol mL}^{-1}$  geraram respostas de impedância mensuráveis.



Xiao et al. (2011) desenvolveram um imunossensor impedimétrico para detecção do corante azo Sudan I em amostras alimentícias. Os anticorpos monoclonais anti-Sudan I foram preparados pela técnica hibridoma pelos próprios pesquisadores e então empregados na construção do imunossensor através da imobilização destes sobre eletrodos de ouro. Para tal, inicialmente uma monocamada auto-organizada (SAM) de ácido *o*-mercaptobenzoico (MBA) foi formada por quimissorção sobre a superfície do eletrodo de ouro. A terminação carboxílica da monocamada de tiol foi posteriormente ativada para formar um éster intermediário estável a partir da utilização de EDC/NHS (1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida e N-hidróxi-succinimida) promovendo assim, a ligação dos anticorpos anti-Sudan I sobre o eletrodo. Cada etapa de construção do sensor foi caracterizada por voltametria cíclica. A concentração de Sudan I foi medida através do incremento do valor de impedância obtido após a ligação do antígeno Sudan I ao seu anticorpo. Uma relação linear foi obtida entre o aumento da Resistência de Transferência de Carga ( $R_{ct}$ ) e o logaritmo da concentração de Sudan I no intervalo de 0,05-50 ng mL<sup>-1</sup>. O dispositivo apresentou limite de detecção de 0,03 ng mL<sup>-1</sup> e aplicação do imunossensor em amostras de pimenta obtiveram recuperações satisfatórias de 96,5-107,3%. Os resultados obtidos foram validados através da cromatografia líquida de alta eficiência apresentando boa correlação.

Yang et al. (2015) descreveram um imunossensor impedimétrico para a detecção do corante têxtil Disperso Orange 1 (DO1), um corante azo, a partir da modificação de eletrodo de carbono vítreo com monocamadas de diaminoalcanos de diferentes tamanhos de cadeia: 1,7-diaminoheptano e 1,12-diaminododecano. A formação desta camada ocorre a partir da eletro-oxidação de um dos grupos amino terminais do diaminoalcano, que se torna então, um cátion radical. Este cátion radical por sua vez, é covalentemente ligado à superfície do eletrodo enquanto a outra extremidade amino terminal fica voltada para a solução, onde ocorre a ligação com os anticorpos monoclonais anti-DO1. Todas as etapas de construção do imunossensor foram caracterizadas por voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica e medidas de capacitância. O valor de  $R_{ct}$  apresentou

uma resposta efetiva à reação de imunoafinidade entre os anticorpos imobilizados e as moléculas de antígeno presentes em solução. O intervalo linear obtido para o DO1 foi de  $5,0 \text{ nmol L}^{-1}$  a  $0,5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  com limite de detecção de  $7,56 \text{ nmol L}^{-1}$ . Assim, o imunossensor apresentou uma sensibilidade adequada para determinação de DO1 em amostras de água e a metodologia proposta também pode ser empregada na determinação de muitos outros tipos de corantes.

Rocha et al. (2016) descreveram uma metodologia para construção de um imunossensor impedimétrico para detecção de corante têxtil Disperso Red 1 (DR1) empregando eletrodo de carbono vítreo. Após realizar a eletro-oxidação na superfície do eletrodo, os grupos carboxílicos gerados nesse processo foram ativados com EDC/NHS e o acoplamento dos anticorpos foi realizado. As caracterizações eletroquímicas realizadas por voltametria cíclica e espectroscopia de impedância demonstraram que a imobilização dos anticorpos anti-DR1 foi bem-sucedida, e imagens de AFM e espectros de infravermelho corroboraram os resultados dos estudos eletroquímicos para imobilização do anticorpo. Após isso, os parâmetros da EIS (tempo de estabilização do potencial de circuito aberto, amplitude, intervalo de frequência, número de pontos por década) foram otimizados e as condições experimentais envolvidas na construção do imunossensor (concentração do anticorpo e tempos de incubação em solução de anticorpo e de antígeno) foram estabelecidos através de estudos quimio-métricos empregando planejamento fatorial completo. O desempenho do imunossensor foi avaliado frente a soluções de DR1 e foi obtida uma relação linear ente a  $\Delta R_{ct}$  e a concentração de DR1 no intervalo de  $8,40$  a  $100 \text{ nmol L}^{-1}$ , com valores de coeficiente de correlação de  $0,9991$ ,  $LD = 2,52$  e  $LQ = 8,40 \text{ nmol L}^{-1}$ . Por fim, o desempenho do imunossensor frente a uma amostra de água de torneira fortificada com DR1 na concentração de  $20,0 \text{ nmol L}^{-1}$  foi realizado, onde uma recuperação satisfatória de  $98,7\%$  foi encontrada, indicando que o imunossensor desenvolvido é capaz de realizar este tipo de análise.



# 11

## CROMATOGRAFIA APLICADA NA ANÁLISE DE CORANTES

*Bianca Ferreira da Silva, João Carlos Souza  
e Maria Valnice Boldrin Zanoni*

### 11.1. Fundamentos das análises cromatográficas

A cromatografia é um método moderno de análise e destaca-se pela facilidade de efetuar separação, identificação e quantificação de distintas espécies químicas presentes em uma amostra, por si mesma ou em conjunto com outras técnicas instrumentais de análise, como a espectrofotometria ou a espectrometria de massas (Collins; Braga; Bonato, 2010). Ela está fundamentada no mecanismo de interação seletiva entre as moléculas do soluto (amostra) e duas fases imiscíveis, a fase móvel e a fase estacionária. A grande variedade de combinações entre fases móveis e estacionárias a torna uma técnica extremamente versátil com vasta aplicação (Collins; Braga; Bonato, 2010; Degani; Cass; Vieira, 1998).

A cromatografia pode ser utilizada para a identificação de compostos, por comparação com padrões previamente existentes, para a purificação, separando-se as substâncias indesejáveis e para a separação dos componentes de uma mistura. As diferentes formas de cromatografia podem ser classificadas considerando-se diversos critérios, sendo os mais comuns aqueles relacionados à técnica empregada, ao mecanismo de separação envolvido e aos diferentes tipos de fases utilizadas (Collins; Braga; Bonato, 2010; Degani; Cass; Vieira, 1998).

Em relação à forma física do sistema, a cromatografia pode ser subdividida em: cromatografia em coluna (a fase estacionária encontra-se disposta em um tubo cilíndrico) e cromatografia planar (fase estacionária disposta sobre uma superfície). Enquanto a cromatografia planar resume-se à cromatografia em papel (CP), à cromatografia em coluna apresenta-se em diversas formas (Collins; Braga; Bonato, 2010; Degani; Cass; Vieira, 1998). De acordo com o tamanho do diâmetro interno do tubo, têm-se as colunas preparativas (6-50 mm), analíticas (2-6 mm), com microdiâmetro (1-2 mm) e capilares (<1 mm). As colunas preparativas e analíticas sempre apresentam a fase estacionária na forma de partículas e a fase ativa na separação pode ser um sólido ou um líquido, o qual pode recobrir a superfície do sólido, assim como estar quimicamente ligado a ele. As colunas com microdiâmetro e as capilares também podem ser recheadas com fases estacionárias particuladas, ou podem apresentá-las sob a forma de um filme ou de partículas aderidas somente às paredes do tubo (Collins; Braga; Bonato, 2010; Degani; Cass; Vieira, 1998).

Em se tratando da fase móvel, são três os tipos de cromatografia: a cromatografia gasosa, a cromatografia líquida e a cromatografia supercrítica (CSC), usando-se na última um fluido pressurizado, acima de sua temperatura crítica (Degani; Cass; Vieira, 1998).

A cromatografia líquida apresenta uma importante subdivisão: a cromatografia líquida clássica (CLC), feita em colunas de vidro, na qual a fase móvel é arrastada através da coluna apenas pela força da gravidade, e a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), na qual se utilizam fases estacionárias de partículas menores, sendo necessário o uso de uma bomba de alta pressão para a eluição da fase móvel. No caso de fases móveis gasosas (denominadas gás de arraste), tem-se a cromatografia gasosa (CG) e a cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR). A principal diferença entre ambas trata-se das colunas, onde na CGAR são utilizadas colunas capilares, nas quais a fase estacionária é um filme polimérico depositado no interior do capilar com diâmetros inferiores, variando de 0,32 mm a 0,10 mm. Enquanto a CG utiliza colunas de maior diâmetro empacotadas com a fase estacionária (Collins; Braga; Bonato, 2010; Degani; Cass; Vieira, 1998).

Com relação à fase estacionária, têm-se as fases estacionárias sólidas, líquidas e quimicamente ligadas. Quanto à mesma ser constituída por um líquido, este pode estar simplesmente adsorvido sobre um suporte sólido ou imobilizado sobre ele. Suportes modificados são considerados separadamente como fases quimicamente ligadas, por normalmente diferirem dos outros dois em seus mecanismos de separação.

Outro critério trata-se da polaridade relativa das fases. Em cromatografia gasosa, o gás de arraste (fase móvel) é inerte e a separação ocorre devido às interações das moléculas da amostra com a fase estacionária, enquanto na cromatografia líquida, tanto planar quanto em coluna, a polaridade de ambas as fases é importante. Chama-se “cromatografia líquida com fase normal” quando a fase estacionária é mais polar do que a fase móvel, e “cromatografia com fase reversa” quando se tem o inverso, ou seja, a fase móvel é mais polar e a fase estacionária, mais não polar (Collins; Braga; Bonato, 2010; Degani; Cass; Vieira, 1998).

No entanto, a classificação mais importante em cromatografia baseia-se no mecanismo de separação, que pode dar-se por processos físicos, químicos ou mecânicos. Os processos físicos são a adsorção e a partição, baseados em atrações dipolares (forças de Van der Waals), ou coulômbicas, incluindo a formação de ligações de hidrogênio. Quando se trata de um sólido, como sílica ou alumina, como fase estacionária, a adsorção do soluto ocorre na interface entre sólido e fase móvel, devido à presença de grupos ativos em sua superfície. A dessorção do soluto se dá pelo seu retorno à fase móvel, por volatilidade (no caso de cromatografia gasosa) ou solubilidade na fase móvel (no caso de cromatografia líquida e com fluido supercrítico) (Collins; Braga; Bonato, 2010; Degani; Cass; Vieira, 1998).

Quando a fase estacionária é um líquido, disposto na superfície de um suporte sólido e inerte ou nas paredes do tubo cromatográfico, o processo é intrafacial, ou seja, ocorre por absorção ou partição, além de basear-se nas diferentes solubilidades dos componentes da amostra na fase estacionária. O retorno dos componentes à fase móvel depende de sua volatilidade (fase móvel gasosa) ou solubilidade nessa fase (fase móvel líquida).

No processo químico de troca iônica, a fase estacionária é constituída por um suporte, ou matriz, onde são adicionados grupos fun-

cionais ionizáveis. Assim, são obtidos os trocadores aniônicos, que apresentam sítios ativos carregados positivamente, retendo ânions, e os trocadores catiônicos, com sítios carregados negativamente que retêm cátions. A fase móvel, neste caso, trata-se de uma solução iônica com propriedades tamponantes, escolhida de forma a ser compatível com o tipo de trocador utilizado (Collins; Braga; Bonato, 2010; Degani; Cass; Vieira, 1998).

Outro exemplo de processo químico encontrado na cromatografia, denominado cromatografia por afinidade (Collins; Braga; Bonato, 2010; Degani; Cass; Vieira, 1998), o qual utiliza grupos com especificidades biológicas, quimicamente ligados ao suporte, que podem ser, por exemplo, antígenos, substratos ou lectinas, e retira da fase móvel somente os componentes complementares, os anticorpos, enzimas ou açúcares, respectivamente, deixando passar todas as outras espécies.

A cromatografia por exclusão consiste de um processo puramente mecânico. Nesta cromatografia a fase estacionária é uma matriz de composição inerte, com partículas de forma, tamanho e porosidade uniformes. As moléculas são separadas porque as pequenas são capazes de penetrar facilmente em todos os poros da fase estacionária, equilibrando-se com a fase móvel intrasticial e intersticial, enquanto as grandes são excluídas de todos os poros, passando entre os grânulos e acompanhando a fase móvel intersticial, isto é, a fase móvel que fica fora dos poros (Collins; Braga; Bonato, 2010; Degani; Cass; Vieira, 1998).

## **11.2. Parâmetros importantes na análise cromatográfica**

A cromatografia é um método dinâmico, onde todas as substâncias encontram-se em movimento, no entanto, devido as suas distintas estruturas moleculares e grupos funcionais, dispõem de diferentes graus de afinidade com as fases móvel e estacionária e por conseguinte as suas velocidades de migração são distintas, permitindo assim sua separação. A migração diferencial resulta da diferença de equilíbrio dos analitos entre as duas fases imiscíveis e é determinada pelos fatores que

afetam este equilíbrio: composição da fase móvel, composição da fase estacionária e temperatura da separação. Mudanças em um ou mais destes parâmetros levam a alterações na migração diferencial (Cass; Degani, 2001; Collins; Braga; Bonato, 2010; Lanças, 2009; Lough; Wainer, 1995; Snyder; Kirkland; Glajch, 1997).

Os processos físicos responsáveis pelo alargamento de bandas são: (i) difusão de Eddy (ou de múltiplos caminhos), que estipula que a permeabilidade diferente da fase estacionária causa o alargamento de bandas pelos diferentes caminhos seguidos pela fase móvel; (ii) transferência de massa da fase móvel, o qual se refere às diferenças de fluxo em um mesmo caminho, ou seja, o fluxo central é maior do que os adjacentes; (iii) transferência de massa da fase móvel estagnada, onde as moléculas que se difundem para a fase móvel, entre as partículas porosas, transferem-se mais lentamente, alargando a banda; (iv) transferência de massa da fase estacionária, que aborda as diferenças na difusão das moléculas pelos poros da fase estacionária; e (v) difusão longitudinal, processo no qual as moléculas tendem a se difundir em todas as direções, fato observado em fluxos baixos (Cass; Degani, 2001; Snyder; Kirkland; Glajch, 1997). Os resultados são obtidos através da análise de cromatogramas, seja diretamente na superfície planar ou pelo sinal registrado após o eluato de uma coluna passar por um detector.

Os métodos de obtenção de informações quantitativos são específicos para cada tipo de cromatografia, porém alguns termos são mais gerais e comuns a todas as cromatografias e, portanto, serão apresentados a seguir (Collins; Braga; Bonato, 2010; Lanças, 2009).

Em cromatografia líquida, as bandas presentes em uma amostra devem apresentar distinção entre elas. A migração diferenciada de cada banda pode ser medida pela diferença entre o tempo que um componente passa pela coluna interagindo com a mesma ( $t_r$ ) e o tempo do componente que não interage com a fase estacionária ( $t_0$ ). Assim, tem-se a retenção ( $t'_R$ ) ajustada de uma determinada substância:

$$t'_R = t_r - t_0$$

Este parâmetro descreve a origem do processo de separação, pois em uma amostra com diferentes componentes, cada um deles passará



o mesmo tempo na fase móvel ( $t_0$ ), porém caso se separarem, cada um deles permanecerá tempos distintos (diferentes  $t'_R$ ) na fase estacionária (Lanças, 2009).

Diversos parâmetros representam o quanto uma separação cromatográfica é eficiente, os quais incluem:

- *resolução* ( $R_s$ ): mede a qualidade da separação, dado como sendo a diferença entre os tempos de retenção de dois componentes da amostra ( $t_1$  e  $t_2$ ) e pela média da largura de banda cromatográfica de ambos ( $w_1$  e  $w_2$ ), ou seja, ( $R_s > 1,0$ ): (2)

$$R_s = 2 \frac{t_2 - t_1}{w_1 + w_2}$$

- *capacidade de retenção* ( $k$ ): trata-se da capacidade de um sistema cromatográfico para reter os componentes da amostra, obtido através da Equação 3:

$$k = \frac{t_r - t_0}{t_0}$$

- *seletividade* ( $\alpha$ ): trata-se da seletividade do sistema expresso por Equação 4, estando relacionado com a capacidade do sistema em promover a separação. Assim, para o sistema poder separar os componentes de uma amostra,  $\alpha$  deve ser maior do que 1 (considerando-se um valor ótimo de  $\alpha$  igual ou maior do que 1,2)

$$\alpha = \frac{k_2}{k_1}$$

- *número de pratos teóricos* ( $N$ ): o qual descreve a dispersão do pico cromatográfico em relação ao seu centro, que constitui um método fácil para o controle diário da eficiência do sistema pode ser obtido através da Equação 5, sendo  $t_r$  o tempo de retenção do composto e  $w_{0,5}$  a largura do pico a meia altura:

$$N = 5,54 \left[ \frac{t_r}{w_{0,5}} \right]^2$$

- altura equivalente a um prato teórico ( $H$ ): é uma variável dependente do comprimento da coluna (Equação 6), assim relaciona  $N$  com o comprimento da coluna  $L$ , sendo que o número de pratos teóricos aumenta quando o comprimento da coluna também aumenta.

$$H = \frac{L}{N}$$

Uma forma de relacionar todos os fatores descritos anteriormente, temos a equação fundamental da cromatografia (Equação 7), da qual podemos concluir que a resolução de uma dada separação cromatográfica depende diretamente da capacidade de retenção dos componentes da amostra, da seletividade para a referida separação e da eficiência da coluna cromatográfica (Cass; Degani, 2001; Collins; Braga; Bonato, 2010; Lanças, 2009; Snyder; Kirkland, 1979).

$$R_s = \frac{(N)^{1/2}}{4} \left( \frac{k_2}{k_2 + 1} \right) \left( \frac{a - 1}{a} \right)$$

No entanto, a separação depende de vários fatores de ordem dinâmica, como fluxo do solvente e a velocidade com que se processam as interações químicas substância-fase móvel-fase estacionária. Uma curva que descreve a eficiência desse processo trata-se da equação de Van Deemter (Equação 8), que inclui os seguintes fatores: comprimento da migração, difusão longitudinal, transferência de massa na fase móvel, transferência de massa na fase estacionária e difusão de Eddy (Cass; Degani, 2001; Collins; Braga; Bonato, 2010; Lanças, 2009; Snyder; Kirkland, 1979).

$$H = A + \frac{B}{u} + C u^x$$

Onde  $C$  e  $x$  são constantes, com  $x$  permitindo valores menores do que 1.

### 11.3 Análise cromatográfica de corantes

Os corantes são substâncias altamente conhecidas e usadas há milhares de anos em tinturas de tecidos, papel, alimentos, fotografia, cosméticos e demais produtos (Guaratini; Zanoni, 2000). Alguns destes corantes podem apresentar relevante risco à saúde humana devido à sua alta toxicidade e carcinogenicidade (Guaratini; Zanoni, 2000; Yinon; Betowski; Voyksner, 1996), bem como a outros organismos vivos na biota aquática. Devido a sua alta empregabilidade e características únicas tem demandado vários métodos para análise em diferentes matrizes. Dentre estes, há amplo interesse em métodos capazes de avaliar tanto estes corantes quanto seus intermediários sintéticos e coprodutos de degradação em efluentes recebendo águas de residuárias industriais tais como: têxtil, papelaria, couro, produtos alimentícios, marcadores em gasolina e cosméticos. Outros compartimentos ambientais podem ser atingidos devido a despejo inadequado de águas residuárias industriais, como águas superficiais, solos e sedimentos dentre outros, causando uma série de impactos.

Análises de corantes sintéticos apresentam muitos problemas, pois não pertencem a uma única classe de compostos (Yinon; Betowski; Voyksner, 1996). Usualmente, estes corantes apresentam diferentes grupos funcionais, que compreendem a análise de compostos altamente iônicos quanto àqueles covalentes. Outro fator importante a ser considerado refere-se às diferenças de solubilidade, volatilidade, eficiência de ionização, entre outros (Yinon; Betowski; Voyksner, 1996) que, além das variedades de compostos, também influencia o processo de análise. Pequenas mudanças estruturais importantes para sua utilização como corante, influenciam drasticamente nas propriedades físico-químicas e estruturais e conseqüentemente na diversidade dos métodos de análises.

Os corantes são classificados de acordo com suas funções químicas: azo, antraquinona, de polimetina, ftalocianina, enxofre, arilmetano, estilbeno e cumarina. O uso de um corante geralmente refere-se ao modo pelo qual o corante é aplicado. Algumas das apli-

cações mais comuns são em meio ácido ou básico, como mordentes, pigmentos, solventes ou na presença de dispersantes (Yinon; Betowski; Voyksner, 1996).

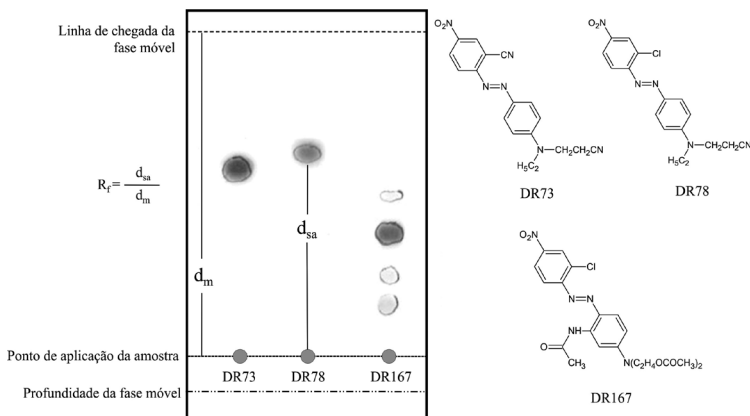
Uma complicação adicional está relacionada ao grau de pureza do corante, pois usualmente sua composição envolve a ocorrência dos precursores de síntese, que muitas vezes não são eliminados do produto final obtido. O resultado é uma mistura complexa caracterizada não só pelo próprio corante, mas também por vários outros compostos. Tal condição implica na necessidade de métodos cromatográficos, que permitam a separação desses compostos. No entanto, a maioria dos corantes, incluindo corantes do tipo azo e sulfonados, são não voláteis ou termicamente instáveis e, por conseguinte, não são passíveis de serem analisados por cromatografia em fase gasosa (CG). Deste modo, o método mais amplamente utilizado para as análises de corantes em diferentes matrizes e objetivos trata-se de análises por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

Dentro deste contexto há uma grande diversidade de métodos cromatográficos aplicados na análise de corantes e serão descritos a seguir.

### 11.3.1. Cromatografia de camada delgada

A cromatografia em camada delgada (CCD) é uma técnica de adsorção líquido-sólido. Nesse caso, a separação se dá pela diferença de afinidade dos componentes de uma mistura pela fase estacionária. A Figura 11.1 mostra um cromatograma obtido por CCD no qual se pode observar a diferença de afinidade das substâncias pela fase estacionária. No caso, a análise realizada na Figura 11.1 ilustra a aplicação de tal cromatografia para a verificação de pureza dos corantes têxteis do tipo disperso obtidos comercialmente, em análises realizadas pelo aluno de doutorado Jefferson Honorio Franco no laboratório do GEAr (Grupo de Eletroanalítica de Araraquara).

Figura 11.1 – Cromatograma típico por cromatografia de camada delgada, de corantes comerciais: Disperso vermelho 73 (DR73), disperso vermelho 78 (DR78) e disperso vermelho 167 (DR167), realizadas em placas de sílica gel com a seguinte proporção de solventes: tolueno:acetato de etila:acetona (4:1:0,5).



Por ser um método simples, rápido, visual e econômico, a CCD é a técnica predominantemente escolhida para o acompanhamento de reações orgânicas, sendo também muito utilizada para a purificação de substâncias e para a identificação de frações coletadas em cromatografia líquida clássica. Como ilustrado na Figura 11.1, pode-se observar a presença de impurezas no padrão comercial do corante DR167, onde mais uma banda cromatográfica foi detectada.

O parâmetro mais importante a ser considerado em CCD é o fator de retenção ( $R_f$ ), o qual é a razão entre a distância percorrida pela substância em questão e a distância percorrida pela fase móvel. Os valores ideais para  $R_f$  estão entre 0,4 e 0,6. A CCD pode ser usada tanto na escala analítica quanto na preparativa, dependendo da espessura da camada de adsorvente e na quantidade de amostra a ser analisada (Collins; Braga; Bonato, 2010; Degani; Cass; Vieira, 1998).

Um aperfeiçoamento da CCD para maiores eficiências foi o aparecimento da cromatografia em camada delgada de alta efi-

ciência (CCDAE), que se diferem no tipo de adsorvente. A CCD possui as partículas da fase estacionária em tamanhos que variam entre 4-25  $\mu\text{m}$ , enquanto a CCDAE apresenta partículas de 4-9  $\mu\text{m}$ . Dessa maneira, a CCDAE oferece melhor separação cromatográfica, apresentando bandas mais definidas e conseqüentemente permitindo até mesmo limites de detecção mais baixos (Collins; Braga; Bonato, 2010).

Durante muitos anos vários métodos de cromatografia em papel e em camada delgada foram amplamente empregados para as análises de corantes artificiais (Prado; Godoy, 2003). Os corantes alimentícios sintéticos, quando utilizados com as fases móveis e estacionárias adequadas, podem ser facilmente separados por CCD, como discute Kucharska e Grabka (2010). No entanto, para as análises de quatro principais corantes azos sulfonados em bebidas de laranja e uva, Andrade e colaboradores (De Andrade et al., 2014), enfatizam a necessidade de purificação dos extratos, pois a presença de açúcares, gorduras e outras substâncias podem impossibilitar a separação dos corantes. Para a determinação de substâncias por CCD e CCDAE utiliza-se normalmente a comparação dos valores de  $R_f$  com os valores obtidos de padrões. Com métodos usando a CCDAE, com análise densitométrica para a quantificação de corantes artificiais em bebidas alcoólicas e não alcoólicas bons resultados são obtidos em termos quantitativos (Anderton; Incarvito; Sherma, 1997; Dugar; Leibowitz; Dyer, 1994; Sayar; Özdemir, 1998).

Ainda a aplicação de CCD se destaca ainda para as análises de corantes têxteis do tipo azo em amostras ambientais, que devido à elevada hidrofobicidade destes corantes, podem ser facilmente identificados por esta técnica (Alves de Lima et al., 2007; Oliveira et al., 2007; Umbuzeiro et al., 2005).

Análises mais recentes destacam o avanço da técnica CCD acoplada ao detector de massas. Morlock e Brett apresentaram as análises de uma mistura de corantes lipofílicos por CCD-EM, onde se detectou a adição de outros corantes (não desejados) a mistura de padrões conhecidas, comprovando assim a eficiência da técnica (Morlock; Brett, 2015).

### 11.3.2. Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

A cromatografia líquida de alta eficiência é um importante membro de toda uma família de técnicas de separação, uma vez que consegue separar misturas que contêm um grande número de compostos semelhantes (Collins; Braga; Bonato, 2010; Degani; Cass; Vieira, 1998). Atualmente, seu emprego em vários laboratórios é considerado indispensável e são comuns: estudos com partículas pequenas de 1 até 10 µm, cromatografia no modo reverso, separação de compostos quirais e, particularmente, o uso de eluição por gradiente, bem como métodos especiais, tais como formação de pares iônicos. Como resultado, dificuldades anteriores ou separações impossíveis de compostos como corantes polares, isômeros, fármacos básicos e seus metabólitos, são agora mera rotina (Collins; Braga; Bonato, 2010).

O grande avanço na cromatografia em coluna foi o desenvolvimento e a utilização de suportes com partículas diminutas responsáveis pela alta eficiência, as quais tornam necessário o uso de bombas de alta pressão para a eluição da fase móvel devido a sua baixa permeabilidade (Collins; Braga; Bonato, 2010; Degani; Cass; Vieira, 1998; Snyder; Kirkland; Glajch, 1997).

As fases móveis utilizadas em CLAE devem possuir alto grau de pureza e estarem livres de oxigênio ou outros gases dissolvidos, sendo filtradas e degaseificadas antes do uso. A bomba deve proporcionar ao sistema vazão contínua sem pulsos com alta reprodutibilidade, possibilitando a eluição da fase móvel a um fluxo adequado (Cass; Degani, 2001; Collins; Braga; Bonato, 2010; Snyder; Kirkland; Glajch, 1997).

As válvulas de injeção usadas possuem uma alça de amostragem para a introdução da amostra com uma seringa e duas posições, uma para o preenchimento da alça e outra para sua liberação para a coluna. Existem alças de diversos volumes, sendo utilizadas geralmente alças na faixa de 5-50 mL para injeções analíticas e 0,5-2 mL para preparativas (Cass; Degani, 2001; Collins; Braga; Bonato, 2010; Snyder; Kirkland; Glajch, 1997).

As colunas utilizadas em CLAE são geralmente compostas de aço inoxidável, com diâmetro interno aproximadamente de 0,45 cm para

separações analíticas e de 2,2 cm para preparativas. O comprimento é variável, sendo comuns colunas analíticas de 5-25 cm e preparativas em torno de 25-30 cm (Cass; Degani, 2001; Collins; Braga; Bonato, 2010; Snyder; Kirkland; Glajch, 1997).

O detector mais utilizado para separações por CLAE é o detector de ultravioleta (UV), sendo também empregados detectores de fluorescência, de índice de refração, e eletroquímicos, espalhamento de luz, espectrômetros de massas, entre outros. Detectores de polarimetria para CLAE, recentemente desenvolvidos, diferenciam compostos quirais, por meio da rotação de seus estereoisômeros frente à luz plano-polarizada. O registro de dados, atualmente, é adquirido por computadores (Cass; Degani, 2001; Collins; Braga; Bonato, 2010; Snyder; Kirkland; Glajch, 1997).

A versatilidade atribuída às diferentes combinações entre fases móveis e fases estacionárias desta técnica possibilita análises e separações de uma ampla gama de compostos com alta eficiência. Tem sido utilizada em várias áreas da ciência, no acompanhamento de sínteses, em análises de pesticidas, feromônios, no isolamento de produtos naturais e sintéticos, na produção e controle de qualidade de medicamentos, dentre tantas outras aplicações (Cass; Degani, 2001; Collins; Braga; Bonato, 2010; Snyder; Kirkland; Glajch, 1997).

A coluna cromatográfica é onde se dá o processo de separação das substâncias que compõem a amostra, sendo sem dúvida o constituinte mais importante e mais crítico de um sistema cromatográfico. Há uma infinidade de colunas cromatográficas disponíveis para os mais diferenciados estudos de separação.

As separações em CLAE podem ocorrer por adsorção, partição ou ambos. O suporte mais comumente utilizado é a sílica. O uso de fases estacionárias líquidas adsorvidas a um suporte não tem grande aplicação devido à perda de fase estacionária. Sendo assim, com desenvolvimento de suportes modificados, a produção de uma imensa variedade de colunas com diferentes propriedades e tipos de seletividade foi então possibilitada. As fases assim obtidas são chamadas de quimicamente ligadas. Essas fases, dependendo da modificação feita ao suporte, podem atuar no modo normal, reverso



ou ambos (Cass; Degani, 2001; Collins; Braga; Bonato, 2010; Snyder; Kirkland; Glajch, 1997).

Na cromatografia em fase normal, a fase estacionária é mais polar que a fase móvel, e em fase reversa, a fase móvel é mais polar. Separações analíticas são predominantemente realizadas em fase reversa, pois são mais versáteis e apresentam baixos custos operativos relativos à fase normal, já que o principal eluente é a água, sendo também utilizados o metanol, a acetona e o tetra-hidrofurano, entre outros solventes de alta ou média polaridade. Dentre as colunas de fase reversa destaca-se a fase C18 (octadecilsilica) como sendo a mais utilizada (Cass; Degani, 2001; Collins; Braga; Bonato, 2010; Snyder; Kirkland; Glajch, 1997).

O uso pela CLAE torna-se intensificado quando não é possível ou quando não se obtém resultados satisfatórios em separações por cromatografia em papel e por camada delgada, ou para estudos mais detalhados de mais amostras mais complexas (MacRae, 1981; Prado; Godoy, 2003; Singh, 1982).

Uma ampla variedade de técnicas de CLAE acopladas com detectores do tipo UV-Vis, DAD ou espectrometria de massas tem sido utilizada para análises de corantes (Feng et al., 2011; Kucharska; Grabka, 2010; LI et al., 2015; Santos et al., 2015). O uso da CLAE para a análise de corantes tem apresentado resultados bastante satisfatórios, graças ao seu alto poder de separação e sua grande capacidade de detectar limites muito baixos e com elevados valores de recuperação (na ordem de 95%). Com tempos de análises mais curtos em relação aos observados em outras técnicas tradicionais para a aplicação em separações e identificações de corantes, os artificiais em especial, têm aumentado nos últimos anos (Love, 1984; MacRae, 1981; Prado; Godoy, 2003; Silva et al., 2011).

O uso de colunas de sílica nas primeiras determinações de corantes artificiais por CLAE apresentou alguns inconvenientes. Como os corantes artificiais são compostos muito polares, a adsorção era irreversível ou o tempo de análise muito longo, além de se obterem picos irregulares ou com muita cauda. Separações mais rápidas e eficientes foram obtidas com colunas de troca iônica (Passarelli; Jacobs, 1975; Prado; Godoy, 2004). A cromatografia de troca iônica é uma alternativa

para análises de soluções com forte hidrofobicidade (Prado; Godoy, 2003). Outra alternativa para as análises de corantes artificiais é a utilização de colunas de fase reversa C18 com gradiente de eluição e ou eluentes tamponados, que apresentam uma melhora significativa na seletividade, retenção e simetria dos picos (Boley et al., 1980). A fase móvel tamponada pode alterar de duas maneiras a afinidade do analito pela a fase estacionária, o tampão pode suprir a ionização ou pode reduzir a solubilidade do corante na fase móvel (Kucharska; Grabka, 2010; McKone; Ivie, 1980; Prado; Godoy, 2003).

A aplicação de condições apropriadas permite a análise da maioria dos corantes alimentícios e outros corantes por fase reversa. Neste caso, as amostras ionizadas devem ter seu pH corrigido de tal modo a se obter predominantemente a forma neutra da molécula. As características mais importantes que devem ser levadas em consideração durante o processo de seleção das condições de análises são as propriedades hidrofóbicas dos corantes e presença de moléculas com grupos ácidos. A hidrofobicidade de corantes do tipo azo é muito maior do que em outros corantes e, neste caso, é similar ao caso dos corantes com anéis de naftaleno em comparação aos corantes com anéis de benzeno. Na tentativa de melhorar a separação e o tempo de análise, realiza-se a adição de eletrólitos inorgânicos na fase móvel. Um modificador altamente empregado na análise de corantes trata-se do tampão acetato de amônio abaixo da concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pois concentrações mais elevadas levam ao aumento do tempo de retenção dos compostos (Kucharska; Grabka, 2010).

Outros aditivos, tais como, ácido fórmico também são empregados para a melhor eficiência na separação de corantes em fase reversa, como descrevem Zhu e colaboradores (Zhu et al., 2016) na separação de 16 corantes sintéticos utilizados em pimentas.

Os corantes têxteis, da classe dos dispersos, por serem compostos mais hidrofóbicos, apresentam maiores tempos de retenção, porém são facilmente analisados por colunas de fase reversa C18 e podem ser separados por combinação de acetonitrila e água, até mesmo sem adição de modificadores químicos, como observado no trabalho de Carneiro e colaboradores (Carneiro et al., 2010).

Tabela 11.1 – Exemplos de métodos cromatográficos utilizados em

Tipos de corantes	Corantes	Matrizes
Sintéticos	Tartrazina, Amaranato, Carmino Índigo, Amarelo Quinolina I, Ponceau 4R, Amarelo Sunset, Amarelo Quinolina II, Vermelho Allura, Vermelho 2G, Verde S, Carmoisina, Brilhante Azul, Amarelo Quinolina III, Azul Patente, Eritrosina	Alimentos industrializados; pó para gelatina; peixes
	Fast Garnet GBC, Sudan Laranja G, Sundan Amarelo, Para vermelho, Citrus vermelho 2, Sudan vermelho G, Toluidina vermelho, Sundan I, Pigmento Scarlet, Sudan II, Sudan Azul 2, Sudan Preto B, Sudan III, Sudan vermelho 7B, Sudan vermelho B, Sudan IV	Pimentas (condimentadas)
	Lipofílicos	Padrões comerciais
	Sudan I, Sudan II, Sudan III, Sudan IV	Produtos alimentícios; derivados alimentícios (músculos, fígados, peles e ovos); Degradação bacteriana
	40 diferentes corantes alimentícios (análise simultânea)	Bebidas não alcoólicas
	34 corantes solúveis em água	Produtos alimentícios
Corantes de cabelo	Azul básico 99, Ácido Violeta 43, Marrom básico 16, Vermelho básico 76, Amarelo básico 57	Tinturas comerciais
Têxteis	Corantes dispersos e ácidos	Amostras ambientais; Degradação forçada
	Disperso Azul 373, Disperso Laranja 37, Disperso Violeta 93	Amostras ambientais
Corantes naturais	Lac-corantes, Antraquinonas	Insetos; fibras e objetos antigos; Extratos de plantas

PI – par iônico;

FR – fase reversa.

## análises de corantes

Métodos Cromatográficos	Detector	Referências
CCD CLAE – PI CLAE – FR CL iônica	DAD EM	(De Andrade et al., 2014; Karanikolopoulos et al., 2015; Kucharska; Grabka, 2010; Prado; Godoy, 2004; Yamjala; Nainar; Ramiseti, 2016)
CLAE – FR	DAD	(Zhu et al., 2016)
CCD	EM	(Morlock; Brett, 2015)
CLAE – FR	EM	(LI et al., 2015; Xu et al., 2010; Yu et al., 2008)
CLAE – FR	EM	(Feng et al., 2011)
CLAE – FR	DAD EM	(LI et al., 2015)
CLAE – FR	DAD EM	(Franco; Silva; Zanoni, 2015; Hudari et al., 2014)
CLAE – FR	DAD EM	(Almeida; Silva; Zanoni, 2014, 2015; Bessegato et al., 2013; Zocolo et al., 2015)
CLAE – FR CCD	DAD	(Carneiro et al., 2010; Oliveira et al., 2007; Umbuzeiro et al., 2005)
CLAE – FR	DAD EM	(Deveoglu; Torgan; Karadag, 2012; Rafaëly et al., 2008; Santos et al., 2015)

Muitos métodos analíticos para a determinação de corantes já se encontram descritos na literatura, principalmente para a determinação destes em alimentos e amostras ambientais. A maioria dos métodos descritos emprega CLAE-DAD como técnica, no entanto, o espectro de UV de muitos corantes é bem similar. Com detectores de UV-Vis e DAD é muito difícil a obtenção de informação estrutural para a identificação de corantes, principalmente em amostras complexas. Assim, a espectrometria de massas se sobrepõe a intervenções espectrais obtidas por detectores de UV-Vis/DAD não somente por atingir alta sensibilidade em amostras complexas, mas também por fornecer informações estruturais com base na massa molecular e padrões de fragmentação quando utilizado espectrometria de massa sequencial (MS/MS) (Yamjala; Nainar; Ramiseti, 2016). A CLAE acoplada à espectrometria de massas tem seu emprego requerido por agências reguladoras para confirmações não ambíguas de determinados analitos em alimentos, além de permitir uma determinação rápida multirresidual em matrizes complexas e dados estruturais (Chen et al., 2013).

Um exemplo de tal versatilidade trata-se do trabalho de Feng e colaboradores, que utilizou CLAE-EM para a determinação simultânea de 40 corantes presentes em bebidas não alcoólicas (Feng et al., 2011). A alta eficiência, sensibilidade e exatidão obtida com análises de CLAE-EM tornam a técnica altamente poderosa, inclusive, para a investigação de corantes ilegais em produtos alimentícios.

Outra aplicação da análise por CLAE-EM, também utilizando fase reversa, trata-se de estudos de degradação de corantes de várias espécies, que permite avaliar desde a eliminação dos mesmos de uma determinada amostra, como também identificar produtos oriundos de degradação através de dados estruturais obtidos pela espectrometria de massas (Almeida; Silva; Zanoni, 2014; Bessegato; Cardoso; Zanoni, 2014).

Ainda na tentativa de se obterem melhores separações cromatográficas, utilizando fase reversa, Franco e colaboradores fizeram o uso de líquido iônico para maior eficiência na determinação dos corantes de cabelo semipermanentes em amostras de águas superficiais (Franco; Silva; Zanoni, 2015).

Dessa forma, muitos corantes já foram analisados por cromatografia, sendo a técnica a principal ferramenta utilizada para a determinação, quantificação, identificação, purificação e separação me tratando-se de análises de corantes. A Tabela 11.1 resume os principais corantes já analisados por CLAE, bem como os diferentes tipos de detectores adotados no desenvolvimento do método.

#### **11.4. Considerações finais**

Dentro deste contexto, é possível observar que os métodos cromatográficos são de grande relevância na análise de corantes, permitindo avaliação em diferentes níveis de concentração e aplicação nas mais diversas matrizes. Cada um dos métodos descritos apresenta potencialidades e peculiaridades compatíveis com a amostra a ser analisada e tipo de corante a ser analisado. Para análises qualitativas de amostras contendo mistura de corantes, o método CCD e CCDAE permite a obtenção rápida de resultados satisfatórios e baixo custo. Por outro lado, para determinações quantitativas e análises de amostras complexas, as técnicas de separação por CLAE são muito mais importantes, uma vez que permitem resultados mais eficientes e de maior confiabilidade. Equipamentos mais sofisticados, CLAE-EM estão entre os mais empregados para as análises de identificação e quantificação dos corantes nos mais diferenciados tipos de amostras, no entanto ainda demandam alto valor econômico.



# 12

## POLÍMERO MOLECULARMENTE IMPRESSO (MIP) COMO FASE SENSORA E COMO SORVENTE

*Marcos Vinicius Foguel e Maria del Pilar Taboada Sotomayor*

### 12.1 Noções gerais sobre MIPs

Corantes sintéticos são amplamente utilizados para tingimento de tecidos, papéis, celulose, plásticos, fotografias coloridas, alimentos, cosméticos e outros produtos industrializados. Existem mais de 100 mil tipos de corantes comerciais, com produção estimada de  $7,0 \times 10^5$  a  $1,0 \times 10^6$  toneladas anuais em todo o mundo (He et al., 2012).

Um grave problema que as indústrias enfrentam é o descarte dos efluentes contendo corantes, pois nas indústrias têxteis, por exemplo, são perdidos no processo de tingimento aproximadamente 50% dos corantes e cerca de 10 a 15% deles são descartados nos efluentes (Yang et al., 2009). O lançamento de efluentes têxteis no corpo receptor provoca uma degradação ambiental considerável, modificando a coloração natural e formando espumas na sua superfície (Silva et al., 2005).

Devido à toxicidade desses compostos e seus prejuízos ao meio ambiente, torna-se importante o desenvolvimento de materiais e métodos que possibilitem a detecção específica dessas moléculas, bem como a sua quantificação.

Dentre diversos modos para selecionar e concentrar moléculas distintas, um caminho que tem se mostrado inovador é a síntese de polímeros molecularmente impressos – MIPs (Molecularly Imprinted



Polymers). Os MIPs têm atraído considerável atenção na última década, pois realizam o reconhecimento específico por formarem cavidades que são complementares em tamanho e forma ao analito; sendo denominados também de polímeros biomiméticos por imitarem o sistema de reconhecimento biológico baseado em afinidade, semelhante aos sistemas específicos enzima-substrato e/ou antígeno-anticorpo (Tarley; Sottomayor; Kubota, 2005; Verli; Barreiro, 2005).

Os MIPs são produzidos por um polímero de crescimento em torno de uma molécula alvo que é utilizada como molde, de tal forma que um esqueleto polimérico é formado ao redor desta molécula ou de um composto com estrutura análoga. Atualmente, a polimerização por radicais livres (ou crescimento em cadeia) constitui o método de síntese mais importante para a conversão de monômeros em polímeros, de uma maneira geral, a reação é iniciada pela adição de calor ou pela exposição à radiação UV (Souza e Barbosa, 2009).

Uma vez que o polímero foi formado, a molécula empregada como molde é removida da estrutura polimérica por dissolução, por meio da lavagem com um solvente orgânico. Desta forma, as cavidades do MIP são reveladas e apresentam-se complementares em forma e tamanho ao analito de interesse. Posteriormente, o solvente utilizado para a remoção da molécula molde é removido por meio de evaporação, e os MIPs estão prontos para a religação da molécula alvo às cavidades específicas do polímero impresso, possibilitando a sua quantificação (Kindschy; Alocilja, 2005).

Para a síntese de MIPs, é importante avaliar alguns parâmetros em relação aos compostos necessários para tal síntese, como: a natureza e a concentração da molécula-molde, monômeros funcionais, monômeros estruturais, iniciadores radicalares e solventes (Souza; Barbosa, 2009). A molécula molde possui grande importância na síntese de MIPs, pois é a responsável pela definição da organização espacial dos grupos funcionais dos monômeros funcionais (Peçanha, 2012). Os monômeros funcionais são responsáveis pelas interações que se estabelecem nos locais de reconhecimento molecular. É muito importante assegurar a complementaridade entre a funcionalidade da molécula-molde e do monômero funcional (por exemplo, um doador

de prótons com um aceitador de prótons), de modo a maximizar a formação dos complexos e, portanto, o processo de moldagem molecular do polímero. Atualmente, encontram-se disponíveis comercialmente vários monômeros funcionais com estruturas e polaridades diversas e muitos outros podem ser obtidos com base em processos de síntese orgânica (Souza; Barbosa, 2009; Cormack; Elorza, 2004).

Os monômeros estruturais, também denominados como agente de ligação cruzada ou reticulação, desempenham três funções principais: controlar a morfologia da matriz polimérica, estabilizar os locais de ligação com capacidade de reconhecimento molecular e conferir estabilidade mecânica à matriz polimérica. Estes compostos devem possuir grupos que interajam de maneira estável ao monômero funcional para a formação da estrutura do polímero (Peçanha, 2012; Kareuhanon et al., 2009).

O solvente na síntese do MIP deve ser escolhido com cuidado, de acordo com os componentes da síntese do polímero. Pois, além de solubilizar todos os reagentes, o solvente não deve interferir na formação do complexo entre a molécula molde e o monômero funcional (Peçanha, 2012).

A função do iniciador radicalar é liberar radicais livres para possibilitar o início e a manutenção da reação de polimerização. Para a reação ser iniciada, é necessário algum estímulo físico, como o aumento da temperatura ou a incidência de radiação UV (Canevarolo, 2006; Figueiredo; Dias; Arruda, 2008).

O interesse na síntese e estudo dos MIPs vem aumentando significativamente devido as suas vantagens, tais como a capacidade de reconhecimento pré-determinado, potencial aplicação para uma ampla variedade de moléculas-alvo, relativa facilidade de preparação, baixo custo frente a alguns materiais biológicos, possibilidade de síntese em situações onde nenhuma biomolécula (receptor ou enzima) se encontra disponível ou quando elas possuem um alto custo, e resistência a ambientes adversos, nos quais biomoléculas naturais não resistiriam, como na presença de ácidos, bases, íons metálicos, solventes orgânicos, altas temperaturas e alta pressão (He et al., 2007; Haupt; Mosbach, 1999).

## 12.2 MIPs como sensor eletroquímico para corante

Devido às vantagens dos polímeros impressos relatadas acima, estudos recentes vêm utilizando os MIPs como fase sensora para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos, conhecidos como sensores biomiméticos.

Um sensor eletroquímico para o corante Sudan I utilizando eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de MIP para esse corante, sintetizado pelo método sol-gel, com nanopartículas de prata incorporadas para a amplificação do sinal eletroquímico foi desenvolvido por Chen et al. (2011). O monitoramento foi realizado por voltametria de varredura linear. O sensor proposto apresentou alta sensibilidade, com intervalo linear de  $0,1 \times 10^{-7}$  a  $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> e limite de detecção de  $2,0 \times 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup>. Além disso, apresentou boa seletividade quando comparado a compostos com estruturas químicas análogas ao Sudan I.

Soysal et al. (2013) realizaram a síntese de um polímero impresso para o corante azul de metileno e adicionaram esse MIP no preparo do eletrodo de pasta de carbono para o reconhecimento específico do corante. A avaliação da eficiência do polímero impresso foi realizada por voltametria de pulso diferencial, comparando o eletrodo na ausência do polímero impresso e na presença do MIP e NIP (polímero não impresso sintetizado da mesma forma que o MIP, no entanto sem adição da molécula molde). Os resultados obtidos mostraram que o eletrodo modificado com MIP foi o que apresentou a mais alta seletividade para o corante azul de metileno quando comparado a moléculas similares estruturalmente (azul de tionina e azul de toluidina).

## 12.3 MIPs como sensor óptico para corante

O emprego de MIP na área de sensoriamento óptico é recente, e visando a determinação de corante encontra-se reportado na literatura somente o trabalho de Foguel et al. (2015). O trabalho apresenta o desenvolvimento de um método barato e robusto para a detecção e

quantificação do corante têxtil Vermelho Básico 9 (BR9). Foi descrita a otimização da síntese do MIP e a imobilização deste polímero sobre um guia de onda óptico descartável de poliestireno com 4 cm de comprimento para o desenvolvimento de um sensor de onda evanescente da fibra óptica destinada à determinação e quantificação deste corante em diferentes matrizes e efluentes industriais. O elemento de detecção foi acoplado a um espectrofotômetro para o monitoramento e o corante BR9 pôde ser detectado em baixas concentrações ( $\sim 2 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), tornando-se assim um dispositivo promissor para a determinação deste composto em efluentes têxteis.

## 12.4 MIPs como sorventes na extração de fase sólida (SPE)

Os MIPs são amplamente empregados como uma alternativa promissora para os sorventes convencionais empregados na extração de fase sólida (SPE) devido à seletividade na extração em amostras complexas e são comumente chamados de MISPE (Qiujin et al., 2009).

Os relatos de MIPs para corantes são relativamente novos na literatura, sendo as primeiras publicações decorrentes de 2005. Puoci et al. (2005) realizaram a síntese de um polímero impresso para extração de fase sólida (MISPE) utilizando como molécula molde o corante Sudan I. Este corante sintético possui como agente cromóforo o grupo azo e é muito utilizado na indústria têxtil e foi, por muito tempo, empregado como corante alimentício, até a sua proibição devido à carcinogenicidade apresentada. No entanto, ainda é possível encontrar traços deste corante em alguns alimentos. Por essa razão, foi proposto um procedimento para concentrar este composto no MISPE a fim de realizar sua detecção por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Os resultados em matrizes alimentares sugeriram que a purificação pode ser considerada uma solução viável para a preparação de amostras em análise de rotina quando a quantidade de Sudan I for muito baixa (traços) e não for possível ser determinada diretamente pelo CLAE.

A determinação de diferentes corantes do tipo Sudan utilizando MISPE foi também reportado por Baggiani et al. (2009). O procedimento de extração resultou em um método confiável empregando o MISPE para posterior análise em CLAE. O polímero impresso foi seletivo para o analito utilizado como molécula molde, o Sudan I, e para os corantes azos relacionados: Sudan II, III, IV, Sudan Vermelho V e Sudan Vermelho 7B; enquanto que para os corantes azo permitidos para uso em alimentos (Vermelho Allura AC, Neococin e Amarelo Crepúsculo) não houve extração pelo MISPE.

MIPs para a extração de fase sólida do corante Sudan foram publicados amplamente no ano de 2012, porém de diferentes maneira: Yan et al. (2012) reportaram um polímero impresso para os corantes Sudan, cuja síntese foi realizada empregando uma molécula molde “imitadora”, isto é, compostos com estrutura química semelhantes a do analito de interesse. No caso deste trabalho, as moléculas empregadas como molde foram a fenilamina e o naftol. O MIP apresentou boa seletividade para o reconhecimento dos quatro corantes Sudan em solução aquosa, recuperação na faixa de 90,2 a 104,5% em amostras de tofu e limites de detecção e quantificação na ordem de  $\text{ng g}^{-1}$ . Desta forma, este método apresenta-se potencialmente aplicável para a determinação dos corantes Sudan em amostras de alimentos complexos. Polímeros magnéticos molecularmente impressos (Mag-MIP) foram desenvolvidos para a separação dos corantes Sudan de amostras de pimenta (Piao; Chen, 2012). Para isso, foram utilizados Sudan IV e ácido metacrílico como molécula molde e monômero funcional, respectivamente, e a polimerização ocorreu ao redor de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  encapsuladas com  $\text{SiO}_2$  funcionalizada. Foram avaliadas a isoterma e cinética de absorção, além da seletividade do Mag-MIP. Os analitos foram determinados por cromatografia líquida de alta eficiência, apresentando limites de detecção para os quatro tipos de corante Sudan na ordem de  $\text{ng g}^{-1}$  e valores de recuperação na faixa de 79,9-87,8%. Para a determinação dos corantes Sudan em amostras de pimenta e molho de tomates, uma fibra de microextração de fase sólida foi recoberta com MIP. O corante Sudan I foi empregado como molécula molde da síntese do polímero impresso e o revestimento da

camada de MIP sobre a fibra apresentou 0,55  $\mu\text{m}$  de espessura. Este revestimento ultrafino de MIP auxiliou na eluição eficiente da molécula molde e na cinética rápida de adsorção/dessorção do analito (Hu et al., 2012). Outro MIP para o corante Sudan I foi desenvolvido por Ren, He e Zhang (2014). Para isso foram sintetizados polímeros impressos molecularmente ocos (HMIP) com uma fina casca (*shell*) sólida, sendo que o núcleo (*core*) empregado foi o poliestireno, que após a formação da casca de  $\text{SiO}_2$  é removido. Os HMIPs possuem uma boa estabilidade morfológica sem deformação ou ruptura. O polímero formado ao redor da casca apresentou espessura média de 50 nm, assegurando assim uma transferência de massa mais rápida e uma maior eficiência na utilização da cavidade seletiva para a religação do analito. O material proposto foi aplicado para a extração do corante Sudan I em amostras de pimenta e a recuperação foi satisfatória, ficando na faixa de 95 a 108%.

Yan et al. (2007) e Su et al. (2007) sintetizaram um MIP de maneira muito semelhante para o corante verde malaquita (MG), que é um composto com funções antissépticas empregado no tratamento de peixes e apresenta potencialidade carcinogênica para humanos que consomem peixes tratados com esse corante. Os resultados indicaram que em ambos os trabalhos, o MIP apresentou boa seletividade e especificidade para o corante MG, podendo ser usado para separar o composto de interesse em frutos do mar, água e outras matrizes. Li et al. (2008) também desenvolveram um MIP empregando o corante MG como molécula molde, no entanto explorou a sua aplicação a grupos de corantes com estruturas muito semelhantes, como o verde leucomalaquita e violeta de genciana. Obtiveram resultados interessantes, mostrando que o MIP foi seletivo para um grupo de corantes com estrutura similar. Long et al. (2009a) seguiram com o emprego do corante verde malaquita (MG) como molécula molde para a síntese de polímero impresso e o empregou como MISPE. Porém, o objetivo do trabalho foi a determinação tanto dos corantes MG e violeta de genciana, que apresentam estruturas químicas análogas, como dos seus produtos de metabolização: verde leucomalaquita e violeta de leucogenciana. O MISPE proposto apresentou excelentes resultados de recuperação para a molécula molde e seus análogos, mostrando-se adequado para

o uso de análise de rotinas na extração de multirresíduos em produtos aquáticos. Bueno et al. (2010) e Zhao et al. (2010) descreveram sínteses de polímeros impressos para os corantes Verde Malaquita e Sudan, respectivamente, realizadas com diferentes compostos em relação aos trabalhos relatados anteriores, porém empregados para o mesmo fim, ou seja, para a extração em fase sólida dos corantes em amostras alimentícias para posterior monitoramento em um cromatógrafo líquido.

Polímero impresso foi empregado para a preparação de extratores em fase sólida altamente seletivos para corantes Cibacron Reativos por Al-Degs, Abu-Surrah e Ibrahim (2009). O corante Vermelho Cibacron Reativo é muitas vezes aplicado juntamente com os corantes Azul Cibacron Reativo e Amarelo Cibacron Reativo para o tingimento de tecidos de lã, algodão, nylon e seda. Apresentam difícil remoção dos efluentes, uma vez que são estáveis à luz, calor e agentes oxidantes e são biologicamente não degradáveis, podendo ser prejudiciais para a vida aquática mesmo em baixas concentrações. Os estudos de adsorção revelaram que o MIP permite uma extração eficiente do corante vermelho, mesmo na presença dos corantes azul e amarelo que possuem natureza química semelhante a do corante vermelho. Outro MIP empregando o corante Vermelho Reativo Cibacron como molécula molde foi desenvolvido por Abu-Surrah e Al-Degs (2010). Para a síntese deste polímero, foi empregado um complexo de cobalto a fim de catalisar a polimerização. A vantagem de utilizar tal metal é que produz polímeros com massas molares elevadas e distribuição de massa molar controlada. Como resultado, o MIP proposto apresentou-se altamente seletivo na extração de fase sólida para corantes aniônicos reativos.

Kyzas, Bikiaris e Lazaridis (2009) publicaram a síntese de dois MIPs para corantes de diferentes classes, o Vermelho Reativo e o Vermelho Básico. Após extenso estudo de caracterização e adsorção do analito aos polímeros, concluíram que os polímeros apresentaram elevada afinidade com as respectivas moléculas alvo.

MIP utilizando o corante Vermelho Allura como molécula molde foi sintetizado e utilizado como adsorvente em SPE para a extração dos corantes Amaranto, Ponceau 4R, Vermelho Allura, Pigmento Vermelho 1, Sudan I, II, III e IV e Sudan Vermelho G em amostra

de pimentas. O MISPE mostrou excelente recuperação para todos os nove corantes avaliados e adequado para o uso em análise de rotina para a extração de destes corantes em amostras de pimenta (Long et al., 2009b).

Um polímero impresso para o corante Tartrazina foi sintetizado por Luo et al. (2011b) empregando o brometo de 1-( $\alpha$ -metilacrilato)-3-metilimidazol como monômero funcional, que apresenta interações hidrofóbicas  $\pi$ - $\pi$ , eletrostática e ligações de hidrogênio com a molécula molde. O MIP foi empregado como adsorvente seletivo em extração de fase sólida do analito solúvel em água a partir de águas residuais e de refrigerantes. As medidas de recuperação do corante nas amostras foram mais eficientes e seletivas para o MIP proposto frente às colunas SPE comerciais analisadas, além de melhores linhas de base nos resultados obtidos por CLAE. Os mesmos autores publicaram a síntese de um MIP similar à descrita anteriormente para corantes ácidos, empregando a Tartrazina como molécula molde. No entanto, com a adição de nanopartículas magnéticas (Mag-MIPs). A vantagem da utilização das partículas magnéticas no núcleo do MIP é que o processo de separação se mostra mais simples e rápido, uma vez que podem ser facilmente recolhidas da amostra por um campo magnético externo, sem a utilização de centrifugação ou filtração adicional (Luo et al. 2011a).

Um polímero impresso molecularmente à base de titânio foi sintetizado pelo processo sol-gel, empregando o corante amarelo crepúsculo como molécula molde e sem o uso de monômero funcional e reagente de ligação cruzada. O MIP foi utilizado como um material de extração de fase sólida para o isolamento e pré-concentração de corantes com o grupo ácido sulfônico em bebidas. Os resultados mostraram que o MIP apresentou melhor seletividade, uma recuperação mais elevada e a capacidade de adsorção para os corantes ácidos sulfônicos em comparação com o polímero não impresso (NIP). As recuperações médias para os corantes com ácido sulfônico no MIP ficaram na faixa de 81,9% a 97,2% em amostras de refrigerantes (Li et al., 2013).

Todos os trabalhos reportados anteriormente realizaram a síntese do MIP empregando o método não covalente, no qual analito e mo-



números funcionais não formam ligações entre si, mas sim interações mais fracas, como ligação de hidrogênio, eletrostática, dipolo-dipolo etc. No entanto, Zhan et al. (2013) publicaram a síntese de um polímero impresso semicovalente para o corante Laranja Ácido II. A impressão semicovalente combina as vantagens dos métodos covalentes e não covalente, uma vez que a síntese é realizada por meio da ligação covalente entre o analito e o monômero funcional, e o reconhecimento deste analito pelo MIP já sintetizado é realizado por interação não covalente. Os autores analisaram a eficiência tanto do MIP convencional como do MIP com nanopartículas magnéticas (Mag-MIP). Para ambos o limite de detecção ficou na ordem de  $\text{ng L}^{-1}$  e a recuperação do corante Laranja Ácido II em amostras alimentícias e ambientais na faixa de 70 a 105%.

Para o corante Laranja Básico II, corante do tipo azo que é uma substância proibida em alimentos, foi desenvolvido um MIP por Li et al. (2014). Para isso, foi empregado o acrilato glicol rosina maleico como reagente de ligação cruzada e não os reagentes tradicionais para esse fim (etileno glicol dimetacrilato ou trimetilpropano trimetacrilato). Segundo os autores, a capacidade de impressão, seletividade e robustez do novo MIP foi superior aos polímeros sintetizados com os reagentes de ligações cruzadas tradicionais, podendo assim ser empregado como material para SPE na determinação deste corante em alimentos.

A extração do corante Rodamina B em amostras de alimento foi realizada por um MIP magnético por Su et al. (2015). O Mag-MIP desenvolvido apresentou rápido equilíbrio de adsorção, alta capacidade de impressão, seletividade significativa e recuperação no intervalo de 78,47 a 101,6%, mostrando-se assim um método promissor para ser utilizado como material de extração de fase sólida na determinação da adição ilegal deste corante em alimentos.

## 12.5 Conclusão

O emprego de polímeros molecularmente impressos para os mais diversos fins está em constante ascensão. No entanto, ainda existem poucos relatos da utilização destes materiais para a determinação e

extração de corantes. Com os diversos benefícios que o MIP apresenta, principalmente quanto à alta seletividade, simplicidade de preparo e robustez, o desenvolvimento de novos polímeros impressos para diferentes classes de corantes mostra-se bastante promissor, tanto para a aplicação como sorvente em SPE, como elemento reconhecedor de sensores eletroquímicos e ópticos.



## PARTE IV

# TRATAMENTO DE REJEITOS DE CORANTES

O setor têxtil tem um papel especial na economia Brasileira. No entanto, devido a seu grande parque industrial instalado, também gera grandes volumes de efluentes, contendo grande quantidade de corantes orgânicos sintéticos em seus resíduos. O efluente da indústria têxtil é uma mistura complexa de resíduos de corantes, eletrólitos, ajustadores de pH, agentes tensoativos, sais, metais, entre outros. No processo de tingimento pode se usar mais de 10 mil diferentes compostos que junto com os diferentes aditivos pode chegar a 1 kg destas substâncias químicas para 1 kg de tecido tingido. Além disso, cerca de 100 m<sup>3</sup> de água são consumidos em média para cada tonelada de tecido processado que na maioria das vezes não é reutilizada.

Por englobar diversos compostos com grupos funcionais diferenciados, os corantes apresentam grande variedade de reatividade, solubilidade, volatilidade, estabilidade, as quais não podem ser generalizadas. Deste modo, este efluente é um grande problema do setor têxtil, uma vez que se não forem tratados de maneira adequada, antes de serem lançados em águas naturais, podem atingir reservatórios e estações de tratamento de água, tornando-se um sério risco ambiental e à saúde humana.

A alta salinidade dos resíduos dos efluentes têxteis também é preocupante. Em média a tintura de 1 kg de algodão requer ao redor de 0,6

kg de NaCl, por exemplo. De acordo com dados da European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau (EIPPCB), estima-se que 0,2 milhões de toneladas de sal são lançadas no ambiente a cada ano nos países da comunidade europeia. No entanto, dados estatísticos sobre corantes ou sais descartados no efluente são raros no Brasil. A toxicidade destes eletrólitos é latente em relação à vida aquática e crescimento de bactérias e plantas, que por sua vez pode interferir na pressão osmótica das células dos organismos vivos.

Levantamentos recentes sobre as legislações reguladoras dos descartes destes efluentes têm demonstrado que embora haja uma grande quantidade de textos publicados, não há valores limites únicos para corantes e seus aditivos nos diferentes países. Os valores de coloração ainda são determinados por análise comparativa com soluções padrão ( $\text{mg L}^{-1}$  Pt-Co), com absorvância máxima entre 0,06 a 0,02 em comprimentos de onda entre 400 a 650 nm, respectivamente. No entanto, sabe-se que muitas vezes a simples descoloração decorre de degradações parciais, cujos produtos podem ser até mais danosos que o corante original.

Muitos países têm autorizado emissões com limite de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) tão alto quanto 200 a 600  $\text{mg L}^{-1}$  e tolerância de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) entre limites de 40  $\text{mg L}^{-1}$  a 4000  $\text{mg L}^{-1}$ . Poucos países têm critérios bem estabelecidos quanto a este tipo de efluente. A França, por exemplo, obriga as tinturarias a um rigoroso controle tanto de poluentes orgânicos quanto inorgânicos, como por exemplo: pH, temperatura, cor, DBO, COD, enxofre, nitrogênio, cloreto, fluoreto, sulfato, hidrocarbonetos, óleos e graxas, detergentes, cianetos, boro, fenóis, halogênios, compostos orgânicos, cromo total, cromo (VI), cobre, manganês, níquel, chumbo, estanho e zinco.

No Brasil, podemos destacar a diretriz 2004/21/CE do Inmetro, em vigor desde 01/2005 que limita a colocação no mercado europeu de artigos acabados como têxteis e couro tintos com corantes portadores de grupos azo, que por clivagem reductiva possam liberar determinadas aminas aromáticas, detectáveis em concentrações superiores a 30  $\text{mg L}^{-1}$ . Esta diretriz tem por objetivo atender as exigências da comuni-

dade europeia preocupadas em proteger a saúde da população que, numa exposição prolongada a estas substâncias, se tornaria suscetível à instabilidade genômica, que pode induzir à formação de tumores. Preocupada com eventuais prejuízos para os exportadores brasileiros, a Associação Brasileira de Têxteis e Confecções (Abit) e Associação Brasileira da Indústria Química (Abiquim) tem solicitado às empresas produtoras de corantes que atendam à Diretriz, coibindo a fabricação e comercialização destes corantes para artigos têxteis e couros.

A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (Cetesb) tem orientado desde 2002, as indústrias têxteis a adotarem processos produtivos menos poluidores. Para isto, tem divulgado um protocolo de cooperação técnica com o objetivo de fornecer informações, treinamento e tecnologias para a implementação de práticas que permitam a prevenção da poluição, redução do consumo de insumos energéticos e de matérias primas e a consequente redução da geração de resíduos. Dentre elas, destaca-se desde a recomendação pela reutilização da água dos setores de tinturaria e acabamento dos tecidos, quanto o reaproveitamento dos sais utilizados nos processos industriais. No entanto, não há no Brasil outras leis específicas que atendam à regulamentação do lançamento destes efluentes ou uma análise do grau de contaminação das águas superficiais por esses compostos e derivados.

A seguir apresentamos uma visão geral sobre os principais métodos de tratamento para remoção de corantes têxteis usando os métodos convencionais e aqueles com maior potencialidade para descoloração e degradação.



# 13

## ANÁLISE CRÍTICA DOS PROCESSOS EMPREGADOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

*Juliano Carvalho Cardoso, Guilherme Garcia Bessegato,  
Maria Valnice Boldrin Zanoni*

### 13.1 Panorama do setor têxtil no Brasil

O acelerado desenvolvimento industrial atrelado ao crescimento populacional e os longos períodos de seca têm provocado um aumento da escassez de água potável, culminando em um dos problemas mundiais mais relevantes para a sobrevivência dos organismos vivos da terra. Além disto, acoplado à busca pelo desenvolvimento econômico há uma preocupação vital para a melhoria da qualidade de vida do homem contemporâneo, e minimização da proliferação dos fenômenos de contaminação e degradação ambiental (Kunz et al., 2002). O crescimento populacional nos grandes centros tem gerado quantidades exageradas de resíduos domésticos e industriais, os quais, quando não gerenciados por sistemas eficazes de tratamento pode prejudicar drasticamente a qualidade de vida das comunidades e interferir em todas as formas de vida do planeta.

Estima-se que cerca 1/6 da população mundial não tem acesso à água potável. Deste universo, aproximadamente 5000 pessoas morrem por dia em função da ingestão da água poluída (Malato et al., 2009) e estes dados estatísticos deverão crescer em um futuro próximo.



Estima-se que 2/3 da população mundial serão migrantes em função do clima e teremos média de 1,8 bilhões de pessoas vivendo em escassez absoluta de água (Malato et al., 2009). Entre os vários fatores que contribuem para isto estão os ciclos hidrológicos, a mudança climática, o crescimento populacional e a pobreza, mas primeiramente a degradação da qualidade da água. Dentro do último fator, incluem-se: i) o descarte inapropriado de efluentes domésticos (contendo orgânicos biodegradáveis, nutrientes e bactérias), ii) os efluentes industriais (que incluem orgânicos e inorgânicos não biodegradáveis), e iii) atividade agrícola (as drenagens de fertilizantes, defensivos agrícolas, fezes de animais e materiais em suspensão). Dentre todos os rejeitos podemos destacar os provenientes de atividades industriais, que geralmente contém compostos recalcitrantes, tóxicos e/ou mutagênicos mesmo em baixas concentrações e que não são removidos e/ou degradados pelos processos convencionais nas estações de tratamentos de água (Richardson, 2008; Suárez et al., 2008; Wintgens et al., 2008).

Devido à vasta gama de atividades industriais, diversas classes de compostos podem ser lançadas em águas superficiais. Dentre esses compostos, destacamos os corantes, muito utilizados na indústria de alimentos, de higiene e cosméticos, de couro, tintas e vernizes e especialmente a têxtil.

No cenário mundial, a China/Hong Kong domina a indústria têxtil e é o maior produtor e consumidor de todos os tipos de fibra, sendo que em 2012, consumiram 38,5 milhões de toneladas de fibras, correspondendo a 62% de toda a fibra do mundo. Atualmente, a Ásia é responsável por 73% dos volumes totais produzidos no mundo. A Tabela 13.1 mostra os maiores produtores mundiais de têxteis e sua produção em 2012. Embora o Brasil seja o 5º maior produtor do mundo, participa de menos de 0,5% do comércio mundial, ocupando a 23ª posição no ranking de exportadores (China/Hong Kong são responsáveis por 36% das exportações). O setor têxtil no Brasil é responsável por 5,7% do valor total da produção de indústria de transformação, com faturamento de R\$ 58,2 bilhões em 2013, e emprega mais de 1,6 milhão pessoas em 33 mil empresas (Abit, 2013, 2015; Ghaly et al., 2014; Jiang et al., 2010).

Tabela 13.1 – Os 10 maiores produtores têxteis do mundo e sua participação no mercado mundial

Países	1000 ton.	% do mercado mundial
China/Hong Kong	41.152	54,0
Índia	6.299	7,9
Estados Unidos	5.000	6,3
Paquistão	3.230	4,0
Brasil	2.143	2,7
Indonésia	1.945	2,4
Taiwan	1.861	2,3
Turquia	1.527	1,9
Coreia do Sul	1.445	1,8
Bangladesh	1.014	1,3

Fonte: (Abit, 2015)

No entanto, apesar da importância econômica do setor têxtil para a geração de empregos e economia desses países, a geração de efluentes coloridos leva a uma grande preocupação ambiental, pois quando não tratados convenientemente e lançados a mananciais ou despejados nas estações de tratamento de água, representam grande problema.

A indústria têxtil é uma das maiores produtoras de efluentes líquidos poluentes devido à alta quantidade de água usada no processo de tingimento. A tintura de 1 kg de algodão, por exemplo, consome 200 L água que na maioria das vezes não são reutilizáveis (só a China consumiu 38,5 milhões de toneladas de fibras em 2012). Estima-se que 280 mil toneladas de corantes têxteis são lançadas em efluentes industriais todo ano ao redor do mundo (Jin et al., 2007; Saratale et al., 2011). Corantes azo compõe aproximadamente 70% do total de corantes utilizados ao redor do mundo, fazendo deles o grupo de corantes sintéticos mais amplamente utilizado e, portanto, os corantes sintéticos mais alastrados no meio ambiente (Saratale et al., 2011; Zhao; Hardin, 2007). Considerando os diversos segmentos que usam corantes além da indústria têxtil, tais como as indústrias de cosméticos, couro, papel, alimentos e farmacêutica (Saratale et al., 2011) (Konsowa, 2003; Shu; Huang, 1995; Szpyrkowicz; Juzzolino; Kaul, 2001) estima-se que cerca de 15% da produção mundial de corantes seja perdida para o meio ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação desses corantes (Robinson et al.,

2001; Saratale et al., 2011; Weber; Stickney, 1993). Na maioria das vezes estes rejeitos são descartados e a água não é reutilizável.

A descarga imprópria de efluentes têxteis, além de esteticamente desagradável, pode levar a uma redução na penetração da luz solar, interferindo nos processos de fotossíntese, diminuindo a concentração de oxigênio dissolvido, qualidade da água e resultando em efeitos de toxicidade aguda na fauna e flora (Saratale et al., 2011). Além disso, corantes azo também provocam efeito adverso em termos de carbono orgânico total, demanda bioquímica de oxigênio e demanda química de oxigênio, e certas classes de corantes, assim como seus subprodutos, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos (Kunz et al., 2002). Além disso, resíduos da indústria têxtil podem conter grande quantidade de sais proveniente da correção do banho de tintura, produtos auxiliares do processo tais como acidulantes, antiespumantes, agentes sequestrantes de metais e surfactantes em níveis acima dos permitidos pelas leis de proteção ambientais, bem como aditivos da etapa do acabamento que contem grande quantidade de corantes não fixados por lavagens usuais, gomas etc. O processamento industrial e os despejos líquidos gerados pela indústria têxtil são complexos. Numerosas operações são necessárias para dar ao tecido a cor e funcionalidade desejada, mudando sucessivamente o rejeito final (Cavalcanti, 2009; Ghaly et al., 2014; Vandevivere; Bianchi; Verstraete, 1998). Estes variam sazonalmente em função da variação das novas cores e tecidos usados em diferentes estações do ano. Seus rejeitos podem ainda serem parcialmente degradados gerando novos produtos. Dado o grau de variedade de fibras, corantes, auxiliares e produtos de acabamento em uso, esses processos geram efluentes de grande complexidade e diversidade química (Vandevivere; Bianchi; Verstraete, 1998).

Dentro deste contexto, o tratamento de efluentes na presença de corantes tem despertado grande atenção para garantir um efluente final dentro dos padrões previstos nas legislações ambientais, preservando assim o meio aquático/solo receptor. A escolha do processo ou da sequência do processo de tratamento depende de uma série de fatores, tais como: características iniciais do efluente, qualidade do efluente após tratamento, custo, disponibilidade de área e tecnológica.

Desta forma, o conhecimento da composição de cada efluente gerado antes de se adequar o tratamento mais eficiente deveria ser o foco antes do seu descarte. Entretanto, em virtude da diversidade de seus componentes, variabilidade das exigências de novas cores pelo setor da moda mundial, a oferta de novos corantes sintetizados a cada estação com o intuito de atender um mercado volátil e exigente dificulta enormemente a análise e prospecção da composição das águas de rejeitos bem como dos danos aos seres vivos e ao meio ambiente.

Assim, é importante conhecer um pouco sobre os principais tipos de corantes, estruturas e classificação antes do desenvolvimento de um sistema que promova com eficiência o tratamento destes resíduos gerados.

### **13.2. O tratamento de efluentes da indústria têxtil**

O desafio de propor métodos de tratamento eficazes na remoção de corantes amplamente usados na indústria têxtil começa pela grande diversidade de corantes e propriedades físicas e químicas diferenciadas dos mesmos. Há três diferentes tipos de fibras utilizados na manufatura de produtos têxteis: fibras de celulose, proteínas e sintéticas. Cada tipo de fibra é tingida com um tipo diferente de corante: fibras de celulose com corantes reativos, diretos, naftol e índigo; fibras de proteínas com corantes ácidos e lanaset; e fibras sintéticas com corantes dispersos, básicos e diretos (Ghaly et al., 2014; Guaratini; Zanoni, 2000).

A classificação dos corantes também é baseada principalmente na estrutura química, cor e método de aplicação segundo o Color Index (CI) que tem sido editado continuamente desde 1924. Dependendo do grupo cromóforo, os corantes podem ser classificados em várias classes: azo; arilmetano; antraquinonas; acridina; nitro; xantenos; amino-quinino etc. (Rauf; Meetani; Hisaindee, 2011). A Tabela 13.2 exemplifica alguma das classes de corantes e das estruturas químicas mais usadas.

Tabela 13.2 – Classificação dos corantes baseada na estrutura molecular

Classe	Estrutura	Corante Representativo	Estrutura
Acridina		Acridine O	
Azo		Amido B	
Diarilmetano		Auramine O	
Antraquinona		Carmine	
Triarilmetano		Malaquite green	
Nitro		Naphthol	
Xanteno		Rhodamine B	
Quinona- imina		Safranin O	

Dentre a variedade de corantes sintéticos disponíveis mostrados na Tabela 13.2, os corantes do tipo azo são os mais amplamente utilizados (60-70%) principalmente nas indústrias: têxtil; papel; couro; gasolina; aditivos; alimentos; cosméticos; xerografia etc. Devido a sua toxicidade e persistência, a sua remoção nos efluentes e avaliação de sua periculosidade ambiental e saúde humana é um assunto bastante popular e muitos trabalhos têm sido publicados a respeito desses temas

(Almeida; Silva; Zanoni, 2014; Chequer et al., 2013; Oliveira et al., 2006; Paschoal; Anderson; Zanoni, 2009; Rauf; Meetani; Hisaindee, 2011; Sakthivel et al., 2003; Saratale et al., 2011; Shu; Huang, 1995; Solís et al., 2012; Zanoni; Sene; Anderson, 2003).

Os corantes azo são caracterizados pela presença de nitrogênio na forma de grupamento ( $-N=N-$ ), que são geralmente ligadas a duas porções da qual pelo menos uma, mas normalmente são ambos os grupos aromáticos (benzeno ou os anéis de naftaleno). Alguns exemplos representativos de corantes azo são os seguintes: Methyl Orange, Acid Orange 7, Acid Orange 20, Orange II, Methyl Red, Reactive Red 2, Reactive Orange 16, Reactive Black 5, Congo Red, Solvent Red 1, Direct Blue 160, Basic Yellow 15, Basic Blue 41, Disperse Orange 1, Disperse Red 1, Amido Black, Remazol Brilliant Orange 3R, Amarant etc. (Guarati; Zanoni, 2000; Saratale et al., 2011).

Dependendo do número de ligações  $-N=N-$  na molécula, os corantes azoicos podem ser classificados como monoazo (Laranja Ácido 7, Laranja G, vermelho de metilo, etc.), diazo (Congo Red), triazo (Reactive Red 120, Naphthol azul, preto, etc.) e triazina (Reactive vermelho brilhante K-2G, Procion vermelho MX-5B etc.). A cor também é determinada pelas ligações azo e cromóforos auxocromos associados. De modo geral, estas ligações são as mais ativas nas moléculas e podem ser oxidadas pela parte positiva ou radical hidroxila ou reduzida por elétrons na banda de condução. A clivagem do grupo  $-N=N-$  conduz sempre à descoloração de corantes, embora algumas modificações no substituinte possam alterar cor ou promover a cor também.

A biotransformação destes corantes com grupamento azo-aromático pode ser responsável pela formação de amins aromáticas, benzidinas e outros intermediários com potencialidade carcinogênica (Guarati; Zanoni, 2000) cuja toxicidade pode ser mais elevada do que a do composto original. Desde a segunda metade do século XX que a comunidade científica tem demonstrado de forma inequívoca que as amins aromáticas possuem ação mutagênica e carcinogênica no homem e em algumas espécies de animais. Apesar de, in vivo, a formação de adutos covalentes com o DNA ser um acontecimento que depende de vários fatores, tais como: grau de exposição, tipo de composto e fenótipo dos indivíduos,

a sua capacidade de induzir alterações permanentes e hereditárias no conteúdo genético celular está largamente comprovada (Elmorsi et al., 2010; Habibi; Talebian, 2007; Hisaindee; Meetani; Rauf, 2013; Oliveira et al., 2006; Tehrani-Bagha; Mahmoodi; Menger, 2010).

Desta forma, o desenvolvimento de processos que promovam a completa degradação dos compostos azo com grande eficiência não tem solução fácil. Diante deste desafio, diversas técnicas de tratamento primárias, secundárias e terciárias desses efluentes vêm sendo investigadas no intuito de minimizar danos provocados pelo lançamento desses resíduos em águas superficiais. Estas incluem floculação, coagulação química, sedimentação simples, lagoas de aeração, lodo ativado, filtros biológicos, osmose reversa e eletrodialise. No entanto, esses tratamentos não são eficazes na remoção de todos os tipos de corantes e outros químicos usados pela indústria (Ghaly et al., 2014; Robinson et al., 2001). Uma alternativa que é bem consolidada na literatura são os processos oxidativos avançados (POAs), baseados na geração de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), altamente oxidantes e não seletivos, capazes de degradar compostos orgânicos. Há vários processos capazes de gerar esses radicais, entre eles UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , fotocatalise heterogênea/fotoeletrocatalise ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ), ozônio e Fenton e foto-Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ). Esses processos não produzem resíduos ao fim do tratamento e, devido ao alto potencial oxidativos dos radicais  $\cdot\text{OH}$ , são capazes de degradar estruturas complexas, geralmente levando a subprodutos menos tóxicos e até mesmo a mineralização completa (Andreozzi et al., 1999; Ghaly et al., 2014; Pignatello; Oliveros; MacKay, 2006)

Embora vários trabalhos envolvendo processos oxidativos avançados sejam encontrados na literatura, a adequação dos POAs a tratamento de efluente em grande escala ainda é incipiente. A ampliação da eficiência deste sistema demanda um trabalho árduo devido à complexidade dos efluentes gerados por este setor, ao grande volume gerado durante a produção e à capacidade de armazenamento de cada empresa. O processo, portanto, deve considerar essas variantes para obter um efluente final adequado para descarte. A seguir reportamos uma compilação dos principais métodos de tratamento descritos na literatura para tratamento de efluentes na presença de corantes.

Pesquisas mais recente têm se concentrado em buscar alternativas mais eficientes para remover cor e compostos recalcitrantes. A Tabela 13.3 mostra diferentes formas de tratamento, apontando suas principais vantagens e desvantagens.

Tabela 13.3 – Vantagens e desvantagens gerais dos métodos de remoção de corantes de efluentes industriais atualmente em uso

Método	Vantagens	Desvantagens
Peróxido de hidrogênio	É um oxidante ambientalmente amigável	Não é efetivo para todas as classes de corantes, pois seu potencial de oxidação não é muito alto
Reação de Fenton foto-Fenton	Descoloração efetiva e até mineralização de corantes solúveis e insolúveis, pois gera radicais hidroxila. 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 complexos 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 laboratório, 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 eficácia da bioremediação.

Fonte: Joshi; Bansal; Purwar, 2004; Robinson et al., 2001



A seguir será apresentado um resumo das tecnologias emergentes listadas na Tabela 13.3.

### 13.2.1. Tratamentos físicos

Por muito tempo, a coagulação tem sido um dos únicos métodos praticáveis na remoção de cor e tratamento de efluentes de uma vasta gama de atividades industriais. O tratamento primário em uma planta de convencional de tratamento consiste de coagulação e flotação, os quais removem partículas coloidais de cor, turbidez e bactérias. São adicionados coagulantes, geralmente Fe(III) ou Al(III) em concentração suficientemente alta para formação de precipitados de hidróxidos desses metais. O particulado coloidal fica envolvido no precipitado e acomoda-se junto com o mesmo. Foi mostrado que o Fe(III) é mais eficiente na remoção de cor, porém a escolha do coagulante adequado depende do tipo dos corantes a serem descoloridos. Por exemplo, alumínio é ineficiente na descoloração de corantes azo, reativos, ácidos e básicos, mas é bom no tratamento de corantes dispersos e sulfonados. Assim, combinações de vários coagulantes podem ser utilizadas para alcançar maior eficiência. No entanto, essa técnica não é capaz de tratar todos os tipos de corante, em especial os corantes catiônicos que não coagulam. A maior desvantagem da coagulação/floculação é a geração de uma grande quantidade de lodo tóxico, que gera novos problemas de manuseio e tratamento desse resíduo. O reaparecimento da cor em etapas seguintes devido à oxidação também é observado além dessa técnica aumentar os níveis de sólidos totais dissolvidos (Joshi; Bansal; Purwar, 2004).

Pelo fato de corantes sintéticos não serem removidos por métodos tradicionais, um método físico econômico que tem sido proposto é a adsorção de corantes sintéticos sob suportes sólidos eficientes e baratos (Gupta; Suhas, 2009; Joshi; Bansal; Purwar, 2004; Robinson et al., 2001), principalmente com a utilização de carvão ativado como adsorvente e no tratamento com membranas. Estudos relacionados a tratamentos físicos são brevemente descritos na sequência (Robinson et al., 2001).

### 13.2.1.1. Adsorção

As técnicas de adsorção tornaram-se mais populares recentemente devido a sua eficiência na remoção de poluentes muito estáveis para remoção por métodos convencionais e por se apresentarem economicamente viáveis. A remoção de cor é resultado de dois mecanismos: adsorção e troca iônica, e é influenciada por muitos fatores físico-químicos, tais como, interação corante/adsorvente, área superficial de adsorvente, tamanho da partícula, temperatura, pH e tempo de contato (Forgacs; Cserhádi; Oros, 2004; Joshi; Bansal; Purwar, 2004; Robinson et al., 2001).

O carvão ativado é o método mais comum de remoção de cor por adsorção e é muito efetivo na remoção de corantes catiônicos mordentes e ácidos e em menor extensão de corantes dispersos, diretos, vat e reativos. A eficiência de remoção depende do tipo de carvão utilizado e das características da água residuária. As taxas de remoção podem ser melhoradas pelo uso de altas doses, apesar de a regeneração e a reutilização resultarem em uma diminuição da eficiência. O carvão ativado, assim como outros métodos de remoção de corantes, pode ser um método apropriado para um tipo de efluente e ineficiente para outro. O carvão ativado deve ser reativado ou a disposição do material concentrado deve ser providenciada. A reativação resulta na perda de 10-15% do adsorvente (Robinson et al., 2001)

Cavacos de madeira apresentam uma boa capacidade de adsorção para corantes ácidos devido à dureza, mas são menos eficientes que o carvão ativado. Longos tempos de contato são necessários. A madeira adsorvente pode ser queimada para geração de energia. Outra alternativa é o uso de uma mistura de carvão e cinzas. Uma alta concentração de cinzas aumenta a taxa de adsorção, pois aumenta a área superficial disponível para adsorção. A sílica gel é efetiva na remoção de corantes básicos, mas reações paralelas inviabilizam sua utilização comercial (Robinson et al., 2001).

Recentemente materiais baratos e disponíveis têm sido avaliados como potenciais adsorventes de corantes: quitina, quitosana, serragem, casca de arroz, restos de algodão e lodo ativado, por exemplo. Vários

estudos também têm mostrado a eficiência da técnica de biossorção, uma vez que vários biomateriais (como leveduras, fungos, bactérias, biomassa) são capazes de biodegradar e biossorver corantes, assunto tratado na seção de tratamentos biológicos (Joshi; Bansal; Purwar, 2004; Srinivasan; Viraraghavan, 2010).

### **13.2.1.2. Separação por membranas**

A filtração por membranas é uma tecnologia extensivamente utilizada em indústrias para concentrar, purificar e aumentar a qualidade do produto final. Pode ser dividida em quatro categorias: osmose reversa, nanofiltração, ultrafiltração e microfiltração. A maior diferença entre elas é o tamanho dos solutos que são capazes de filtrar: A ultrafiltração é usada para separar solutos com tamanhos moleculares entre 0.001  $\mu\text{m}$  e 0.1  $\mu\text{m}$ . Compostos com peso molecular menores que 1000 são separadas somente por nanofiltração ou osmose reversa (Joshi; Bansal; Purwar, 2004).

Este método clarifica, concentra e separa continuamente o corante do efluente. Tem características que o tornam especialmente interessante: resistência à temperatura e condições químicas e biológicas adversas. A principal vantagem é que o processo de concentração é alcançado sem nenhuma entrada de energia térmica ou mudança de estado, tornando-o eficiente energeticamente. O resíduo concentrado pode apresentar problemas de disposição. Isto, mais o alto investimento inicial, a possibilidade de obstrução e a necessidade de reposição da membrana são as principais desvantagens. É um método apropriado para reciclagem de água dentro da unidade industrial se o efluente contém baixas concentrações de corantes, mas não consegue reduzir o teor de sólidos dissolvidos, o que torna o reuso da água difícil (Joshi; Bansal; Purwar, 2004; Robinson et al., 2001).

### **13.2.1.3 Troca iônica**

A troca iônica não tem sido amplamente utilizada para o tratamento de efluentes contendo corantes, principalmente devido à impossibili-

dade dos trocadores de remover uma grande variedade de corantes. A água residuária é passada através da resina trocadora de íons até que os sítios de troca estejam saturados. Corantes catiônicos e aniônicos podem ser removidos desta forma. As vantagens deste método incluem a manutenção da resina na regeneração, a recuperação do solvente após o uso e a remoção de corantes solúveis. A maior desvantagem é o custo. Solventes orgânicos são caros, e o método de troca iônica não é efetivo para corantes dispersos (Robinson et al., 2001).

#### **13.2.1.4. Irradiação UV**

Quantidades suficientes de oxigênio dissolvido são necessárias para que substâncias orgânicas sejam degradadas eficientemente por radiação. O oxigênio dissolvido é consumido muito rapidamente, portanto um fornecimento constante e adequado é necessário. Isto tem efeito no custo. Efluentes contendo corantes podem ser tratados em um reator borbulhador de tubo duplo. A eficiência do tratamento só foi comprovada em escala laboratorial (Robinson et al., 2001).

#### **13.2.1.5 Coagulação eletrocinética**

É um método economicamente viável para remoção de corantes. Envolve a adição de sulfato ferroso e cloreto férrico, que permitem uma excelente remoção de corantes diretos de efluentes. Não é um método abrangente, pois não remove eficientemente corantes ácidos. O custo dos reagentes é elevado. A concentração ótima de reagentes depende da carga estática do corante em solução e o lodo formado com a coagulação é de difícil remoção. Ocorre a produção de grandes quantidades de lodo e isto acarreta altos custos de disposição (Robinson et al., 2001).

### **13.3. Tratamentos biológicos**

A aplicação de micro-organismos para biodegradação de corantes azo é uma alternativa atraente para o desenvolvimento de processos

para tratamento de efluentes têxteis. Métodos biológicos são ambientalmente amigáveis, produzem menos lodo do que alguns métodos físicos e químicos, são relativamente baratos já que o custo de operação é baixo. A descoloração microbiana pode ocorrer via bioissorção ou por degradação enzimática, ou pela combinação das duas. A efetividade da descoloração depende das características dos corantes, bem como das características físico-químicas do efluente como pH, temperatura, conteúdo de sal e presença de outros contaminantes orgânicos (Kau-shik; Malik, 2009; Solís et al., 2012).

A bioissorção pode ser utilizada para remoção de corantes por meio de biomassa de algas, leveduras, fungos filamentosos e bactérias. A capacidade de bioissorção de um micro-organismo é atribuída aos heteropolissacarídeos e lipídios componentes da parede celular que contêm diferentes grupos funcionais, incluindo grupos amino, carboxila, hidroxila, fosfato e outros grupos carregados, surgindo fortes forças de atração entre o corante azo e a parede celular. A efetividade da bioissorção depende do pH, temperatura, força iônica, tempo de contato, do tipo de micro-organismo e da concentração e estrutura química do corante (Solís et al., 2012; Srinivasan; Viraraghavan, 2010).

Corantes azo são componente xenobióticos deficientes em elétrons devido a sua ligação azo ( $-N=N-$ ) e em muitos casos eles possuem grupos sulfônicos ( $SO_3^-$ ) ou outros grupos retiradores de elétrons, gerando deficiência eletrônica e tornando o corante menos suscetível à degradação por micro-organismos. Sob condições apropriadas, eles podem ser degradados por redutases. Enzimas azoredutases catalisam a reação de quebra da ligação azo na presença de equivalentes redutores, como por exemplo FADH, NADH e NADPH. Várias enzimas que reduzem ligações azo já foram identificadas e estão presentes em micro-organismos, tais como bactérias, algas e leveduras. A degradação oxidativa de corantes azo é catalisada por enzimas peroxidase e fenoloxidase, tais como manganês peroxidase (MnP), lignina peroxidase (LiP), lacase (Lac), tirosinase (Tyr), demetilase, peroxidases e celobiose desidrogenase. Tais oxidases pode ser encontradas em fungos filamentosos, bactérias e leveduras (Solís et al., 2012).

Os tratamentos biológicos apresentam grande interesse por representarem uma solução de custo mais acessível. Visto que os processos biológicos tradicionais não alcançam eficiência na remoção de cor, outros organismos vêm sendo estudados, como os descritos a seguir (Robinson et al., 2001).

### 13.3.1. Descoloração por fungos de decomposição branca

Fungos de decomposição branca são aqueles organismos capazes de degradar a lignina, o polímero estrutural encontrado em plantas lenhosas. Os fungos de decomposição branca mais estudada em termos de degradação xenobiótica, são os *Phanerochaete chrysosporium*. Este fungo é capaz de degradar toxinas, PCBs (bifenilas policloradas) e outros organoclorados. Estudos demonstram que o *P. chrysosporium* pode descolorir efluentes de têxteis em até 99% em 7 dias (Robinson et al., 2001).

Fungos de decomposição branca são capazes de degradarem corantes usando enzimas, tais como as ligninas peroxidases (LiP), peroxidases manganês dependentes (MnP). Outras enzimas usadas para este propósito incluem enzimas produtoras de  $H_2O_2$ , tais como glicose-1-oxidase e glicose-2-oxidase, junto com lacase e uma enzima fenoloxidase. Estas são as mesmas enzimas usadas para a degradação da lignina. Azocorantes, a maior classe de corantes produzidos comercialmente, não são prontamente degradados por micro-organismos, mas podem ser degradados pelo *Phanerochaete chrysosporium*. Outros fungos, como *Hirschioporus larincinus*, *Inonotus hispidus*, *Phlebia tremellosa* e *Coriolus versicolor* também descoram efluentes contendo corantes.

Apesar dos fungos de decomposição branca terem provado remover a cor de fermentações líquidas, a produção de enzimas também demonstrou ser pouco confiável. Isto se deve principalmente ao ambiente pouco familiar das fermentações líquidas. A habilidade de utilizar estes fungos em seu ambiente natural significa que eles são mais eficazes em fermentação em estado sólido (Robinson et al., 2001).

### 13.3.2 Outras culturas microbianas

Algumas culturas bacterianas mistas de uma grande variedade de habitat também podem promover descoloração de moléculas de corantes diazo em 15 dias. Estes micro-organismos têm a limitação de requererem um processo de fermentação, e, portanto, são incapazes de tratar volumes maiores de efluentes têxteis.

Sob condições aeróbias os corantes azo não são metabolizados prontamente. Entretanto, os produtos intermediários formados por este processo de degradação resultaram em ruptura dos caminhos metabólicos e os corantes não foram realmente mineralizados. Sob condições anaeróbias, como em sedimentos anóxicos (sem presença de oxigênio), muitas bactérias podem reduzir corantes azo pela ação de redutases citoplasmáticas solúveis não específicas, conhecidas como azo redutases. Estas enzimas resultam na produção de aminas aromáticas não coloridas, as quais podem ser tóxicas, mutagênicas e possivelmente carcinogênicas para animais. Evidências sugerem que processos adicionais podem ser envolvidos na redução de azo corantes. Muitas bactérias reduzem uma variedade de corantes azo sulfonados e não sulfonados sob condições anaeróbias sem muita significância (Robinson et al., 2001).

### 13.3.3 Adsorção por biomassa microbiana viva ou morta

A acumulação de substâncias químicas por biomassa microbiana é chamada de bioacumulação. Bactérias mortas e fungos foram usados com o propósito de remover cor de efluentes contaminados com corantes. Corantes têxteis variam grandemente em suas composições e, portanto, suas interações com os micro-organismos dependem da composição de um corante em particular e da composição específica de certa biomassa. Pode-se dizer que certos corantes têm especial afinidade por certas espécies de micro-organismos (Forgacs; Cserháti; Oros, 2004; Robinson et al., 2001; Solís et al., 2012).

Dentre os diversos processos utilizados para o tratamento de efluentes têxteis, aqueles baseados no uso dos processos oxidativos avançados vêm ganhando destaque, pois podem ser empregados isoladamente

ou em combinação com tratamentos físico-químicos ou biológicos, podendo ser realizado como pré ou pós-tratamento, conforme o objetivo a ser alcançado. Caso sejam empregados de forma isolada, é necessário realizar uma oxidação completa das substâncias, de forma a torná-las inofensivas do ponto de vista ambiental. Combinando-se os processos avançados com um tratamento prévio ou posterior, pretende-se, em geral, apenas a transformação dos compostos tóxicos e/ou recalcitrantes em substâncias biodegradáveis ou em substâncias facilmente elimináveis por processos físico-químicos. Portanto, a otimização de alguns parâmetros importantes para este processo devem ser cuidadosamente avaliados antes do início do tratamento.

### 13.4 Métodos químicos e os processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos são os mais usados para a descoloração por via química, principalmente devido a sua simplicidade de aplicação. Os principais agentes oxidantes são o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), o hipoclorito de sódio ( $NaClO$ ) e o ozônio ( $O_3$ ).

O tratamento com hipoclorito de sódio ocorre pelo ataque dos grupos amina da molécula de corante pelo cloro. Isto inicia e acelera a quebra de ligações azo. Um aumento da remoção de cor é observado com o aumento da concentração de cloro. O uso de cloro para a remoção de cor está se tornando menos frequente devido aos efeitos negativos aos corpos receptores e a formação de organoclorados que são cancerígenos (Robinson et al., 2001). O  $H_2O_2$  e o  $O_3$  são muito utilizados para oxidação direta de contaminantes devido ao seu alto poder oxidante ( $E^0 = 1,78 V$  e  $2,07 V$ , respectivamente), mas também são aplicados em conjunto a outros sistemas para geração de radicais hidroxila, que são ainda mais poderosos oxidantes ( $E^0 = 2,80 V$ ) e a base dos processos oxidativos avançados (Teixeira; Jardim, 2004).

Os processos oxidativos avançados (POAs) tem ganhado muito destaque na literatura (embora sua aplicação em larga escala ainda não seja muito difundida) e são muito eficientes devido ao alto potencial



oxidante dos radicais hidroxila (OH), capazes de oxidar completamente a maioria dos contaminantes orgânicos e convertendo-os em água, CO<sub>2</sub> e íons inorgânicos (mineralização). A seguir, uma breve descrição dos processos oxidativos avançados mais comuns.

### 13.4.1. Sistema UV – peróxido

O uso do peróxido de hidrogênio, um dos mais poderosos agentes oxidantes, é muito recorrente na indústria têxtil, no branqueamento de papel, petroquímica, metalúrgica entre outras. Pode ser usado sozinho, mas sua combinação com a radiação UV é muito mais eficiente, pois nesse processo são gerados os radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) pela quebra homolítica do peróxido, como pode ser visto na Equação 1 (Robinson et al., 2001; Teixeira; Jardim, 2004).



Este método degrada as moléculas de corantes em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O pelo tratamento com UV na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pela produção de altas concentrações de radicais hidroxila. A taxa de remoção é influenciada pela intensidade de radiação, pelo pH, pela estrutura do corante e pela composição da tintura. A aplicabilidade do sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi avaliada com diferentes estruturas e os resultados indicam que o método é eficiente para corantes ácidos, direto, básico e reativos, porém inadequada para corantes vat e dispersos (Yang; Wyatt; Bahorsky, 1998). As principais vantagens do tratamento fotoquímico são a não geração de lodos e redução dos maus odores (Robinson et al., 2001).

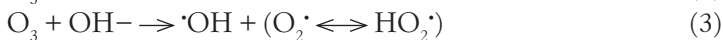
A adição de sais de ferro à solução aumenta consideravelmente a eficiência do processo devido à reação de Fenton, que será discutido adiante.

### 13.4.2 Ozonização e ozonização catalítica

O ozônio é um agente oxidante conhecido e amplamente empregado e é capaz de reagir com uma numerosa classe de compostos orgânicos, devido ao seu potencial de oxidação ( $E^0 = 2,08\text{V}$ ), superior

ao de outros compostos reconhecidamente oxidantes, como  $H_2O_2$  e o cloro, por exemplo. Por outro lado, muitos compostos orgânicos (ex: organoclorados, ácidos carboxílicos) reagem lentamente com o ozônio molecular. Assim, o mesmo pode ser aplicado em determinadas condições para geração de radicais hidroxila ( $\bullet OH$ ), consistindo um POA.

Quando usado sozinho, o ozônio pode atacar por duas vias dependente do pH do meio aquoso: ataque direto (Equação 2) (chamada ozonólise) e ataque indireto (Equações 3 e 4), onde é convertido a radicais  $\bullet OH$ . Em pH neutro ou ácido ocorre o ataque direto, onde o ozônio ataca seletivamente ligações  $C=C$ , alguns grupos funcionais ( $OH$ ,  $CH_3$ ,  $OCH_3$ ) e átomos portando cargas negativas (N, P, O, S), resultando como produtos finais ácidos carboxílicos que não podem ser mais degradados (Equação 4, onde R é o substrato e Rox o produto de oxidação). Em pH alcalino o ozônio se decompõe em radicais hidroxila, que não são seletivos e podem oxidar completamente moléculas orgânicas (Equações 3 e 4).



A maior vantagem é que o ozônio pode ser aplicado em estado gasoso e, portanto não aumenta o volume da água residual e do lodo (Joshi; Bansal; Purwar, 2004; Robinson et al., 2001) além de promover rápida descoloração devido à quebra de grupos cromóforos nas moléculas de corantes (Almeida et al., 2004). As principais desvantagens da ozonização pura são o alto de custo de produção do ozônio (e o fato de ter que ser produzido in situ devido a sua instabilidade), sua baixa solubilidade e estabilidade em água, sua seletividade para alguns compostos e a baixa velocidade de reação em pH ácido e que o ozônio não é capaz de mineralizar completamente efluentes contendo corantes e outros compostos orgânicos, resultando em altos valores de DQO após tratamento (Robinson et al., 2001).

Em contraste com a ozonização pura, a ozonização catalítica permite a efetiva formação de radicais hidroxila até mesmo em pH

ácido. A ozonização catalítica faz o uso de catalisadores para alcançar a decomposição controlada do ozônio, e portanto, pertence ao grupo dos POAs. A ozonização catalítica pode ser dividida em duas subtécnicas: homogênea e heterogênea. Na ozonização catalítica homogênea, íons de metais de transição (Mn(II), Fe(III), Fe(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) and Cr(III)) decompõe o ozônio a radicais hidroxila, ou em outro mecanismo proposto, complexam com moléculas orgânicas sendo oxidadas em seguida. Na ozonização catalítica heterogênea, os catalisadores mais utilizados são: óxidos metálicos (como  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); metais como Cu, Ru, Pt e Co suportados em  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e carvão ativado; zeólitas modificadas com metais e carvão ativado. Nessa subtécnica, o evento mais importante é a adsorção do ozônio na superfície do catalisador heterogêneo, o que varia muito em função do catalisador e suas propriedades. Existem várias revisões tratando do assunto, como os trabalhos de Nawrocki e Kasprzyk-Hordern (Nawrocki; Kasprzyk-Hordern, 2010; Nawrocki, 2013) e Legube (Legube, 1999).

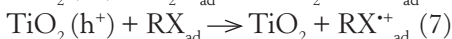
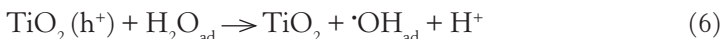
A ozonização é também uma das técnicas mais utilizadas em combinação com outros tipos de tratamentos, como tratamentos físicos de membrana (Byun et al., 2011) ou adsorção (Kurniawan; Lo; Chan, 2006), tratamentos biológicos (Yan et al., 2009; Zhang; Zheng; Chen, 2014), em combinação com a fotocatalise heterogênea (Agustina; Ang; Vareek, 2005; Parrino et al., 2014) e mais recentemente a fotoeletrocatalise (Bessegato et al., 2016).

### 13.4.3. Fotocatalise heterogênea e fotoeletrocatalise

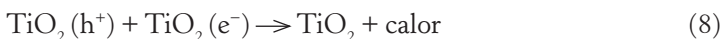
A fotocatalise heterogênea (FC) é baseada no uso de um material semiconductor, na maioria das vezes o  $\text{TiO}_2$ , o qual sob irradiação UV é capaz de gerar radicais  $\cdot\text{OH}$ . Quando um fóton incide sobre a superfície de um semiconductor com energia  $h\nu$ , igual ou maior à energia de banda proibida (do inglês, *band gap*,  $E_{\text{bg}}$ ), promove a formação do par elétron/buraco ( $e^-/h^+$ ) (Equação 5) onde imediatamente o elétron ( $e^-$ ) é promovido da BV para BC gerando um buraco ( $h^+$ ) na banda de valência (Nogueira et al., 2007).



O caráter oxidante da lacuna na banda de valência gera radicais  $\cdot\text{OH}$  pela oxidação de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  ou íons  $\text{OH}^-$  adsorvidos na superfície do semicondutor e também é capaz de oxidar diretamente moléculas orgânicas via lacuna fotogerada (Equações 6 e 7).



No entanto, a eficiência da fotocatalise está limitada pelo processo de recombinação de cargas do par elétron/buraco ( $e^-/h^+$ ) com dissipação de energia na forma de calor (Equação 8):



A aplicação da fotocatalise heterogênea na degradação de corantes tem seu início na década de 90, como por exemplo os trabalhos de Matthews (1988), Reeves et al. (1992), Vinodgopal e Kamat (1995) e Dieckmann, Gray e Zepp (1994). Tais trabalhos demonstraram que corantes monoazo são mais facilmente degradáveis que diazo, e que a magnitude da taxa de degradação fotocatalítica está quase em concordância com a da ozonização. Vários fatores são importantes e podem influenciar na taxa de degradação, como oxigênio dissolvido, características da fonte de irradiação (potência e comprimento de onda), características do fotocatalisador (seu band gap, área superficial, por exemplo), mas o pH e a adsorção do corante na superfície do  $\text{TiO}_2$  geralmente são determinantes.

Como pontos de destaque da fotocatalise de  $\text{TiO}_2$  pode-se destacar: o  $\text{TiO}_2$  é abundante e barato, além de não tóxico, fotoestável e estável em ampla faixa de pH; pode-se aplicar a técnica sob condições ambiente e a mesma é capaz de mineralizar os contaminantes e não somente transferir de fase. Outro ponto interessante é a possibilidade de utilização de luz solar para ativação do semicondutor. Apesar de o

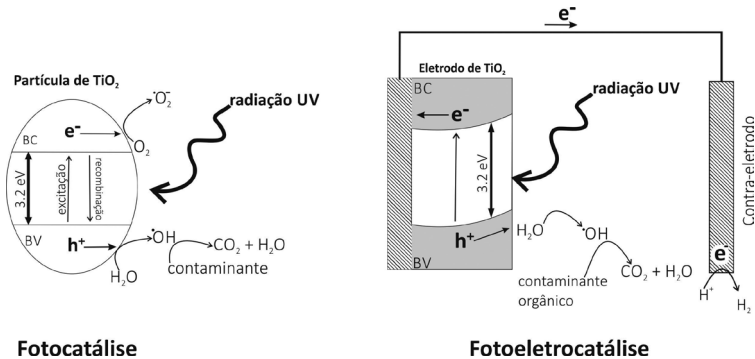
TiO<sub>2</sub> só ser ativado sob irradiação de até 385 nm (corresponde a 3% do espectro solar), a dopagem/modificação do TiO<sub>2</sub> possibilitam o aumento da faixa de absorção do catalisador, e assim, o maior custo da técnica que é devido à fonte de irradiação UV, poderia ser contornado pelo uso da irradiação solar (Nogueira; Jardim, 1998). Na maioria das vezes o TiO<sub>2</sub> é utilizado na forma de suspensão, o que exige uma etapa de filtração pós tratamento para remoção do catalisador, o que é uma desvantagem para processos contínuos e também exige contínuo fornecimento de O<sub>2</sub> que atua como sequestrador do elétron foto gerado e contribui na minimização da recombinação de cargas. No entanto, a maior desvantagem da fotocatalise heterogênea é sua baixa eficiência quântica devido à recombinação do par elétron/buraco.

Para ampliar a eficiência do processo permitindo que os pares de carga foto gerados possam ter um tempo maior de vida para reagir com as espécies de interesse, utiliza-se a combinação dos processos fotocatalíticos e eletroquímico no intuito de retardar os efeitos indesejados da recombinação. A técnica de fotoeletrocatalise (FEC) é baseada no uso de um fotocatalisador como eletrodo de trabalho (geralmente o semicondutor TiO<sub>2</sub>) ativado sob iluminação ultravioleta ( $h\nu$ ) e submetido a um potencial positivo ( $E_{app}$ ) maior que o potencial de banda plana do semicondutor gerando-se um gradiente de potencial, onde os elétrons são redirecionados para o eletrodo auxiliar (cátodo), enquanto buracos foto gerados ficam concentrados na superfície do eletrodo (Bessegato; Guaraldo; Zanoni, 2014; Bessegato et al., 2015). Neste caso, aumenta-se a disponibilidade das lacunas para reagir com H<sub>2</sub>O ou OH<sup>-</sup> adsorvidos na superfície do eletrodo para formar radicais hidroxila, que por sua vez irão atuar na degradação do poluente orgânico. A Figura 13.1 apresenta resumidamente o mecanismo descrito para fotocatalise e fotoeletrocatalise.

Assim, a fotoeletrocatalise é comprovadamente muito superior a fotocatalise na degradação de contaminantes orgânicos. Bessegato e colaboradores (Bessegato; Cardoso; Zanoni, 2014) demonstraram que a FEC apresenta constante de velocidade de descoloração 2 vezes maior do que a FC para o corante Acid Yellow 1, além de que, enquanto a FEC promove remoção de carbono orgânico total na faixa 90%, para

FC a remoção é de apenas 55% ao final de 120 min de tratamento. Cardoso e colaboradores (Cardoso; Lizier; Zanoni, 2010) estudaram a degradação fotoeletrocatalítica de uma amina aromática com fotoânodo de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  e verificaram que enquanto a FEC alcança mineralização completa em 120 min, a FC remove apenas 30% no mesmo tempo.

Figura 13.1 – Representação esquemática do mecanismo da fotocatalíse e da fotoeletrocatalíse baseada em  $\text{TiO}_2$



Como vantagens, a FEC apresenta-se muito superior a FC devido à minimização da recombinação de cargas, não exige borbulhamento contínuo de  $\text{O}_2$  como na FC, o semicondutor está suportado em um substrato condutor (não exige filtração) e o fato de necessitar da aplicação de um potencial constante, não aumenta consideravelmente os custos energéticos. Como desvantagens, possui a necessidade de transferência de massa até o fotoânodo ( $\text{TiO}_2$ ) e um reator um pouco mais complexo abrigar o ânodo semicondutor e contraeletrodo, além da lâmpada.

Apesar da eficiência da FC e da FEC na degradação de corantes e outros contaminantes, essas técnicas são especialmente adequadas para meios reacionais/efluentes pouco concentrados. Soluções muito coloridas diminuem consideravelmente eficiência da técnica por absorver os fótons da lâmpada antes que atinjam o semicondutor, e assim, não gerando os radicais hidroxila. Portanto, combinações da FC/FEC com ozonização são particularmente interessantes, uma vez

que o ozônio é muito eficiente na remoção de cor, mas não é adequada para mineralização e remoção de DQO, que podem ser proporcionados pela FC/FEC (Agustina; Ang; Vareek, 2005; Bessegato et al., 2016; Mehrjouei; Müller; Möller, 2014).

#### **13.4.4. Degradação eletroquímica**

A degradação eletroquímica é uma técnica relativamente nova, desenvolvida nos anos 90 e apresenta as vantagens de seu pequeno ou nenhum consumo de produtos químicos e nenhuma produção de lodo. Os metabólitos geralmente produzidos não são perigosos e o efluente tratado pode ser lançado ao ambiente. Apresenta-se altamente eficiente e economicamente viável para remoção de cor e degradação de poluentes recalcitrantes, entretanto a mineralização dos contaminantes orgânicos é reduzida. Vazões altas causam uma perda da eficiência de remoção e o custo da eletricidade se compara com o preço de reagentes químicos (Robinson et al., 2001).

### **13.5 Conclusão**

As inúmeras etapas e processos envolvidos pelas indústrias têxteis levam a geração de um resíduo final de alta complexidade e elevada toxicidade tanto aos seres humanos quanto para os animais e o meio ambiente. Estas características destes rejeitos requerem muitas vezes um sistema de tratamento particular e em determinadas situações específico para cada indústria. Neste sentido, o desenvolvimento de sistemas de tratamento de efluentes têxteis vem evoluindo de modo a acompanhar a evolução dos métodos de tingimento, com corantes de maior fixação e diferentes tipos de materiais fabricados.

Assim, a combinação de várias etapas para promover a descontaminação, tais como, o uso de processos biológicos, físicos e químicos são alternativas a serem consideradas no intuito de se obter um rejeito conforme os limites internos estabelecidos e/ou de acordo com as normas de descarte estabelecidas pelos órgãos ambientais.

Entretanto, “uma visão diferenciada deverá ser revista” por estas empresas em um futuro próximo, de modo a garantir a sustentabilidade do uso da água e a saúde dos seres vivos. A minimização da geração dos resíduos gerados por meio de tecnologias mais limpas, a modernização dos processos de fabricação, assim como o tratamento particionado em cada etapa de produção, levariam não somente a um entendimento mais específico do efluente gerado, mas também a uma redução tanto do volume quanto da carga poluidora ao final do sistema.





# 14

## DEGRADAÇÃO DE CORANTES POR PROCESSOS BASEADOS NA REAÇÃO DE FENTON

*João Angelo de Lima Perini e Raquel F. Pupo Nogueira*

### 14.1. Introdução

Legislações mais rígidas para o descarte de efluentes, de fundamental importância para a preservação ambiental, têm impulsionado o interesse do setor industrial por processos de tratamento de efluentes eficientes, versáteis e economicamente viáveis. Recentemente, observa-se uma necessidade de mudança no gerenciamento de água em diversos setores industriais. Processos de tratamento de efluentes, que permitam a recuperação da água para fins de reuso, ganham maior importância devido à tendência de escassez de recursos hídricos. Neste contexto, a indústria têxtil merece grande atenção devido ao alto consumo de água, à diversidade de classes de corantes utilizadas e especialmente devido a perdas de corantes durante o processo de tingimento de fibras, produzindo efluentes complexos, coloridos e com alta carga orgânica. Os chamados processos Fenton e foto-Fenton, baseados na reação entre espécies de ferro e peróxido de hidrogênio, com ou sem irradiação, apresentam uma alta capacidade oxidativa, podendo atingir expressivos níveis de remoção de contaminantes orgânicos (incluindo corantes) e de toxicidade, bem como aumentar a biodegradabilidade de efluentes gerados com simplicidade e baixo custo. A avaliação dos principais parâmetros envolvidos no processo,

a identificação dos produtos formados, bem como determinação da toxicidade da amostra e de sua biodegradabilidade após tratamento, são fundamentais para a implementação eficiente e segura do processo de tratamento, o que se apresenta a seguir.

## 14.2 Fundamentos da reação de Fenton

### 14.2.1 Processo Fenton

A oxidação catalítica do ácido tartárico na presença de sais de Fe(II) e peróxido de hidrogênio foi relatada por Fenton há mais de um século (Fenton, 1894). Contudo, somente 40 anos mais tarde, o poder de oxidação da reação de Fenton foi atribuído ao radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), gerado na decomposição catalítica do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em meio ácido, o que passou a ser chamado de reação de Fenton (Equação 1) (Haber; Weiss, 1934):



A geração de  $\cdot\text{OH}$  no processo Fenton, foi defendido por Walling (1975) e confirmado usando sondas químicas ou técnicas espectroscópicas como *spin trapping* (Mizuta et al., 1997; Lindsey; Tarr, 2000). O  $\cdot\text{OH}$  possui um potencial padrão de redução bastante alto quando comparado a outros oxidantes, menor apenas que o flúor (Tabela 14.1), o que possibilita a oxidação de uma grande variedade de substâncias orgânicas em uma reação espontânea que ocorre em temperatura e pressão ambientes (Machulek Jr. et al., 2012).

No entanto, a aplicação do reagente de Fenton para a degradação de contaminantes orgânicos visando à minimização da contaminação ambiental foi iniciada somente após quase um século da observação de seu poder de oxidação. Um dos primeiros trabalhos que relataram a degradação de contaminantes orgânicos com objetivo de aplicação ao tratamento de efluentes utilizando  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi o trabalho de Barbeni, Minero e Pelizzetti (1987), no qual foi verificada a degradação

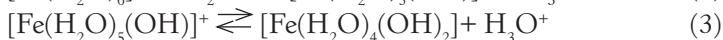
de clorofenóis. Desde então, o chamado processo Fenton tem sido utilizado na degradação dos mais diversos contaminantes orgânicos como corantes (Swaminathan et al., 2003; Soares et al., 2015; Wang et al., 2015a), pesticidas (Barbusinski; Filipek, 2001; Li et al., 2009), clorofenóis (Karci, 2013), surfactantes (Nagarnaik; Boulanger, 2011), explosivos nitroaromáticos (Liou; Lu, 2007), fármacos (Su et al., 2012; Giri; Golder, 2015), entre outros.

Tabela 14.1 – Potencial padrão de redução ( $E^\circ$ ) de alguns oxidantes *versus* ENH.

Espécie	$E^\circ$ (V)
$F_{2(g)} + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow 2 HF$	3,08
$\cdot OH + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2,73
$O_{(g)} + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$	2,43
$O_{3(g)} + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow O_{2(g)} + H_2O$	2,08
$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow 2 H_2O$	1,76
$MnO_4 + 8 H^+ + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O$	1,51
$HClO + H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2 + H_2O$	1,63
$Cl_{2(g)} + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^-$	1,36
$ClO_2 \cdot + H^+ + e^- \rightarrow HClO_2$	1,28
$\frac{1}{2} O_{2(g)} + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$	1,23

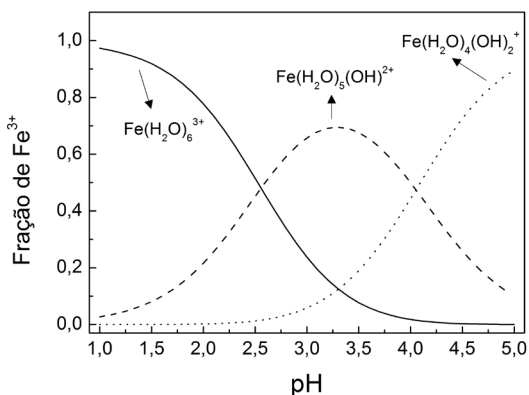
Fonte: Bratsch (1989).

É válido ressaltar que íons ferro ( $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ ) encontram-se como aquo-complexos quando em solução aquosa e na ausência de outras espécies complexantes. Em condições bastante ácidas e sem complexantes de ferro além da água, o íon ferroso existe predominantemente na forma de hexa-aquo-complexo ( $Fe(H_2O)_6^{2+}$ ). À medida que o pH aumenta, ocorre a hidrólise com formação de espécies hidroxiladas como  $Fe(H_2O)_5(OH)^+$  e  $Fe(H_2O)_4(OH)_2$  (Equações 2 e 3):

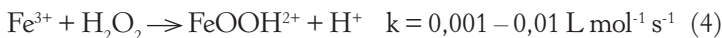


O mesmo se observa com as espécies de  $\text{Fe}^{3+}$  sendo a espécie  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  a que ocorre em maior fração molar em meio fortemente ácido. A distribuição das espécies hidroxiladas de ferro com o aumento do pH é mostrada na Figura 14.1.

Figura 14.1 – Especificação de  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$  em água em função do pH; força iônica  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . A fração molar de cada espécie foi calculada com o programa de domínio público Visual MINTEQ 3.1.



Devido à alta velocidade da reação de Fenton, a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  diminui rapidamente e conseqüentemente a velocidade de degradação decresce, uma vez que a decomposição  $\text{H}_2\text{O}_2$  por  $\text{Fe}^{3+}$  é muito mais lenta do que a decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na presença de  $\text{Fe}^{2+}$  e contribui apenas lentamente para a regeneração de íons ferrosos e outros radicais (Pignatello; Oliveiros; MacKay, 2006) (Equações 4-7):



A regeneração de  $\text{Fe}^{2+}$  é, portanto, uma etapa limitante do processo Fenton. Sendo assim, reações ou condições que acelerem a redução de  $\text{Fe}^{3+}$  favorecem o processo de degradação. Compostos fenólicos,

principalmente di-hidroxibenzenos, como catechol, hidroquinona e derivados, formados ou não no processo de degradação, podem atuar como fortes redutores de  $\text{Fe}^{3+}$  pela formação de intermediários semiquinonas contribuindo para um processo autocatalítico (Chen; Pignatello, 1997; Nichela et al., 2015). A redução de  $\text{Fe}^{3+}$  também pode ocorrer eletroquimicamente, no processo chamado eletro-Fenton (Salazar et al., 2011) e fotoquimicamente, processo foto-Fenton, que será discutido no próximo item.

A alta velocidade da reação de Fenton também leva a um rápido consumo de peróxido de hidrogênio, o qual muitas vezes deve ser repostado na solução. Porém, excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em relação a  $\text{Fe}^{2+}$  pode resultar em sequestro de radical hidroxila formando o radical hidroperoxila ( $\text{HO}_2\cdot$ ) que possui um menor potencial de redução ( $E^\circ = 1,42 \text{ V versus ENH}$ ) (Equação 8) prejudicando assim a eficiência de degradação dos contaminantes orgânicos.



Portanto, o uso de concentrações adequadas de espécies de ferro e de peróxido de hidrogênio é fundamental para obtenção de máxima eficiência de degradação, a qual dependerá das características e concentração do contaminante, além da composição da matriz em que se encontra.

### 14.2.2 O processo foto-Fenton

A velocidade de degradação de contaminantes orgânicos em processo Fenton pode ser fortemente aumentada pela incidência de irradiação desde o ultravioleta até o visível (UV-Vis) como relatado pioneiramente por Zepp, Faust e Hoigné (1992). Nessas condições, ocorre a fotólise de aquocomplexos de  $\text{Fe}^{3+}$  que resulta em transferência de um elétron do orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, uma transferência de carga ligante-metal, que regenera íons  $\text{Fe}^{2+}$  além de gerar radical hidroxila adicional (Equação 9):



Deste modo, o  $\text{Fe}^{2+}$  regenerado pode reagir com uma molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dando continuidade à reação de Fenton com geração de  $\cdot\text{OH}$ , e consequentemente à degradação do poluente estabelecendo um ciclo  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  de grande importância para a manutenção do processo de degradação.

As espécies hidroxiladas de ferro apresentam maior absorção da radiação na região do visível, resultando em maiores rendimentos quânticos de geração de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\phi\text{Fe}^{2+}$  = medida da eficiência fotônica de uma reação fotoquímica definido como o número de mols de um produto formado ou reagente consumido por número de mols de fótons absorvidos) e, portanto, maior geração de radical hidroxila para o processo de degradação. Por exemplo, o rendimento quântico de geração de  $\text{Fe}^{2+}$  a partir da fotólise de  $\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$  é de 0,13 em 313 nm, enquanto que na fotólise de  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  (pH ~ 1-2) o rendimento quântico de geração de  $\text{Fe}^{2+}$  é de 0,065 em 240 nm (Langford; Carey, 1975; Faust; Hoigné, 1990; Safarzadeh-Amiri; Bolton; Carter, 1996a,b; Feng; Nansheng, 2000).

Estes dados demonstram que o pH tem uma forte influência na reação e que se apresenta como a principal limitação do processo foto-Fenton. Vários trabalhos constataram que a máxima eficiência de degradação ocorre em uma estreita faixa de pH que varia entre 2,5-3,0 (Pignatello, 1992; Nogueira; Guimaraes, 2000; Tamini et al., 2008). Em valores de pH acima de 3,0, ocorre a precipitação de ferro como hidróxido de ferro (III), diminuindo a interação com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e consequentemente resultando em menor geração de  $\cdot\text{OH}$ . Em pH abaixo de 2,5 íons  $\text{H}^+$  podem sequestrar o radical hidroxila diminuindo a eficiência da reação (Equação 10) (Spinks; Woods, 1990):



Além disso, a menor absorvidade molar de íons  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  em relação aos íons  $\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$  limita a absorção da radiação (Safarzadeh-Amiri; Bolton; Carter, 1996b).

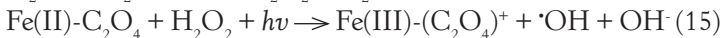
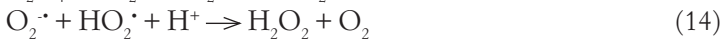
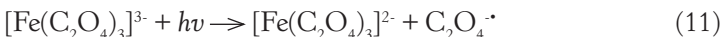
Com o objetivo de contornar esta limitação de pH, alguns carboxilatos de ferro têm sido utilizados para permitir que o ferro permaneça

solúvel em valores de pH próximos à neutralidade, estendendo assim a faixa de pH em que o processo foto-Fenton apresenta alta eficiência (Balmer; Sulzberger et al., 1999; Silva; Trovó; Nogueira, 2007; Trovó; Nogueira, 2011; Pereira et al., 2014). Apesar de a utilização de carboxilatos como complexantes de ferro acarretar aumento da concentração de carbono orgânico na solução, estes podem ser totalmente degradados durante o processo (Lee et al., 2003; Nogueira; Silva; Trovó, 2005).

As vantagens da utilização de complexos de ferro em processo foto-Fenton vão muito além da estabilização de íons ferro em uma ampla faixa de pH. Os complexos de ferro também estendem a banda de absorção de radiação para a região do visível, contribuindo fortemente para o aumento da eficiência do processo.

O ferrioxalato de potássio é um dos complexos mais empregados no processo foto-Fenton e tem demonstrado aumentar a eficiência na degradação de poluentes, principalmente em aplicações solares, pois absorve fortemente entre 250-500 nm e apresenta alto rendimento quântico de geração de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\phi_{\text{Fe}^{2+}} = 1,24$  em 300 nm), muito maior quando comparado ao rendimento quântico do  $\text{Fe}^{3+}$  não complexado ( $\phi_{\text{Fe}^{2+}} = 0,13$  em 313 nm) (Faust; Hoigné, 1990; Faust; Zepp, 1993; Safarzadeh-Amiri; Bolton; Carter, 1996a,b; Nogueira; Silva; Trovó, 2005).

A fotólise do ferrioxalato gera radicais orgânicos menos oxidantes que o  $\cdot\text{OH}$ , porém, capazes de oxidar alguns contaminantes. Além disso, radical oxalato pode se combinar com o oxigênio dissolvido para formar radical superóxido ( $\text{O}_2\cdot^-$ ) capaz de produzir peróxido de hidrogênio. Também podem gerar  $\text{Fe}^{2+}$ -oxalatos que reagem rapidamente com  $\text{H}_2\text{O}_2$  gerando radicais hidroxila (Equações 11-15) (Safarzadeh-Amiri; Bolton; Carter, 1996b; Kwan; Chu, 2003).





A presença de ferrioxalato no meio também suprime a absorção de irradiação UV-Vis por intermediários formados de compostos aromáticos, durante o processo de degradação, os quais diminuem a fotorredução do  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , quando na ausência de ferrioxalato (Kwan; Chu, 2003).

É comum a presença de altas concentrações de sais em efluentes industriais que contribui com íons cloreto, sulfato, fosfato entre outros. Dependendo da concentração, podem diminuir a eficiência do processo por complexar fortemente íons  $\text{Fe}^{3+}$  (fosfato e sulfato) diminuindo sua disponibilidade para a reação ou podem atuar como sequestrantes de  $\cdot\text{OH}$  como no caso de cloreto (De Laat; Le; Legube, 2004; Pignatello; Oliveiros; MacKay, 2006). Outra limitação do processo refere-se à necessidade de separação do lodo de ferro da solução aquosa antes do descarte, que deve ser considerada quando sua concentração ultrapassa a concentração máxima permitida pela legislação brasileira ( $15 \text{ mg L}^{-1}$  ou  $0,27 \text{ mmol L}^{-1}$ ) estabelecida pelo Conama (Brasil, 2011).

Deste modo, a irradiação da solução de Fenton, sobretudo com luz solar é bastante interessante, uma vez que aumenta a taxa de geração dos radicais OH e diminui os custos energéticos do processo.

### 14.2.3 O processo Fenton heterogêneo

A aplicação do processo Fenton em uma ampla faixa de pH sem a necessidade da separação do ferro após tratamento foi inicialmente relatada pela imobilização dos íons de ferro em membrana de Nafion<sup>®</sup> (Fernandez et al., 1998; Parra et al., 2003). No entanto, o alto custo das membranas desestimulou esta forma de imobilização.

A reação de Fenton também pode ocorrer em meio heterogêneo pela substituição de espécies solúveis de ferro por sólidos insolúveis como minerais de ferro para atuar como catalisadores heterogêneos no processo. O processo Fenton heterogêneo tem sido relatado em diversos trabalhos mais recentes na literatura, indicando uma tendência no desenvolvimento do processo (Dantas et al., 2006; Chen; Zhu, 2007; Wang et al., 2014; Yang et al., 2015). Entre as vantagens do processo heterogêneo destaca-se a não geração de lodo de ferro, a possibilida-

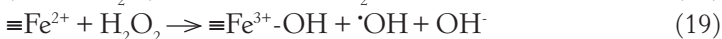
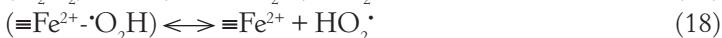
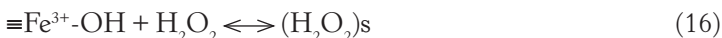
de de aplicação em uma ampla faixa de pH e o reaproveitamento do catalisador no final do processo.

O processo Fenton heterogêneo consiste na utilização de um catalisador sólido contendo ferro na presença de peróxido de hidrogênio. Como catalisador incluem-se alguns óxidos minerais como goetita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), óxidos de ferro suportado em sílicas, zeólitas, carvão ativado, grafeno, materiais cerâmicos, argila pilarizada, entre outros materiais (Pouuran; Raman; Daud, 2014; Munoz et al., 2015).

A goetita é um dos óxidos de ferro termodinamicamente mais estáveis. A sua alta atividade catalítica, área superficial, ocorrência natural, ubiquidade, possibilidade de aplicação em uma ampla faixa de pH e a capacidade de controle da dissolução de ferro na solução, a torna interessante para a aplicação à degradação de vários contaminantes (Nidheesh, 2015).

A magnetita é um eficiente catalisador para a aplicação em processo Fenton heterogêneo devido a sua estrutura cristalina apresentar Fe(II), aumentando a taxa de produção de  $\cdot\text{OH}$ . Além disso, o magnetismo de suas partículas é uma importante propriedade que facilita sua separação da solução (Munoz et al., 2015).

Nos sistemas heterogêneos a reação química se dá na interface entre as duas fases, sendo que a velocidade de degradação é dependente principalmente da área superficial e atividade catalítica do catalisador. Segundo Lin e Gurol (1998), o mecanismo do processo Fenton heterogêneo envolve uma série de reações complexas na superfície do catalisador, sendo a reação iniciada pela formação de um precursor de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na superfície do óxido (Equações 16-19):



onde,  $\equiv\text{Fe}^{3+}\text{-OH}$  representa a superfície do catalisador e  $(\text{H}_2\text{O}_2)_s$  representa o peróxido de hidrogênio adsorvido na superfície do catalisador.

Por outro lado, outros pesquisadores sugeriram que apenas o início da reação acontece na superfície do catalisador, que prossegue em solução aquosa com a participação do ferro dissolvido, como ocorre no processo Fenton homogêneo a partir de sais de ferro (Teel; Warberg; Atkinson, 2001; Lu; Chen; Huang, 2002).

A modificação do material com a substituição do ferro em óxidos de ferro por outros metais de transição como Ti, Cu, Mn, Co entre outros, tem sido uma estratégia usada para aumentar a eficiência de degradação de contaminantes orgânicos, uma vez que melhora as propriedades superficiais do material como área superficial e capacidade de adsorção de contaminantes e de peróxido de hidrogênio, levando a uma maior geração de radical hidroxila. Outros fatores como a conjugação de pares redox de ferro e outros metais, bem como a geração de sítios ativos devido a vacâncias de oxigênio na superfície do catalisador têm sido também consideradas (Zhong et al., 2014; Pouran et al., 2014).

Embora o mecanismo em torno do processo Fenton heterogêneo não esteja completamente elucidado, pode-se afirmar que este sistema tem apresentado resultados satisfatórios no que diz respeito à degradação de poluentes orgânicos.

### 14.3 Ferro metálico ( $\text{Fe}^0$ ) no processo Fenton

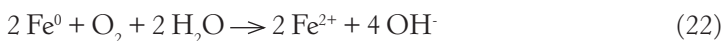
O uso de  $\text{Fe}^0$  para a degradação de poluentes em água tem atraído grande interesse. O  $\text{Fe}^0$  é um agente redutor forte, visto que o potencial padrão de redução do par redox ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$ ) é  $-0,440\text{V}$ , é barato e de fácil produção. O  $\text{Fe}^0$  pode reduzir substâncias com centros deficientes de elétrons, que reagem muito lentamente com o radical hidroxila, gerando um produto final mais suscetível a um posterior processo oxidativo.

A reação de redução do  $\text{Fe}^0$  tem sido usada em barreiras reativas para a remediação de águas subterrâneas contaminadas com solventes halogenados e contaminantes inorgânicos redutíveis. A principal vantagem na utilização do  $\text{Fe}^0$  é a sua alta reatividade e a possibilidade de introduzir as partículas de ferro diretamente no local do problema, como solos e águas subterrâneas contaminadas (Joo et al., 2005).

Em meio aquoso na ausência de oxigênio, os aceptores de elétrons são  $H^+$  e  $H_2O$ , sendo formadas as espécies reduzidas  $H_2$  e  $OH^-$ , respectivamente:



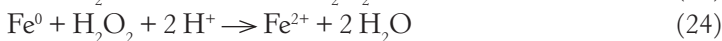
No entanto, na presença de oxigênio, a semirreação catódica tem comoceptor de elétrons a molécula de oxigênio:



Verifica-se que tanto na ausência quanto na presença de oxigênio há um aumento do pH (Equações 21 e 22). Entretanto, este efeito é maior em condições aeróbias.

A degradação de contaminantes orgânicos por  $Fe^0$  na ausência de  $O_2$  leva a produtos reduzidos, que por sua vez, podem apresentar toxicidade maior que o composto original. Por outro lado, a corrosão de  $Fe^0$  na presença de  $O_2$ , em condições reacionais favoráveis, produz espécies bastante oxidantes, capazes de mineralizar compostos recalcitrantes, disponibilizando novas abordagens para o tratamento oxidativo de águas e solos contaminados (Lee; Sedlak, 2008).

O mecanismo pelo qual são produzidos oxidantes por meio do sistema  $Fe^0/O_2$  envolve dois elétrons provenientes da oxidação do  $Fe^0$  com formação de  $H_2O_2$  (Equação 23), seguido da reação de Fenton com geração de um radical hidroxila (Equação 1) e o peróxido de hidrogênio pode ser reduzido à água pela transferência de mais dois elétrons (Equação 24) (Joo; Feitz; Waite, 2004).



Em meio neutro, o  $Fe^{2+}$  gerado na oxidação do  $Fe^0$  também pode produzir  $H_2O_2$  quando oxidado por  $O_2$  (Equações 25 e 26) (Lee; Keenan; Sedlak, 2008).



## 14.4 Degradação de corantes

### 14.4.1 Aplicação dos processos Fenton e foto-Fenton

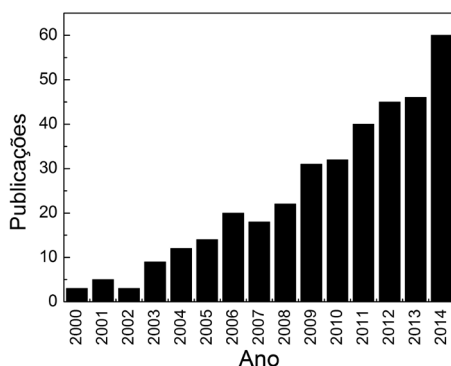
Os primeiros trabalhos que relatam o uso do processo Fenton na remoção de corantes datam da década de 1990. Kuo (1992) mostrou a eficiência do processo Fenton na remoção de cor de efluentes contendo cinco classes diferentes de corantes (disperso, reativo, direto, ácido e básico). O autor observou que em média o tratamento foi capaz de descolorir 97% do efluente com remoção de 88% de DQO. Em outro trabalho, o efeito positivo da irradiação com luz solar ( $\lambda > 310 \text{ nm}$ ) foi avaliado no que se refere à descoloração do corante azo amarelo reativo pelo processo foto-Fenton (Solozhenko; Soboleva; Goncharuk, 1995).

Apesar de serem escassas as publicações até o início dos anos 2000 referentes ao processo Fenton para a degradação de corantes, é possível observar um grande aumento do número de publicações nos últimos anos (Figura 14.2). Diversos tipos de corantes têm sido estudados como corantes reativos, ácidos, básicos, diretos e em grande maioria contendo em sua estrutura o grupo azo (Su et al., 2011; Zhu et al., 2012; Rache et al., 2014; Singh et al., 2014; Siddique; Farooq; Price, 2014; Lan et al., 2015; Punzi et al., 2015; Torrades; Garcia-Hortal; Garcia-Montano, 2015).

Grčić e colaboradores (2014) estudaram a degradação de cinco corantes (preto reativo 1, vermelho direto 32, azul ácido 25, vermelho básico 1 e alaranjado cáustico 1) pelos processos  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e fotólise utilizando uma lâmpada germicida. Em todos os casos, a eficiência na remoção de cor bem como a degradação dos corantes seguiu a ordem:  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV} > \text{H}_2\text{O}_2/\text{UV} > \text{fotólise}$ . A porcentagem de mineralização dos corantes variou entre 50-90% quando utilizado o processo foto-Fenton, com exceção do corante vermelho direto 32, que apresentou apenas 30% de mineralização em

60 min. Os autores relataram que a resistência deste corante à degradação pode ser explicada por (i) a ponte de ureia (-NH-CO-NH-) que atua como um sequestrante de  $H_2O_2$  formando um aduto estável de ureia-peróxido de hidrogênio que indisponibiliza este reagente para a reação de Fenton e (ii) aos grupos laterais alquil que atraem  $H_2O_2$ , o que acontece também com o corante vermelho básico 1.

Figura 14.2 – Número de publicações referentes à degradação de corantes por meio do processo Fenton no período de 2000 a 2014.



Fonte: *Web of Science*; palavras-chave: *dye AND Fenton*

Doumic e colaboradores (2015) alcançaram rápida descoloração (99% em 6 min  $\approx 0,36 \text{ kJ}_{UV} \text{ L}^{-1}$ ) e 36% de mineralização de corante têxtil em um efluente sintético pelos sistemas  $Fe^{3+}/H_2O_2/solar$ . Os autores relatam que a baixa mineralização está associada à precipitação dos íons férricos mesmo quando em valores de pH abaixo de 3,0 com os produtos auxiliares para o tingimento, que possuem grupos fosfonatos que prejudicam a eficiência do processo devido à baixa quantidade de ferro dissolvido para participar da reação de Fenton e à menor fotorredução de íons férricos na superfície do precipitado. Com a adição de agentes quelantes como oxalato, complexos de ferro mais estáveis do que aqueles formados com componentes do efluente têxtil previnem a precipitação do ferro e aumentam a eficiência do processo.

Os sistemas  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$  e ferrioxalato/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$  foram comparados durante o tratamento de um efluente de tinturaria sintético contendo 5 corantes reativos (azul da prússia HERD, vermelho da prússia HEXL, amarelo da prússia HE4R, azul marinho da prússia HEXL e amarelo da prússia HEXL) por Arslan, Balcioglu e Bahnemann (2000). Na presença do complexante orgânico, a remoção da absorvância em 280 nm do efluente sintético foi três vezes maior quando comparada ao sistema com ferro livre. Considerando os resultados de remoção de carbono orgânico total (COT), apesar da maior concentração de carbono devido à contribuição do oxalato, houve mineralização duas vezes maior no sistema ferrioxalato/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$  quando comparado ao sistema sem complexante.

Em outro trabalho, maior remoção de cor (100%) e mineralização (46,4%) foi verificada utilizando o processo  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  na degradação do corante preto reativo 5 em comparação com o processo ferrioxalato/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{solar}$  (Lucas; Peres, 2007).

No que se refere ao processo Fenton heterogêneo, a degradação do azo corante alaranjado de metila foi estudada utilizando goetita como catalisador na reação de Fenton (Wang et al., 2015b). Os autores avaliaram que em 60 min de experimento houve 100% de descoloração e 55% de mineralização do corante em pH 3, utilizando uma dose de  $0,3 \text{ g L}^{-1}$  do óxido de ferro. Também foi verificada a remoção da toxicidade da solução final (60 min) quando comparada à solução inicial de alaranjado de metila. Em outro trabalho,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -kaolinita na presença de radiação UV-Vis foi aplicada à degradação do corante rodamina B. Nas melhores condições utilizadas ( $1 \text{ g L}^{-1}$  do catalisador e  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) houve 98% de descoloração e 66% de mineralização do corante em 120 min de tratamento sendo que foi possível a aplicação do processo em um amplo intervalo de pH, entre 2,2 e 10. O catalisador mostrou atividade fotocatalítica durante cinco ciclos de tratamento, com uma desprezível lixiviação de ferro, o que é bastante positivo (Guo; Zhang; Wang, 2014).

A Tabela 14.2 apresenta alguns exemplos da aplicação do processo Fenton, foto-Fenton e Fenton heterogêneo na degradação de corantes.

Tabela 14.2 – Aplicação de processos baseados na reação de Fenton para a degradação de corantes.

Processo	Alvo	Eficiência	Ref.
Fe <sup>0</sup> -esmectita/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	Alaranjado II	85% de remoção de cor após 150 min	Li et al., 2015
Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /solar	Amarelo disperso 119 e Vermelho disperso 167	100% de remoção de cor; 98,3 e 98,4% de remoção de DQO em 40 min	Çiner; Gökkus, 2013
Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Preto reativo 5	100% de remoção de cor e 22% de remoção de COT em 5 h	Lucas; Peres, 2007
Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV		100% de remoção de cor e 46% de remoção de COT em 5 h	
Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Amido black 10B	99,3% de descoloração em 60 min	Sun et al., 2007
Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	Vat blue BO	64% de remoção de cor e 45% remoção de COT	Xu et al., 2004
Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	Efluente têxtil	90% de remoção de COD em 80 min	Manenti et al., 2014
Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Mistura de vermelho ácido 151, alaranjado ácido 7 e azul ácido 113	27% de remoção de COD e 45% de biodegradabilidade	Prato-Garcia; Buitrón, 2011
Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV		54% de remoção de COD 86% de biodegradabilidade	
Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Rodamina B	50% de remoção de COT em 36 h	Shi; Ai; Zhang, 2014
Fe@Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		80% de remoção de COT em 36 h	
Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Azul reativo 19	50% de remoção de cor em 30 min	Siddique; Farouque; Price, 2014
Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /US		78% de remoção de cor em 30 min	
Fe <sup>0</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	Alaranjado de metila	100% de descoloração em 16 min	Devi et al., 2009
Ferrioxalato/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /solar	Azul reativo 4	100% de descoloração e 80% de remoção de COT em 35 min	Carneiro; Nogueira; Zanoni, 2007

US: ultra som; DQO: demanda química de oxigênio; COT: carbono orgânico total; COD: carbono orgânico dissolvido.



### 14.5.1 Intermediários de degradação, toxicidade e biodegradabilidade de corantes durante a degradação baseada no processo Fenton

A técnica de cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) pode ser utilizada para a identificação de alguns intermediários formados durante a degradação de corantes. No entanto, geralmente é necessária uma reação de derivatização devido à baixa estabilidade térmica e baixa volatilidade destes compostos. Por outro lado, a técnica de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (LC-MS) é a mais aplicada para a identificação dos produtos e determinação das rotas de degradação de corantes, uma vez que dispensa procedimentos de derivatização e permite a injeção de amostras aquosas (Fernández; Larrechi; Callao, 2010).

Foi verificado que a rota de degradação do corante vermelho ácido 1 por alguns processos oxidativos avançados inicia-se pela quebra da ligação do grupo azo ( $-N=N-$ ) devido à presença de ligações  $\pi$  neste grupo, o que faz com que esta posição seja preferencial para o ataque do radical (Thomas et al., 2014). Segundo Panajkar e Mohan (1993), o grupo azo é o principal alvo do ataque do  $\cdot OH$  (60%) no azobenzeno, enquanto que a adição do radical no anel aromático corresponde aos outros 40%. Guivarch e colaboradores (2003) também observaram que o primeiro passo na oxidação de corantes azo (azobenzeno, alaranjado de metila e vermelho de metila) pelo radical hidroxila é a clivagem da ligação azo e a consequente formação de intermediários de menor peso molecular.

Duarte, Maldonado-Hódar e Madeira (2013) avaliaram que os intermediários primários formados durante a degradação do alaranjado ácido 2 são o ácido benzenossulfônico e naftoquinona, oriundos da quebra do grupo azo da molécula do corante. Foi observado que a biodegradabilidade da solução do corante tratada pelo processo Fenton heterogêneo aumentou cerca de 90% sendo que a toxicidade foi diminuída em 34%, quando utilizada uma alta concentração de peróxido de hidrogênio ( $24 \text{ mmol L}^{-1}$ ). Por outro lado, em menor concentração de  $H_2O_2$ , a biodegradabilidade e a toxicidade foram de 65 e 60% res-

pectivamente, demonstrando a dependência destes parâmetros com a concentração inicial do oxidante.

Uma grande preocupação no tratamento de efluentes contendo corantes azo é a possível formação de aminas aromáticas (um subproduto bastante tóxico), já observada no tratamento de azo corantes por fotocatalise heterogênea com  $\text{TiO}_2$  em decorrência da clivagem redutiva dos grupos azo (Tanaka; Padermpole; Hisanaga, 2000; Sleiman et al., 2007). Neste aspecto, processos baseados na reação de Fenton são vantajosos, pois não levam à formação de aminas aromáticas. No entanto, Devi e colaboradores (2009) observaram a formação de aminas aromáticas durante a aplicação do processo foto-Fenton mediado por ferro metálico ( $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) durante a degradação do alaranjado de metila, o que foi atribuído à adsorção do corante na superfície do ferro, levando à sua redução e a consequente oxidação do ferro metálico a íons ferrosos. Por outro lado, a formação de benzeno pelo processo foto-Fenton foi observada durante a degradação de corantes azo que possuíam um grupo hidroxila ou amina ligada ao anel aromático (Spadaro; Isabelle; Renganathan, 1994). Estes trabalhos demonstram a importância da determinação dos produtos de degradação a fim de verificar a formação de produtos de maior toxicidade, o que inviabiliza uma aplicação segura se as condições de reação não permitirem a posterior degradação a produtos não tóxicos. Neste contexto, a determinação da toxicidade após tratamento é fundamental para determinar a eficiência do tratamento, o que ainda tem sido pouco explorado.

A toxicidade de vários corantes (preto reativo 5, alaranjado ácido 7, amarelo alimentício 3, vermelho alimentício 17 e verde vat 3) antes e após a aplicação do processo foto-Fenton, foi avaliada por Luna e colaboradores (2014). O corante verde vat 3 apresentou a maior toxicidade com uma concentração de inibição da reprodução ( $\text{IC}_{50}$ ) de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  para o microcrustáceo *Ceriodaphnia dubia*, enquanto que os corantes ácidos apresentaram menor toxicidade devido à sua maior solubilidade e conseqüentemente menor absorção pelo organismo teste. Durante o tratamento por processo foto-Fenton em condições brandas, foi observado um aumento da toxicidade

do corante preto reativo 5 para o microcrustáceo *Daphnia similis*, mostrando que mesmo com 85% de degradação do corante e 70% de mineralização, os produtos de degradação foram mais tóxicos do que o corante original. No entanto, para os corantes alaranjado ácido 7 e vermelho alimentício 17, nenhuma toxicidade aos organismos teste foi encontrada após 8 min de tratamento, sugerindo que os produtos de degradação gerados são menos tóxicos do que o corante original.

A formação de produtos mais tóxicos do que o corante inicial também foi observada por Jonstrup, Punzi e Mattisson (2011), durante a degradação de vermelho de remazol RR pelo processo foto-Fenton. Os autores observaram uma inibição de 16% no crescimento de sementes de *Lepidium sativum* na solução não tratada, ao passo que 45% e 16% de inibição de crescimento foram alcançados após 5 e 120 min, respectivamente. Ou seja, após 120 min de tratamento da solução pelo processo foto-Fenton foi obtida a mesma taxa de inibição do crescimento das sementes na solução não tratada.

Por outro lado, os processos baseados na reação de Fenton mostraram ser os mais efetivos na remoção de toxicidade do corante vermelho disperso 354 após 60 min de tratamento quando comparados a outros processos oxidativos avançados uma vez que resultaram em menor inibição da luminescência da bactéria *Vibrio fischeri* com processo Fenton (7,7%) e foto-Fenton (7,3%) em relação à UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (72,2%) e ozonização (32,3%) (Neamtu et al., 2004).

O passo inicial da degradação pela quebra da ligação no grupo azo resulta em uma rápida descoloração da solução já no início do tratamento levando a uma visualização positiva do processo. No entanto, é importante salientar que a degradação até produtos não tóxicos ou biodegradáveis depende muito da classe de corantes, da concentração e composição da matriz em que se encontram, bem como das condições aplicadas no tratamento, como tempo de reação e concentração de peróxido de hidrogênio, que em geral deve ser repostado ou adicionado continuamente para um tratamento efetivo.

## 14.6. Conclusões

A aplicação de processos baseados na reação de Fenton para tratamento de efluentes contendo corantes é bastante atrativa considerando o baixo custo e a simplicidade operacional, mas principalmente devido à alta eficiência de oxidação de diversas classes de compostos. A otimização das condições e do tempo de reação é fundamental para atingir níveis não tóxicos ou de composição biodegradável. A possibilidade de utilização da radiação solar é também vantajosa, pois diminui os custos com energia elétrica. Para ampla aplicabilidade do processo ainda é necessário o desenvolvimento de catalisadores de baixo custo, estáveis, que possam ser ativados pela radiação solar e imobilizados para permitir o tratamento efetivo de amostras complexas com simplicidade.



# 15

## CONTRIBUIÇÕES DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA E FOTOELETROCATÁLISE NO TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO CORANTES

*Guilherme Garcia Bessegato, Juliano Carvalho Cardoso,  
Maria Valnice Boldrin Zanoni*

### 15.1. Introdução

Os padrões não sustentáveis de produção e consumo aliados ao crescimento populacional têm causado sérias consequências ao meio ambiente, com a geração e o descarte de resíduos em quantidade e complexidade cada vez maiores (tais como efluentes industriais, esgoto doméstico, resíduos sólidos e emissões gasosas) sendo as reservas de água as mais atingidas. Com o objetivo de preservar os recursos naturais, a saúde humana, manter a saúde dos ambientes aquáticos e atender às normas e legislações sobre padrão de emissão de efluentes, que estão a cada dia mais restritivas, deve-se aliar a prevenção da poluição ou minimização da geração de resíduos na fonte ao desenvolvimento de tecnologias avançadas para o seu tratamento. Além disso, considerando a escassez de reservas de água potável no planeta, o esgoto sanitário não deve ser considerado rejeito a ser desprezado, mas bem reutilizável dotado de valor econômico, após tratamento adequado.

Grandes quantidades de corantes são produzidas e aplicadas todos os anos em diferentes tipos de indústrias, como têxteis, cosméticos, papel, couro, farmacêutica e alimentos (Ghaly et al., 2014; Oliveira et al., 2014). Há mais de 100 mil tipos de corantes disponíveis com uma

produção anual estimada em mais de 70 mil toneladas, dos quais, só na indústria têxtil, estima-se que há uma perda de aproximadamente 15% desses corantes usados durante o processo de tingimento (Ghaly et al., 2014; Khataee; Kasiri, 2010). Devido à sua característica de proporcionar cor, concentrações tão baixas quanto 1 ppm são suficientes para conferir cor à água (Guaratini; Zanoni, 2000). Além disso, mesmo concentrações traço de corantes em efluentes podem causar problemas à vida aquática e também a saúde humana quando não tratados apropriadamente (Khataee; Kasiri, 2010; Oliveira et al., 2006). Assim, o aumento da preocupação devido à presença de corantes em água tem levado a criação de novas regulamentações e também ao desenvolvimento de tecnologias de tratamento mais eficientes.

No intuito de desenvolver métodos eficientes de tratamento de efluentes contendo corantes, um conjunto de técnicas chamadas de processos oxidativos avançados (POAs) tem ganhado destaque na literatura e até mesmo com aplicações reais no tratamento de resíduos. O princípio dos POAs consiste na geração de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), agentes altamente oxidantes (potencial de oxidação de 2,8 V), gerados em reações fotocatalisadas ou quimicamente catalisadas, capazes de mineralizar poluentes orgânicos a formas não tóxicas, como  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (Suri et al., 1993).

Dentre os diversos processos de POAs, destacam-se a fotocatalise heterogênea e também a fotoeletrocatalise, processos que envolvem reações redox induzidas pela radiação na superfície de semicondutores (fotocatalisadores) como, por exemplo,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{BiO}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A seguir, reportaremos os princípios da técnica de fotocatalise heterogênea utilizando o  $\text{TiO}_2$  como catalisador principal das reações.

## 15.2. Fundamentos das técnicas de fotocatalise heterogênea e fotoeletrocatalise

Fotorreações não ocorrem simplesmente pela irradiação isolada. Essas reações geralmente requerem o uso de um fotocatalisador, um

termo que implica na geração de espécies cataliticamente ativas ao serem assistidas por fótons (Chatterjee; Dasgupta, 2005).

Os primeiros registros do uso de semicondutores, em especial o  $\text{TiO}_2$ , datam de aproximadamente 1950, apesar de ser incerto quem foi o primeiro a aplicar o  $\text{TiO}_2$  como um fotocatalisador (Hashimoto; Irie; Fujishima, 2005; Kato; Mashio, 1956). O maior avanço, no entanto, ocorreu em 1972, quando Fujishima e Honda reportaram a separação fotoeletrocatalítica da água usando um ânodo de  $\text{TiO}_2$  e um contra eletrodo de platina (Fujishima; Honda, 1972). A fotocatalise de  $\text{TiO}_2$  foi primeiramente utilizada para remediação de poluentes ambientais em 1977, quando Frank e Bard reportaram a redução de  $\text{CN}^-$  em água (Frank; Bard, 1977).

Posteriormente, a possibilidade de aplicação da fotocatalise na degradação de contaminantes orgânicos foi explorada pela primeira vez em dois trabalhos de Pruden e Ollis (Pruden; Ollis, 1983; Pruden, 1983) onde foi demonstrada a total mineralização de clorofórmio e tricloroetileno para íons inorgânicos pela irradiação de uma suspensão de  $\text{TiO}_2$ .

Isso levou a um aumento considerável na pesquisa na área devido ao enorme potencial na purificação de ar e água através da utilização de energia solar (Pelaez et al., 2012).

O mecanismo geral para a fotocatalise heterogênea ainda não está definitivamente esclarecido, e existem divergências entre os vários pesquisadores do assunto. De maneira geral, o princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (geralmente  $\text{TiO}_2$ ) por luz solar ou artificial. A atividade fotocatalítica e o mecanismo de reação do  $\text{TiO}_2$  são influenciados pela estrutura, defeitos e impurezas, morfologia da superfície e interface, entre outros fatores.

### **15.2.1. Bandas de energia de materiais semicondutores**

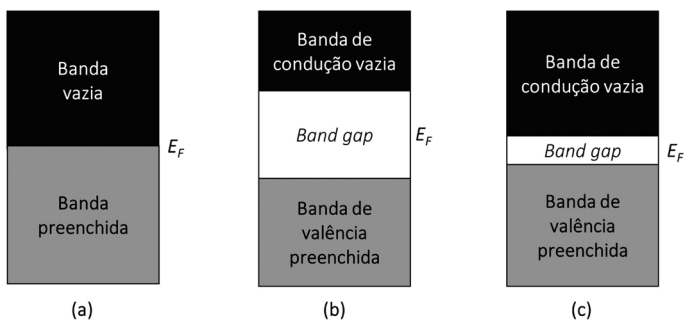
Os materiais sólidos podem ser classificados em três grupos principais de acordo com a facilidade com a qual eles conduzem uma corrente elétrica: condutores, semicondutores e isolantes. Os metais são



bons condutores e os isolantes tem condutividades muito baixas. Os materiais com condutividades intermediárias são os semicondutores, os quais podem ser empregados na técnica de fotocatalise.

Em todos esses tipos de materiais, a magnitude da condutividade elétrica é dependente do número de elétrons disponíveis para serem conduzidos. Porém, não são todos os elétrons que podem ser acelerados na presença de um campo elétrico, mas somente aqueles acima da energia de Fermi. As propriedades elétricas de um material são uma consequência da sua estrutura de banda eletrônica, ou seja, do arranjo das bandas eletrônicas mais externas e da maneira como essas bandas estão preenchidas com elétrons. De forma simplificada, a Figura 15.1 mostra um esquema de bandas para os materiais sólidos a uma temperatura de 0 K.

Figura 15.1 – Estruturas das bandas eletrônicas em 0 K para: (a) metal, onde elétrons podem facilmente superar a energia de Fermi e participar da condução de corrente; (b) isolante, onde a banda de condução é separada da banda de valência por uma energia de *band gap* muito grande e não apresentando elétrons acima da energia de Fermi; (c) semicondutor, onde a energia de *band gap* é menor que no isolante e elétrons podem ser excitados para banda de condução por irradiação de energia maior que a  $E_{bg}$



A energia de Fermi,  $E_F$ , é a energia que se refere ao estado preenchido mais alto a 0 K. Para um material semicondutor (Figura 15.1c), a estrutura de banda é caracterizada por uma banda completamente preenchida por elétrons (chamada banda de valência), a qual está separada da banda vazia (chamada banda de condução) por um espaçamento entre essas bandas conhecido como banda de energia proibida (do inglês, *band gap*). Para materiais muito puros, os elétrons não podem ter energias localizadas dentro desse espaçamento. No entanto, o comportamento elétrico de um semicondutor é determinado pelas impurezas, as quais, mesmo em concentração muito baixa, promovem um excesso de elétrons ou buracos. Os buracos são as cargas positivas que surgem quando um elétron é excitado de uma banda para outra e deixa para trás um estado eletrônico vazio na banda de valência. Assim, sob um campo elétrico, elétrons excitados e buracos se movem direções opostas. Tanto elétrons como buracos são espalhados pelas imperfeições do retículo do semicondutor. Quando um material semicondutor apresenta elétrons como portadores de carga majoritários, estes são chamados semicondutores extrínsecos do tipo n, e o nível de Fermi está deslocado para próximo da banda de condução. Para o caso onde os buracos são portadores de carga majoritários, tem-se os semicondutores do tipo p, e o nível de Fermi está posicionado próximo à banda de valência.

O  $\text{TiO}_2$  é considerado um semicondutor do tipo n, devido a vacâncias de oxigênio no retículo do material. Assim, de forma simplificada, para compensar a carga  $-2$  do oxigênio, os átomos de Ti adjacentes à vacância assumem carga  $+3$  (em vez de  $+4$ ), deixando elétrons livres que então atuam como portadores majoritários.

### 15.2.2. Semicondutores aplicados em fotocatalise

Há uma variedade de óxidos e sulfetos de metais que tem sido testados com sucesso em reações fotocatalíticas de degradação de corantes, como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ , entre outros (Khataee; Kasiri, 2010).

No entanto, o  $\text{TiO}_2$  é sem dúvidas o mais investigado devido à

sua abundância, baixo custo, atoxicidade e sua alta estabilidade fotoquímica e faixa de pH de trabalho. Além disso, tem recebido atenção até mesmo sob ativação por luz solar. O dióxido de titânio tem uma vasta gama de aplicações, mas é muito utilizado pela indústria como pigmento em tintas, protetor solar, cosméticos e creme dental.

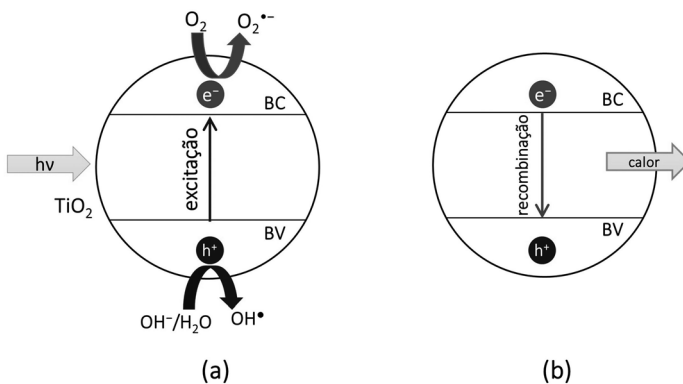
No entanto, também outras propriedades o tornam o material mais investigado em ciências dos materiais, como já citadas anteriormente. Em 1972, Fujishima e Honda desenvolveram uma célula eletroquímica para decomposição da água e produção de  $H_2$ , usando um fotoânodo de  $TiO_2$  (fase rutilo) e um contra eletrodo de platina (Fujishima; Honda, 1972). Em 1977, Frank e Bard examinaram a redução de  $CN^-$  em água, o que pode ser considerada a primeira aplicação em purificação ambiental do  $TiO_2$ . Em 1977, Schrauzer e Guth, reportaram a redução fotocatalítica de nitrogênio em amônia por  $TiO_2$  dopado com ferro. Em 1983, Ollis investigou a mineralização de poluentes orgânicos por meio da fotocatalise. Em 1985, o  $TiO_2$  foi aplicado na fotodestruição de alguns micro-organismos, constatando sua aplicabilidade na desinfecção de águas. Em 1986, Fujishima reportou o uso do  $TiO_2$  na fotodestruição de células tumorais (HeLa cells). Em 1991, O'Regan e Grätzel (Grätzel, 2001; Oregan; Grätzel, 1991) reportaram o uso de  $TiO_2$  nanoestruturado para uma eficiente célula solar. Em 1998, Wang e colaboradores (Wang et al., 1997) obtiveram superfícies de  $TiO_2$  altamente hidrofílicas com excelente propriedade antiembaçamento e de autolimpeza.

### 15.2.3. Mecanismo de excitação do semicondutor e formação dos radicais hidroxila

Como visto anteriormente, um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) separados pela energia de *band gap*. Uma representação esquemática da partícula do semicondutor é mostrada na Figura 15.2. A absorção de fótons com energia superior à energia de *band gap* resulta na promoção de um elétron ( $e^-$ ) da banda de valência para a banda de condução, com geração concomitante de um buraco ( $h^+$ ) na banda de valência. Estes

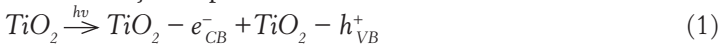
buracos mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do semiconductor e do pH. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais  $\cdot\text{OH}$  a partir da oxidação de moléculas de água ou íons  $\text{OH}^-$  adsorvidos na superfície do semiconductor, os quais podem subsequentemente oxidar contaminantes orgânicos. A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semiconductor e o processo de recombinação do par elétron/buraco, o qual resulta na liberação de calor. A fotoatividade do catalisador depende diretamente da sua área superficial, morfologia do cristal, capacidade de adsorção e da sua microestrutura cristalina, que deve otimizar a separação de cargas, inibindo a recombinação de pares elétron/buraco (Blanco-Galvez; Fernández-Ibáñez; Malato-Rodríguez, 2007).

Figura 15.2 – Esquema representativo do mecanismo da fotocatalise em uma partícula de um semiconductor, onde (a) mostra a excitação do elétron da banda de valência para banda de condução e a formação do buraco, responsável pela geração do radical hidroxila; e (b) mostra a recombinação de cargas, processo indesejável que diminui a eficiência da fotocatalise



Assim, pode-se representar o mecanismo geral para fotocatalise heterogênea utilizando  $TiO_2$  como fotocatalisador por meio das etapas descritas pelas equações abaixo (Chong et al., 2010):

1. Fotoativação da partícula de semicondutor:



2. Reação entre o buraco fotogerado e a água adsorvida:



3. Reação entre o buraco fotogerado e os grupos  $OH^-$  na superfície da partícula do  $TiO_2$ :



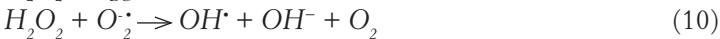
4. Formação de íon radical superóxido:



5. Formação de peróxido de hidrogênio:



6. Geração de radicais hidroxila pela quebra de peróxido de hidrogênio:



7. Quebra da molécula de peróxido de hidrogênio sob irradiação (fotólise) com produção de radicais hidroxila:



Existem várias teorias para explicar os caminhos do processo, as quais são detalhadas por Ziolli e Jardim (Ziolli; Jardim, 1998), e mencionadas a seguir:

- (i) oxidação direta no buraco fotogerado na banda de valência ( $h_{BV}^+$ ) e o substrato (teoria menos aceita).
- (ii) oxidação indireta por meio do radical hidroxila ( $\cdot OH$ ), o qual é gerado pelo buraco na superfície do  $TiO_2$ . Neste caso são várias as possibilidades para a reação entre o substrato e os radicais hidroxila na superfície do catalisador. O radical hidroxila pode atacar uma molécula adjacente adsorvida; pode atacar uma molécula em solução; pode difundir-se pela superfície e posteriormente reagir com o adsorvato ou molécula em solução; e pode, ainda, liberar-se da superfície do semiconductor e migrar para a solução como radical livre. A maioria dos estudos sobre fotocatalise heterogênea com  $TiO_2$  indica o ataque do radical hidroxila sobre o substrato como o primeiro passo no mecanismo oxidativo.
- (iii) oxidação envolvendo tanto o radical hidroxila ( $\cdot OH$ ) quanto o buraco fotogerado ( $h_{BV}^+$ ).
- (iv) oxidação envolvendo estados excitados do oxigênio,  $O_2^{\cdot-}$  e  $O_2^{2\cdot-}$ .

As vantagens em se utilizar reações heterogêneas são: amplo espectro de compostos orgânicos que podem ser mineralizados, receptores adicionais de elétrons podem não ser necessários, o fotocatalisador pode ser reutilizado e a radiação solar pode ser empregada como fonte de luz para ativar o catalisador (Suri et al., 1993).

Assim, o  $TiO_2$  destaca-se frente os outros semicondutores devido a diversos fatores, tais como: não toxicidade, fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH, grande disponibilidade na natureza, baixo custo, resistência mecânica, além de, ter a propriedade de atuar tanto como oxidante e como redutor, diferenciando a fotocatalise heterogênea dos demais processos nos quais apenas a oxidação da matéria orgânica é possível. A redução é importante para a remoção de metais dissolvidos na água, como é o caso do Ni, Cd, Pb etc.

Neste sentido, a fotocatalise heterogênea utilizando como substrato o  $TiO_2$  pode ser considerada um processo altamente viável para a aplicação em sistemas de remediação ambiental. Contudo, as principais características que corroboram para sua aplicação no tratamento de efluentes industriais, são destacadas abaixo (Ciemat, Almería):

- o processo ocorre em temperatura ambiente;
- a oxidação de substâncias até  $\text{CO}_2$  é completa;
- o oxigênio necessário para a reação é obtido da atmosfera;
- a redução de metais dissolvidos na água pode ocorrer ao mesmo tempo em que se dá a oxidação de contaminantes orgânicos;
- o catalisador é barato, inócuo e pode ser reutilizado;
- a pouca ou nenhuma seletividade do processo fotocatalítico permite tratar contaminantes perigosos que podem estar presentes em uma mistura complexa de outros compostos orgânicos.

Dentro desse contexto, a técnica de fotocatalise tem sido bastante explorada na área de tratamento de contaminantes orgânicos, destacando-se o tratamento de efluentes têxteis.

Alguns trabalhos também podem ser citados que demonstram a eficiência da técnica em estudo:

Segundo Muneer e colaboradores, para a degradação do corante Acid Blue 40, em concentração de  $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , através do processo de fotocatalise heterogênea utilizando o  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador (concentração  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ ), obteve-se total descoloração em 80 min. de tratamento (Muneer; Philip; Das, 1997).

De acordo com Peralta Zamora et al. (1998), para a degradação do corante Azul Reativo 19, em concentração  $30 \text{ mg L}^{-1}$ , utilizando o processo fotocatalítico, com o uso dos fotocatalisadores  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  (concentração  $0,25 \text{ g L}^{-1}$ ), obteve-se o total de descoloração e mineralização do corante em tempos de reação de 60 minutos. Segundo Lachheb e colaboradores (2002), para a degradação do corante Crocein Orange G, Alizarin S, Methylene Blue, Methyl Red e Congo Red nas concentrações de  $84,2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , através do processo de fotocatalise heterogênea utilizando  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador (concentração  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ), obteve-se total degradação dos quatro primeiros corantes em 120 minutos de tratamento e do último corante em 180 minutos de tratamento.

Saquib e colaboradores (2008) mostram que a degradação dos corantes Fast Green FCF e Patent Blue VF nas concentrações de  $0,031 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $0,125 \text{ mmol L}^{-1}$ , respectivamente foi utilizada fotocatalise

heterogênea com  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador (concentração de  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ ). Obteve-se 87-93% de degradação dos corantes em 80 minutos de irradiação, enquanto que com a utilização apenas do  $\text{TiO}_2$ , sem radiação ultravioleta, não foi obtido descolorimento.

No estudo da depuração de um efluente têxtil originado do processamento com corantes reativos (pós-tratamento biológico por lodos ativados) através de fotocatalise, empregando  $\text{TiO}_2$  como semicondutor ( $1,4 \text{ g L}^{-1}$ ), vazão de ar ( $150 \text{ mL s}^{-1}$ ), temperatura ( $550^\circ\text{C}$ ) e tempo de tratamento de 240 minutos foi possível verificar elevada eficiência na redução da cor (92%), DQO (65%), DBO (40%) e TOC (29,3%) (De Brito-Pelegri; De Tarso Ferreira Sales; Pelegrini, 2007)

No entanto, existem algumas sérias desvantagens da utilização do catalisador na forma de pó, como a agitação contínua durante a reação e a necessidade de separação do catalisador da água tratada após cada ensaio. Alguns sistemas têm utilizado sedimentação, centrifugação e filtração para recuperar o catalisador altamente disperso e suspenso a partir da água tratada. Além demorado, estes métodos tornam-se cada vez menos eficazes quando o tamanho das partículas diminui, uma vez que é fácil para partículas menores se manterem em suspensão na água, penetrar através dos materiais de filtração, e entupir membranas de filtro. No intuito de contornar o problema de recuperação do catalisador, o  $\text{TiO}_2$  tem sido imobilizado em suportes sólidos como filmes finos. No entanto, no caso de tais filmes, a área superficial exposta relacionada à atividade fotocatalítica é muito menor do que no caso da suspensão de  $\text{TiO}_2$ . Como resultado, uma diminuição no desempenho fotocatalítico de filmes finos em comparação com solução em suspensão é esperado (Han et al., 2009). Outra limitação do uso do  $\text{TiO}_2$ , é o comprimento de onda ideal para sua ativação, que corresponde à energia da banda de *band gap* de  $3,02 \text{ eV}$  para o rutilo e  $3,2 \text{ eV}$  para anatase, sendo ativados por irradiação ultravioleta próximo ( $380 \text{ a } 400 \text{ nm}$ ). Assim, a utilidade desse processo tecnológico é restringida às à necessidade de uma fonte de excitação UV, pois o  $\text{TiO}_2$  absorve apenas 5% da energia do espectro solar. Assim, uma alternativa muito reportada nos últimos anos na literatura é a investigação de materiais dopados/modificados de  $\text{TiO}_2$  com absorção na região do visível (Pelaez et al., 2012). E como já



citada, a recombinação do par elétron/buraco é um grande problema da técnica. No entanto, um melhoramento da fotocatalise pela combinação com um sistema eletroquímico, chamada fotoeletrocatalise, tem sido investigada recentemente, no qual a aplicação de um potencial no eletrodo com o semicondutor imobilizado pode contribuir na separação das cargas fotogeradas e minimizar drasticamente o efeito de recombinação. Os princípios da fotoeletrocatalise estão descritos a seguir.

### 15.3. Fotoeletrocatalise

A combinação de processos eletroquímicos e fotocatalíticos, chamada fotoeletrocatalise, oferece a oportunidade de separar eficientemente pares  $e^-/h^+$  por meio de um gradiente de potencial. Essa característica vai de encontro à principal limitação da fotocatalise, que é a recombinação de cargas, contribuindo significativamente para a minimização desse processo indesejado (Georgieva et al., 2012). Especificamente, quando um fotocatalisador é depositado a um substrato condutor tem-se um eletrodo (chamado de fotoânodo), ao qual se aplica um potencial anódico que modifica a interface semicondutor/eletrólito. Essa alternativa irá aumentar a eficiência da separação de cargas, pois direciona os elétrons fotogerados via circuito elétrico até o contraeletrodo (onde podem ocorrer reações de redução) e enriquece a superfície do semicondutor com buracos ( $h^+$ ), os responsáveis pela geração dos radicais hidroxila (Bessegato et al., 2015; Daghrir; Drogui; Robert, 2012; Georgieva et al., 2012) (Figura 15.3). Outra vantagem da fotoeletrocatalise é que se dispensa a etapa de filtração para remoção da suspensão do semicondutor que ocorre na fotocatalise (Vinodgopal; Hotchandani; Kamat, 1993).

Neste ponto, é importante entender os fenômenos que tornam a fotoeletrocatalise eficiente na separação de cargas. A Figura 15.4 mostra um semicondutor em contato com um eletrólito redox. Quando a interface semicondutor/eletrólito é formada, o nível de Fermi do SC e o potencial eletroquímico do eletrólito,  $E_{\text{redox}}$ , estão desequilibrados. Para que se estabeleça um equilíbrio na interface, haverá fluxo de carga

de uma fase para outra, seguindo-se pelo “entortamento das bandas” do semiconductor, pois o nível de Fermi se moverá para baixo, até que tenha a mesma energia do nível do outro lado da interface (Finklea, 1988; Rajeshwar, 2007). A magnitude desse “entortamento” vai depender da diferença dos níveis de Fermi do SC e do eletrólito. A região onde há o entortamento das bandas é chamada de camada de carga espacial, CCE (do inglês, *space charge layer*, SCL), ou camada de depleção, a qual é caracterizada pela acumulação de elétrons ou buracos na superfície (no caso de SC do tipo n, buracos enriquecem a superfície) (Finklea, 1988; Paramasivam et al., 2012).

Figura 15.3 – Representação esquemática do mecanismo de separação e recombinação de cargas na fotoeletrocatalise e o mecanismo de separação de cargas devido à criação de um gradiente de potencial

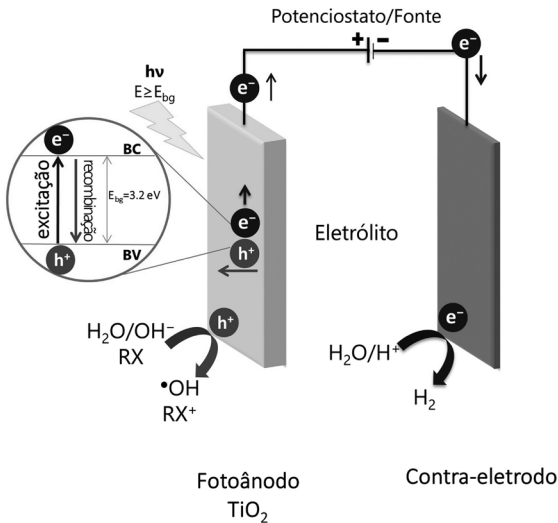
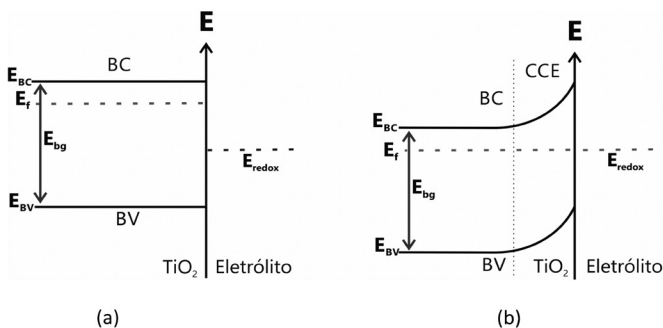
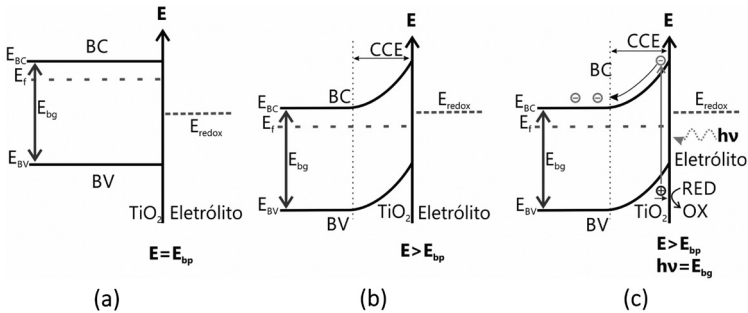


Figura 15.4 – Diagrama de energias de bandas de um semiconductor do tipo n, (a) antes e (b) depois do equilíbrio dos níveis de Fermi na interface semiconductor/eletrolito



Como visto, a separação das cargas vai depender do controle dos níveis de Fermi e, portanto, do entortamento de bandas. Outra forma de controlar o entortamento de bandas é pela aplicação de um potencial. No entanto, não é qualquer potencial que irá aumentar a separação de cargas. Há um potencial no qual não há entortamento de bandas, isso é, as bandas estão planas, chamado de potencial de banda plana,  $E_{BP}$  (do inglês, *flat band potential*), onde não há camada de depleção e assim pares de carga fotogerados sofrem recombinação rapidamente. A aplicação de um potencial maior que o  $E_{BP}$ , no entanto, irá aumentar o entortamento no semiconductor de tipo n, e nesse caso, elétrons são escoados e buracos enriquecem a superfície, como pode ser visto na Figura 15.5. Quanto o TiO<sub>2</sub>(SC) é irradiado e pares  $e^-/h^+$  são formados, é observado que os buracos fotogerados tem um potencial de oxidação equivalente ao potencial da borda da banda de valência e, portanto, são capazes de oxidar moléculas cujo potencial forma é mais negativo que a banda de valência. No caso do TiO<sub>2</sub>, esses buracos podem oxidar H<sub>2</sub>O/OH<sup>-</sup> a radicais  $\cdot$ OH. Os elétrons na banda de condução fluem via circuito externo até o contra eletrodo, onde reações de redução podem ocorrer, por exemplo, a redução de íons H<sup>+</sup> para H<sub>2</sub>(g). Assim, é importante notar que quando maior o entortamento das bandas e, portanto, a camada de depleção, mais rápida é a separação do par elétron/buraco e assim a recombinação de cargas é minimizada.

Figura 15.5 – Diagrama de energias de banda para um semiconductor do tipo n: (a) quando o potencial aplicado é igual ao potencial de banda plana,  $E_{ap} = E_{BP}$ ; (b) quando o potencial é maior que o potencial de banda plana,  $E_{ap} > E_{BP}$ ; (c) mostra a separação de cargas quando  $E_{ap} > E_{BP}$ , e é irradiado com  $\lambda \geq E_{bg}$



Assim, considerando o alto poder oxidante dos radicais  $\cdot\text{OH}$  facilmente produzidos pela irradiação da superfície do  $\text{TiO}_2$ , um grande número de aplicações da fotoeletrocatalise tem sido desenvolvido com o objetivo de oxidar completamente contaminantes orgânicos, e também corantes, a  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  e íons inorgânicos.

### 15.3.1. Condições que interferem na eficiência do tratamento fotocatalítico e fotoeletrocatalítico

#### 15.3.1.1. pH

A variação do pH da solução altera a carga superficial do  $\text{TiO}_2$  (de partículas, no caso de um sistema fotocatalítico, ou do filme no fotoânodo, no caso de um sistema fotoeletrocatalítico) e desloca o potencial químico de reações catalíticas. Como resultado, a adsorção de um corante na superfície é favorecida ou desfavorecida, causando uma mudança na velocidade de reação (Rauf; Ashraf, 2009)

O ponto de carga zero,  $\text{pH}_{pcz}$ , do  $\text{TiO}_2$  está ao redor de 6. Portanto, a superfície estará negativamente carregada quando o pH é maior que

o  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  e positivamente carregada quando o pH for menor, segundo as reações abaixo (Zhang et al., 2012):



A eficiência da degradação também vai depender do  $\text{pK}_a$  do corante a ser degradado e, portanto, sua carga em determinado pH e como está caracterizada a interação eletrostática entre o corante e a superfície do  $\text{TiO}_2$ . Por exemplo, na degradação fotoeletrocatalítica do corante sulfonado Acid Yellow 1 (de  $\text{pK}_a < 2$ ), a maior eficiência de descoloração e mineralização foi verificada em pH 2, onde a superfície do  $\text{TiO}_2$  está carregada positivamente e o corante está com carga negativa, aumentando a interação eletrostática e a adsorção (Bessegato; Cardoso; Zanoni, 2014). O pH pode afetar a descoloração e mineralização de corantes de formas diferentes. Por exemplo, a descoloração do corante Remazol Brilliant Orange é mais rápida em pH menor que 6, mas sua mineralização atinge maiores valores em  $\text{pH} > 6$  (Zanoni; Sene; Anderson, 2003).

### 15.3.1.2. Concentração do SC

Esse parâmetro é válido para o uso de suspensões de semicondutores em FC. A eficiência de degradação do corante aumenta com o aumento da concentração do catalisador, uma vez que se aumenta o número de sítios ativos que causam aumento de  $\cdot\text{OH}$  gerados. No entanto, existe um limite, que é quando o aumento da concentração do  $\text{TiO}_2$  passa a aumentar a turbidez da solução e bloquear a radiação UV, o que faz com que a eficiência diminua (Rauf; Ashraf, 2009).

### 15.3.1.3. Concentração inicial do corante

A concentração inicial do corante, ou em outras palavras, a absorvância do efluente, é um fator importante. É de se esperar que o aumento da concentração do corante leve a um aumento do tempo

necessário para sua total descoloração (diminuição da velocidade de degradação), para uma concentração fixa de catalisador em suspensão, ou determinada área de eletrodo. Ou seja, aumenta-se o número de moléculas do corante a serem degradadas para uma capacidade constante de geração de radicais  $\cdot\text{OH}$ . Ainda mais, o aumento da absorvância da solução causa a diminuição da capacidade de fótons atravessarem a solução até a superfície do fotoânodo/suspensão, reduzindo a geração de radicais  $\cdot\text{OH}$  (Cardoso; Lizier; Zanoni, 2010; Rauf; Ashraf, 2009; Zhang et al., 2012).

#### 15.3.1.4. Estrutura química do corante

O efeito da estrutura química do corante na eficiência de degradação é avaliado extensivamente no trabalho de (Khataee; Kasiri, 2010). De forma geral, como a degradação foto(eleto)catalítica ocorre na superfície do catalisador, a adsorção dessas moléculas alvo no  $\text{TiO}_2$  pode ser considerada uma etapa crítica na eficiência da degradação, e a capacidade de adsorção se relaciona com a estrutura do corante. Foi verificado que a degradação fotocatalítica de corantes monoazo é maior do que de corantes com estrutura antraquinona. A presença de grupos metil e cloro na molécula diminui levemente a eficiência, enquanto grupos nitrito aumentam a eficiência. Cadeias alquila laterais diminuem a solubilidade da molécula em água, e conseqüentemente desfavorece a degradação. Corantes com mais substituintes sulfônicos são menos reativos no processo fotocatalítico, enquanto grupos hidroxila intensificam a ressonância na molécula e aumentam a velocidade de degradação do corante (Khataee; Kasiri, 2010).

#### 15.3.1.5. Efeito de aditivos

A presença de íons pode afetar drasticamente o processo foto(eleto)catalítico. Esses íons podem ser adicionados em etapas do processo produtivo em indústrias têxteis, de alimentos e cosméticos, por exemplo. Os íons mais comuns em água são  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e persulfato.

A seguir alguns exemplos das reações químicas de alguns desses íons. Íons ferro (II) são muito comuns em águas naturais e podem reagir com os radicais  $\cdot\text{OH}$ , diminuindo a disponibilidade desses para degradação de moléculas dos corantes:



Íons carbonato/bicarbonato são graves interferentes e conhecidos sequestrantes de radicais  $\cdot\text{OH}$ , muitas vezes adicionados em processos industriais para correções de pH.



De forma similar a esses íons, os outros íons citados anteriormente podem atuar no sequestro dos radicais hidroxila formando espécies ou radicais de baixo poder oxidante, diminuindo assim, a eficiência da fotocatalise (Rauf; Ashraf, 2009).

### 15.3.1.6. Fonte e intensidade da luz

Certamente a luz incidente é um parâmetro importante da foto(eleto)catalise já que é necessária para ativação do catalisador. De forma geral, quanto maior a potência (intensidade) da lâmpada, maior é a velocidade de degradação, já que mais fótons podem gerar mais radicais  $\cdot\text{OH}$  (Zhang et al., 2012). No entanto, a fonte de luz também é importante. A degradação FEC do Metil Orange usando uma lâmpada UV de 100 W foi equivalente ao uso de uma lâmpada halógena de 300 W (espectro mais largo, com emissão no visível) (Zainal et al., 2007).

Além disso, para um sistema fotoeletrocatalítico, quanto maior a intensidade da lâmpada, maior deve ser o potencial aplicado para uma separação efetiva de pares elétron-buraco. Na condição de um potencial alto o suficiente para separação efetiva, a reação na interface é a etapa limitante de velocidade e, nesse caso, a taxa de degradação é proporcional intensidade da luz (Jiang et al., 2001).

### 15.3.1.7. Efeito do potencial aplicado e da condutividade da solução

Geralmente, num processo FEC, a velocidade de degradação aumenta com o aumento do potencial até um valor ótimo. Nesse potencial otimizado (para uma dada intensidade de luz e o mesmo eletrodo), elétrons e buracos estão o mais separados possíveis pelo efeito de entortamento de bandas, e um aumento do potencial não leva a um aumento significativo da atividade fotoeletrocatalítica (Zanoni; Sene; Anderson, 2003; Zhang et al., 2012).

A adição de eletrólitos a solução é essencial num sistema fotoeletrocatalítico. A condutividade afeta a eficiência de corrente, voltagem e o consumo de energia elétrica. Esse efeito depende do tipo e da concentração dos ânions (Daghrir; Drogui; Robert, 2012; Zhang et al., 2012). A condutividade deve ser alta a fim de garantir bom transporte iônico no efluente. Se a condutividade é baixa, a resistência é muito alta, e consequentemente um aumento da voltagem é observado. Geralmente, NaCl e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> são utilizados como eletrólito suporte, porém, a adição de íons cloreto é controversa, uma vez que podem ser formados radicais cloro que podem levar a produção de subprodutos organoclorados, que são geralmente mais tóxicos que o composto inicial. Por outro lado, íons SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> podem ser oxidado a íons peroxidissulfato (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) que além de ótimo eletrólito é também um excelente oxidante ( $E^0 = 2,05 \text{ V}$ , vs.  $E^0 = 2,81 \text{ V}$  para os ·OH) (Zhang et al., 2012).

### 15.3.1.8. Morfologia do TiO<sub>2</sub>

A fabricação de nanotubos de TiO<sub>2</sub> por anodização eletroquímica em um substrato de titânio metálico tem ganhado muito destaque na literatura devido à versatilidade dessas estruturas e suas propriedades únicas, principalmente grande área superficial e excelente transporte eletrônico. Essas características estruturais proporcionam uma degradação fotocatalítica de poluentes superior, pois os canais dos nanotubos permite fácil difusão dos contaminantes. Além disso, as paredes dos tubos de dimensões manométricas reduzem a recombinação de



cargas, pois a espessura da parede é significativamente menor do que o comprimento de difusão do carregador de carga no  $\text{TiO}_2$  (Grimes, 2007; Nakata; Fujishima, 2012; Paramasivam et al., 2012). Cardoso e colaboradores (Cardoso; Boldrin Zanoni, 2010) avaliaram o efeito de diferentes morfologias na degradação de uma amina aromática (produto comum de degradação de corantes azo) e mostraram que os nanotubos de  $\text{TiO}_2$  promoveram mineralização completa em 120 minutos de tratamento de solução  $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , enquanto o eletrodo de nanofios alcançou somente 70%, e o nanoporoso pouco menos de 50%.

#### 15.4. Considerações finais

Diversas excelentes revisões envolvendo diferentes aspectos da fotocatalise são encontradas na literatura. (Linsebigler; Lu; Yates, 1995) publicaram uma revisão abrangente em uma época onde a fotocatalise certamente teve um crescimento muito grande devido ao aumento da preocupação ambiental, envolvendo mecanismos do  $\text{TiO}_2$ , aplicações, e modificação e dopagem de materiais. Carp, Huisman, Reller (2004) revisaram métodos de síntese de  $\text{TiO}_2$  e os mecanismos envolvidos em diversas aplicações diferentes do  $\text{TiO}_2$ , como em células fotovoltaicas, fotocatalise, hidroflicidade e purificação de água e ar. (Chong et al., 2010) revisaram recentes aspectos da fotocatalise com  $\text{TiO}_2$ , como materiais, parâmetros operacionais do reator e cinética de reação. (Nakata; Fujishima, 2012) publicaram uma revisão baseada nas novas aplicações e design de morfologia do  $\text{TiO}_2$ . (Paramasivam et al., 2012) revisaram o comportamento do  $\text{TiO}_2$  em FC principalmente os aspectos de materiais mais recentes, as nanoestruturas avançadas, como por exemplo os nanotubos de  $\text{TiO}_2$  altamente organizados. Além dos vários trabalhos tratando de aplicação da fotocatalise na degradação de corantes (Akpan; Hameed, 2009; Han et al., 2009; Khataee; Kasiri, 2010; Rauf; Ashraf, 2009; Rauf; Meetani; Hisaindee, 2011). Também há alguns trabalhos em revistas nacionais, com a intenção da divulgação da técnica e lidando com seus aspectos fundamentais, mecanismos e

materiais (Kunz et al., 2002; Mourão et al., 2009; Nogueira; Jardim, 1998; Ziolli; Jardim, 1998)

No que diz respeito à fotoeletrocatalise, essa técnica tem sido mais desenvolvida nas últimas décadas e, apesar de grandes avanços tanto no que diz respeito ao conhecimento dos processos fundamentais que governam a técnica e desenvolvimento de novos e mais eficientes materiais, ainda é necessário um grande passo para a aplicação em larga escala a nível industrial. Excelentes trabalhos para um aprofundamento na técnica estão disponíveis como, (Bessegato; Guaraldo; Zanoni, 2014; Bessegato et al., 2015; Daghrir; Drogui; Robert, 2012; Egerton et al., 2006; Georgieva et al., 2012; Zhang; Chen; Bahnemann, 2009; Zhang et al., 2012).

Uma alternativa que alguns trabalhos têm reportado é a combinação da fotocatalise/fotoeletrocatalise com outras técnicas, sejam processos biológicos ou outros processos oxidativos avançados. Assim, ótimos resultados podem ser alcançados, aumentando a aplicabilidade e a versatilidade da foto(eleto)catalise. É possível que seja esse o caminho mais adequado na aplicação dos POAs em larga escala, uma vez que técnicas isoladas podem possuir desvantagens que podem ser contornadas pela combinação com outro tratamento. Oller e colaboradores (Oller; Malato; Sanchez-Perez, 2011) revisaram a combinação de POAs com processos biológicos. Como a oxidação química demanda muita energia elétrica (radiação, ozônio, etc.) e conforme a degradação avança os intermediários tendem a ser mais difíceis de serem degradados, isso aumenta o custo de tratamento. O uso dos POAs com pré-tratamento para converter os compostos persistentes iniciais em intermediários mais biodegradáveis, pode ser seguindo pelo tratamento biológico, reduzindo consideravelmente o custo. A combinação com outros POAs é outra alternativa na busca de minimizar tempos e custos de tratamento. Por exemplo, ozônio é um excelente agente oxidante, capaz de descolorir rapidamente soluções de corantes, mas não é eficiente na mineralização e produz muitos intermediários. No entanto, ao ser combinado com a fotocatalise, a descoloração proporcionada pelo ozônio facilita a penetração de luz para ativação do fotocatalisador e assim alta taxa de mineralização

é obtida (Agustina; Ang; Vareek, 2005). Bessegato e colaboradores (Bessegato et al., 2016) obtiveram excelente resultado pela combinação da fotoeletrocatalise com a ozonização onde o tempo de tratamento e o custo energético foram abruptamente reduzidos quando as técnicas foram combinadas. O aumento da eficiência da combinação FEC+O<sub>3</sub> é altamente significativo comparado com a combinação FC+O<sub>3</sub>.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO. *Agenda de Competitividade da Indústria Têxtil e Confecção Brasileira 2015-2018*. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/adm/Arquivo/Publicacao/120429.pdf>>. Acesso em: 27 set. 2016.
- ABIT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO. *Indústria Têxtil e de Confecção Brasileira: Cenários, Desafios, Perspectivas e Demandas*. 2013. Disponível em: <[http://www.abit.org.br/conteudo/links/cartilha\\_rtcc/cartilha.pdf](http://www.abit.org.br/conteudo/links/cartilha_rtcc/cartilha.pdf)>.
- ABRAHART, E. N. *Dyes and their intermediates*. London: Edward Arnold, 1977.
- ABRAMSSON-ZETTERBERG, L.; ILBÄCK, N.-G. The synthetic food colouring agent Allura Red AC (E129) is not genotoxic in a flow cytometry-based micronucleus assay *in vivo*. *Food and Chemical Toxicology*, v.59, p.86-9, set. 2013.
- ABU-SURRAH, A. S.; AL-DEGS, Y. S. A molecularly imprinted polymer via a salicylaldiminato-based cobalt(III) complex: a highly selective solid-phase extractant for anionic reactive dyes. *Journal of Applied Polymer Science*, v.117, p.2316-23, 2010.
- ADAMS, W. J.; ROWLAND, C. D. Aquatic Toxicology Test Methods. In: HOFFMAN, D. J.; RATTNER, B. A.; G. ALLEN BURTON, J.; JOHN CAIRNS, J. (Ed.). *Handbook of Ecotoxicology*. Boca Raton (FL), CRC Press, 2003, p.19-44.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. *Cartilha do Posto Revendedor de Combustíveis*. 2011. Disponível em: <<http://www.recap.com.br/pdf/cartilha-anp-5-edicao.pdf>>. Acesso em: 27 set. 2016.

- AGNER, A. R. et al. Absence of carcinogenic and anticarcinogenic effects of annatto in the rat liver medium-term assay. *Food and Chemical Toxicology: An International Journal Published for the British Industrial Biological Research Association*, v.42, n.10, p.1687-93, out. 2004.
- . DNA damage and aberrant crypt foci as putative biomarkers to evaluate the chemopreventive effect of annatto (*Bixa orellana* L.) in rat colon carcinogenesis. *Mutation Research*, v.582, n.1-2, p.146-54, 4 ago. 2005.
- AGUSTINA, T. E.; ANG, H. M.; VAREEK, V. K. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v.6, n.4, p.264-73, dez. 2005.
- AHLSTRÖM, L. H.; ESKILSSON, C. S.; BJÖRKLUND, E. Determination of banned azo dyes in consumer goods. *Trends in Analytical Chemistry*, v.24, n.1, p.49-56, 2005.
- AKPAN, U. G.; HAMEED, B. H. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: a review. *Journal of Hazardous Materials*, v.170, n.2-3, p.520-9, 30 out. 2009.
- AL-DEGS, Y. S.; ABU-SURRAH, A. S.; IBRAHIM, K. A. Preparation of highly selective solid-phase extractants for cibacron reactive dyes using molecularly imprinted polymers. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v.393, p.1055-62, 2009.
- ALCÂNTRA, M. R.; DALTIM, D. A química do processamento têxtil. *Química Nova*, v.19, n.3, p.320-30, 1996.
- ALMEIDA, E. et al. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. *Química Nova*, v.27, n.5, p.818-24, 2004.
- ALMEIDA, L. C.; SILVA, B. F.; ZANONI, M. V. B. Combined photoelectrocatalytic/electro-Fenton process using a Pt/TiO<sub>2</sub>NTs photoanode for enhanced degradation of an azo dye: a mechanistic study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.734, p.43-52, nov. 2014.
- . Photoelectrocatalytic/photoelectro-Fenton coupling system using a nanostructured photoanode for the oxidation of a textile dye: kinetics study and oxidation pathway. *Chemosphere*, v.136, p.63-71, 2015.
- ALVES DE LIMA, R. O.; BAZO, A. P.; SALVADORI, D. M. F.; RECH, C. M.; OLIVEIRA, D. P.; UMBUZEIRO, G. A. Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source. *Mutation Research*, v.626, n.1-2, p.53-60, 2007.
- AMES, B. N.; KAMMEN, H. O.; YAMASAKI, E. Hair dyes are mutagenic: identification of a variety of mutagenic ingredients. *Proceedings of the National Academy Sciences of the United States of America*. v.72, p.2423-7. 1975.

- AMIN, K. A.; ABDEL HAMEID, H.; ABD ELSTTAR, A. H. Effect of food azo dyes tartrazine and carmoisine on biochemical parameters related to renal, hepatic function and oxidative stress biomarkers in young male rats. *Food and Chemical Toxicology*, v.48, n.10, p.2994-9, 2010.
- ANDERTON, S. M.; INCARVITO, C. D.; SHERMA, J. Determination of Natural and Synthetic Colors in Alcoholic And Non Alcoholic Beverages by Quantitative HPTLC. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, v.20, n.1, p.101-10, 1997.
- ANDREOZZI, R. et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, v.53, p.51-9, 1999.
- ANDREW, A. S. et al. Bladder cancer risk and personal hair dye use. *International Journal of Cancer*, v.109, p.581-6, 2004.
- ANGERER, J.; EWERS, U.; WILHELM, M. Human biomonitoring: state of the art. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, v.210, n.3-4, p.201-28, 2007.
- ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (Brasil). Resolução n.40 de 25 de outubro de 2013. *Diário Oficial da União*, Brasília, 28 out. 2013.
- \_\_\_\_\_. Regulamento Técnico ANP n.3/2000. Portaria n.248 de 31 de outubro de 2000. *Diário Oficial da União*, Brasília, 1 nov. 2000.
- \_\_\_\_\_. Resolução n.50 de 23 de dezembro de 2013. *Diário Oficial da União*, Brasília, 24 dez. 2013.
- \_\_\_\_\_. Resolução n.7 de 9 de fevereiro de 2011. *Diário Oficial da União*, Brasília, 10 fev. 2011.
- ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/home>>. Acesso em: 5 fev. 2015.
- \_\_\_\_\_. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Cosmeticos>>. Acesso em mar. 2016.
- \_\_\_\_\_. Resolução n.382 e n.388 de 5 de agosto de 1999.
- ARALDI, J.; GUTERRES, S. S. Tinturas capilares: existe risco de câncer relacionado à utilização desses produtos? *Infarma*, v.17, n.7-9, p.78-83, 2005.
- ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I. A. Oxidative treatment of simulated dyehouse effluent by UV and near-UV light assisted Fenton's reagent. *Chemosphere*, v.39, n.15, p.2767-83, 1999.
- ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. F. Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO<sub>2</sub>/UV-A process. *Dyes and Pigments*, v.47, p.207-18, 2000.

- ARTAL, M. C. *Aplicação de teste de toxicidade com o copépodo marinho nitokra sp na avaliação de corantes*. Campinas, 2013. Dissertação (Mestrado em Tecnologia). Faculdade de Tecnologia da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp).
- ASGHARI, A. et al. Application of ultrasound-assisted emulsification microextraction for simultaneous determination of aminophenol isomers in human urine, hair dye, and water samples using high-performance liquid chromatography. *Human and Experimental Toxicology*, v.33, p.863-72, 2014.
- ASHADUZZAMAN, M.; KUNITAKE, M. Aqueous Dispersion and Temperature Induced Reversible Fluorescence Properties of 1-Pyrenecarboxaldehyde. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, v.6, p.55-62, 2013.
- AZEVEDO, C. C. J. *Avaliação dos efeitos dos corantes CI Disperse Red 1 e CI Disperse Red 13 na regeneração de Hydra attenuata*. Campinas, 2013. Trabalho de Conclusão de Curso. Faculdade de Tecnologia, Universidade Estadual de Campinas (Unicamp).
- AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. *As bases toxicológicas da ecotoxicologia*. São Carlos (SP): RiMa Editora, 2004.
- AZEVEDO, L. et al. Black bean (*Phaseolus vulgaris* L.) as a protective agent against DNA damage in mice. *Food and Chemical Toxicology*, v.41, n.12, p.1671-6, dez. 2003.
- . Differential response related to genotoxicity between eggplant (*Solanum melanosgenum*) skin aqueous extract and its main purified anthocyanin (delphinidin) *in vivo*. *Food and Chemical Toxicology*, v.45, n.5, p.852-8, maio 2007.
- BABAEI, A.; TAHERI, A. R.; AFRASIABI, M. A multi-walled carbon nanotube-modified glassy carbon electrode as a new sensor for the sensitive simultaneous determination of paracetamol and tramadol in pharmaceutical preparations and biological fluids. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.22, n.8, p.1549-58, 2011.
- BADRELDIN, H. A. et al. Some Biological Properties of Curcumin: a review. *Natural Product Communications*, v.1, p.509-21, 2006.
- BAE, J. S.; FREEMAN, H. S. Aquatic toxicity evaluation of new direct dyes to the *Daphnia magna*. *Dyes and Pigments*, v.73, n.1, p.81-5, 2007.
- BAFANA, A.; DEVI, S. S.; CHAKRABARTI, T. Azo dyes: past, present and the future. *Environmental Reviews*, v.19, p.350-70, 2011.
- BAGGIANI, C.; ANFOSSI, L.; BARAVALLE, P.; GIOVANNOLI, C.; GIRAUDI, G.; BAROLO, C.; VISCARDI, G. Determination of banned Sudan dyes in food samples by molecularly imprinted solid phase extraction-high performance liquid chromatography. *Journal of Separation Science*, v.32, p.3292-300, 2009.

- BALMER, M. R.; SULZBERGER, B. Atrazine degradation in irradiated iron/oxalate systems: effects of pH and oxalate. *Environmental Science and Technology*, v.33, p.2418-24, 1999.
- BARBENI, M.; MINERO, C.; PELLIZZETI, L. Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent. *Chemosphere*, v.16, p.2225-32, 1987.
- BARBUSINKI, K.; FILIPEK, K. Use of Fenton's reagent for removal of pesticides from industrial wastewater. *Polish Journal of Environmental Studies*, v.10, p.207-12, 2001.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. Potential sweep methods. In: \_\_\_\_\_. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2001. p.226-60.
- BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. *Impedance spectroscopy: theory, experiment and applications*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005.
- BARWICK, V. J. et al. The evaluation of measurement uncertainty from method validation studies. Part 2: The practical application of a laboratory protocol. *Accreditation and Quality Assurance*, v.5, p.104-13, 2000.
- BASF. *Vade-mécum do curtidor*. 4.ed. Basf S.A., 2004.
- BASU, A.; KUMAR, G. S. Binding of carmoisine, a food colorant, with hemoglobin: spectroscopic and calorimetric studies. *Food Research International*, v.72, p.54-61, 2015.
- BAZIN, I. et al. Estrogenic and anti-estrogenic activity of 23 commercial textile dyes. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v.85, p.131-6, 2012.
- BENMANSOUR, H. et al. Alteration of *in vitro* and acute *in vivo* toxicity of textile dyeing wastewater after chemical and biological remediation. *Environmental Science and Pollution Research*, v.19, n.7, p.2634-43, ago. 2012.
- BERARD, F.; MARTY, J. P.; NICOLAS, J. F. Allergen penetration through the skin. *European Journal of Dermatology*, v.13, p.324-30, 2003.
- BERGSTEN-TORRALBA, L. R.; NISHIKAWA, M. M.; BAPTISTA, D. F.; MAGALHÃES, D. P.; DASILVA, M. Decolorization of different textile dyes by *Penicillium simplicissimum* and toxicity evaluation after fungal treatment. *Brazilian Journal of Microbiology*, v.40, n.4, p.808-17, 2009.
- BERZAS, J. J.; RODRÍGUEZ FLORES, J.; VILLASENÖR LLERENA, M. J.; FARINÑAS, N. Spectrophotometric resolution of ternary mixtures of Tartrazine, Patent Blue V and Indigo Carmine in commercial products. *Analytica Chimica Acta*, v.391, n.3-4, p.353-64, 1999.
- BESSEGATO, G. G. et al. Achievements and Trends in Photoelectrocatalysis: from Environmental to Energy Applications. *Electrocatalysis*, v.6, n.5, p.415-41, 4 jun. 2015.



- \_\_\_\_\_. Combination of photoelectrocatalysis and ozonation: a novel and powerful approach applied in AcidYellow 1 mineralization. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.180, p.161-8, jan. 2016.
- \_\_\_\_\_. Enhanced photoabsorption properties of composites of Ti/TiO<sub>2</sub> nanotubes decorated by Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and improvement of degradation of hair dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.276, p.96-103, 2013.
- \_\_\_\_\_. Enhanced photoelectrocatalytic degradation of an acid dye with boron-doped TiO<sub>2</sub> nanotube anodes. *Catalysis Today*, v.240, p.100-6, abr. 2014.
- \_\_\_\_\_. Enhancement of Photoelectrocatalysis Efficiency by Using Nanostructured Electrodes. In: ALIOFKHAZRAEI, M. (Ed.). *Modern Electrochemical Methods in Nano, Surface and Corrosion Science*. [s.l.]: InTech, 2014. p.271-319.
- BJELLAND, S.; SEEBERG, E. Mutagenicity, toxicity and repair of DNA base damage induced by oxidation. *Mutation Research*, v.531, n.1-2, p.37-80, 2003.
- BLANCO-GALVEZ, J.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALATO-RODRÍGUEZ, S. Solar Photocatalytic Detoxification and Disinfection of Water: Recent Overview. *Journal of Solar Energy Engineering*, v.129, n.1, p.4, 2007.
- BOAL, A. K.; BARTON, J. K. Electrochemical detection of lesions in DNA. *Bioconjugate Chemistry*, v.16, n.2, p.312-21, 2005.
- BOBROWSKI, A.; ZAREBSKI, J.; TESAROWICZ, I. Bismuth film electrodes for adsorptive stripping voltammetric determination of sunset yellow FCF in soft drinks. *Electroanalysis*, v.26, p.756-65, 2014.
- BOLDUC, C.; SHAPIRO, J. Hair care products: waving, straightening, conditioning, and coloring. *Clinics in Dermatology*, v.19, p.431-6, 2001.
- BOLEY, N. P. et al. Determination of synthetic colours in foods using high-performance liquid chromatography. *The Analyst*, v.105, n.1251, p.589, 1980.
- BOLT, M.; GOLKA, K. The debate on carcinogenicity of permanent hair dyes: new insights. *Critical Reviews in Toxicology*, London, v.37, n. 6, p.521-36, 2007.
- BORGOGNO, M.; FAVOTTO, S.; CORAZZIN, M.; CARDELO, A. V.; PIASENTIER, E. The role of product familiarity and consumer involvement on liking and perceptions of fresh meat. *Food Quality and Preference*, v.44, p.139-47, 2015.
- BORRIRUKWISITSAK, S.; KEENAN, H. E.; GAUCHOTTE-LINDSAY, C. Effects of salinity, pH and temperature on the octanol-water partition coefficient of Bisphenol A. *International Journal of Environmental Science and Development*, v.3, n.5, p.460-4, 2012.

- BOUILLON, C.; WILKINSON, J. *The Science of Hair Care*. 2.ed. New York: CRC Press, 2005.
- BRASIL. *Guia de avaliação de produtos cosméticos*. Brasília: Anvisa, 2004.
- \_\_\_\_\_. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa). Portaria n.447 de 7 de abril de 2009.
- \_\_\_\_\_. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa). Resolução – RDC n.44 de 9 de agosto de 2012. Aprova o Regulamento Técnico Mercosul sobre “Lista de substâncias corantes permitidas para produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes” e dá outras providências.
- \_\_\_\_\_. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa). Resolução – RDC n.105 de 19 de maio de 1999.
- \_\_\_\_\_. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa). Resolução – RDC n.5 de 4 de fevereiro de 2013. Aprova o uso de aditivos alimentares com suas respectivas funções e limites máximos para bebidas alcoólicas (exceto fermentadas).
- \_\_\_\_\_. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa). Resolução – RDC n.65 de 29 de novembro de 2011. Dispõe sobre a aprovação de uso de aditivos alimentares para fabricação de cervejas.
- \_\_\_\_\_. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n.430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n. 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente.
- BRATSCH, S. G. Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15K. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v.18, p.1-21, 1989.
- BRETT, A. M. O. et al. DNA-electrochemical biosensors for investigating DNA damage (Chapter 20). In: BARCELÓ, D. (Ed.). *Comprehensive Analytical Chemistry*. v.49. Oxford: Elsevier, 2007. p.413-37.
- BRETT, A. M. O.; SILVA, L. A. A DNA-electrochemical biosensor for screening environmental damage caused by s-triazine derivatives. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v.373, n.8, p.717-23, 2002.
- BRUNELLO, F. *The Art of Dyeing in the History of Mankind*. Trad. Bernard Hickey. Venice: Neri Pozza, 1973.
- BUENO, M. J. M.; HERRERA, S.; UCLÉS, A.; AGÜERA, A.; HERNANDO, M. D.; SHIMELIS, O.; RUDOLFSSON, M.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Determination of malachite green residues in fish using molecularly imprinted solid-phase extraction followed by liquid chromatography-linear ion trap mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, v.665, p.47-54, 2010.

- BURCH, D. *Taking the Medicine: A Short History of Medicine's Beautiful Idea, and Our Difficulty Swallowing It*. London: Random House UK, 2010.
- BYUN, S. et al. Performance of polymeric membranes treating ozonated surface water: Effect of ozone dosage. *Separation and Purification Technology*, v.81, n.3, p.270-8, out. 2011.
- CADET, J.; DOUKI, T.; RAVANAT, J. L. Oxidatively generated base damage to cellular DNA. *Free Radical Biology and Medicine*, v.49, n.1, p.9-21, 2010.
- CALISKANER, Z. et al. A case of textile dermatitis due to disperse blue on the surgical wound. *Human and Experimental Toxicology*, v.31, n.1 p.101-3, 2011.
- CANEVAROLO JR., S. V. *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnologia e engenheiros*. São Paulo: Artiber, 2006.
- CAPPS, G. et al. *Supply chain-based solution to prevent fuel tax evasion: proof of concept final report*. Energy and Transportation Science Division, nov. 2011. Disponível em: <[http://cta.ornl.gov/cta/Publications/Reports/ORNL\\_TM\\_2011\\_132.pdf](http://cta.ornl.gov/cta/Publications/Reports/ORNL_TM_2011_132.pdf)>. Acesso em: jul. 2015.
- CARDOSO, J. C.; BOLDRIN ZANONI, M. V. B. Structural Effects of Nanotubes, Nanowires, and Nanoporous Ti/TiO<sub>2</sub> Electrodes on Photoelectrocatalytic Oxidation of 4,4-Oxydianiline. *Separation Science and Technology*, v.45, p.1628-36, 2010.
- CARDOSO, J. C.; LIZIER, T. M.; ZANONI, M. V. B. Highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays and photoelectrocatalytic oxidation of aromatic amine. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.99, n.1-2, p.96-102, ago. 2010.
- CARNEIRO, P. A. *Avaliação de processos eletroquímicos e foto-Feton na degradação de um corante têxtil*. Araraquara, 2002. 159 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (Unesp).
- CARNEIRO, P. A. et al. Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes. *Journal of Hazardous Materials*, v.174, n.1-3, p.694-99, 2010.
- CARNEIRO, P. A.; FUGIVARA, C. S.; NOGUEIRA, R. F. P.; BORALLE, N.; ZANONI, M. V. B. A comparative study on chemical and electrochemical degradation of reactive blue 4 dye. *Portugaliae Electrochimica Acta*, v.21, p.49-67, 2003.
- CARNEIRO, P. A.; NOGUEIRA, R. F. P.; ZANONI, M. V. B. Homogeneous photodegradation of C.I. Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation. *Dyes and Pigments*, v.74, p.127-32, 2007.
- CAROCHO, M. et al. Adding Molecules to Food, Pros and Cons: A Review on Synthetic and Natural Food Additives. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, v.13, n.4, p.377-99, 1 jul. 2014.

- CARP, O.; HUISMAN, C.L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, v.32, n.1-2, p.33-177, 2004.
- CARREÓN, T. et al. Bladder cancer incidence among workers exposed to o-toluidine, aniline and nitrobenzene at a rubber chemical manufacturing plant. *Occupational and Environmental Medicine*, v.71, n.3, p.175-82, mar. 2014.
- CASS, Q. B.; DEGANI, A. L. G. *Desenvolvimento de métodos por HPLC: fundamentos, estratégias e validação*. São Carlos: Editora da UFSCar, 2001.
- CASTRO, R.; POZZI, F.; LEONA, M.; MELO, M. J. Combining SERS and microspectrofluorimetry with historically accurate reconstructions for the characterization of lac dye paints in medieval manuscript illuminations. *Journal of Raman Spectroscopy*, v.45, p.1172-9, 2014.
- CAVALCANTI, J.E.W.A. *Manual de tratamento de efluentes industriais*. São Paulo: Engenho Editora Técnica, 2009.
- CEBULSKA-WASILEWSKA, A. et al. Exposure to environmental polycyclic aromatic hydrocarbons: influences on cellular susceptibility to DNA damage (sampling Košice and Sofia). *Mutation Research*, v.620, n.1-2, p.145-54, 2007.
- CENTRO DE INVESTIGACIONES ENERGÉTICAS MEDIOAMBIENTALES Y TECNOLÓGICAS. *Solar photochemistry technology*. Almería, Espanha, [s.d.]. Disponível em: <[http://www.psa.es/es/areas/tsa/docs/solar\\_photochemistry\\_technology.pdf](http://www.psa.es/es/areas/tsa/docs/solar_photochemistry_technology.pdf)>. Acesso em: jun. 2016.
- CESARATTO, A.; LEONA, M.; LOMBARDI, J. R.; COMELLI, D.; NEVIN, A.; LONDERO, P. Detection of Organic Colorants in Historical Painting Layers Using UV Laser Ablation Surface-Enhanced Raman Microspectroscopy. *Angewandte Chemie International Edition*, v.53, p.14373-77, 2014.
- CHANDRAN, S.; LONAPPAN, L. A.; THOMAS, D.; JOS, T.; KUMAR, K. G. Development of an electrochemical sensor for the determination of amaranth: a synthetic dye in soft drinks. *Food Analytical Methods*, v.7, p.741-6, 2014.
- CHAO, M.; MA, X. Convenient electrochemical determination of sunset yellow and tartrazine in food samples using a poly(L-Phenylalanine)-modified glassy carbon electrode. *Food Analytical Methods*, v.8, p.130-8, 2015.
- CHATTERJEE, D.; DASGUPTA, S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v.6, n.2-3, p.186-205, out. 2005.
- CHAVES, K. O.; MONTEIRO, C. R. L.; MUNIZ, C. R.; GOMES, R. B.; BUARQUE, H. L. DE B. Adsorção de índigo carmim em biomassas mortas de *aspergillus niger*. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.13, n.4, p.351-5, 2008
- CHEMEUROPE. *Fuel dyes*. [s.d.]. Disponível em: <[http://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Fuel\\_dyes.html](http://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Fuel_dyes.html)>. Acesso em: jul. 2015.

- CHEN, D. et al. Development of a liquid chromatography-tandem mass spectrometry with ultrasound-assisted extraction method for the simultaneous determination of Sudan dyes and their metabolites in the edible tissues and eggs of food-producing animals. *Journal of Chromatography B*, v.939, p.45-50, 2013.
- CHEN, J.; ZHU, L. Heterogeneous UV-Fenton catalytic degradation of dye-stuff in water with hydroxyl-Fe pillared bentonite. *Catalysis Today*, v.126, p.463-70, 2007.
- CHEN, R.; PIGNATELLO, J. J. Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds. *Environmental Science and Technology*, v.31, p.2399-406, 1997.
- CHEN, S.; DU, D.; HUANG, J.; ZHANG, A.; TU, H.; ZHANG, A. Rational design and application of molecularly imprinted sol-gel polymer for the electrochemically selective and sensitive determination of Sudan I. *Talanta*, v.84, p.451-6, 2011.
- CHEQUER, F. M. D. et al. Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact. In: GUNAY, M. (Ed.). *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*. Rijeka: InTech, 2013.
- CHEQUER, F. M. D.; DORTA, D. J.; OLIVEIRA, D. P. Azo dyes and their metabolites: does the discharge of the azo dye into water bodies represent human and ecological risks? In: HAUSER, P. J. (Ed.). *Advances in Treating Textile Effluent*. Rijeka: InTech, p.27-48, 2011.
- CHEQUER, F. M. D.; VENÂNCIO, V. P.; BIANCHI, M. L. P.; ANTUNES, M. L. G. Genotoxic and mutagenic effects of erythrosine B, a xanthene food dye, on HepG2 cells. *Food and Chemical Toxicology*, v.50, n.10, p.3447-51, 2012.
- CHISVERT, A.; CHÁFER, A.; SALVADOR, A. hair dye in cosmetics. Regulatory aspects an analytical methods. In: ELSEVIER (Ed.). *Analysis of Cosmetic Products*, 2007. cap. 4.3, p.190-209.
- CHO, J. A.; OH, E.; LEE, E.; SUL, D. Effects of hair dyeing on DNA damage in human lymphocytes, *Journal Occupational Health*, v.45, p.376-81, 2003.
- CHO, J.; CHO, J. K.; LEE, J.; LEE, D.; PARK, C.; KIM, S. Optimization of salting-out crystallization for an efficient in situ separation of synthetic anthraquinone- and azo-type reactive dyes. *Separation and Purification Technology*, v.68, n.2, p.138-44, 2009.
- CHONG, M. N. et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, v.44, n.10, p.2997-3027, maio 2010.
- CHOUDHARY, G. Gas-liquid chromatographic determination of toxic diamines in permanent hair dyes. *Journal of Chromatography A*, v.193, p.277-84, 1980.

- CHRISTIE, R. *Colour chemistry*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2014.
- CHUNG, K. T.; FULK, G. E.; ANDREWS, A. W. Mutagenicity testing of some commonly used dyes. *Applied and Environmental Microbiology*, v.42, n.4, p.641-8, 1981.
- ÇINER, F.; GÖKKUS, Ö. Treatability of dye solutions containing disperse dyes by Fenton and Fenton-solar light oxidation processes. *CLEAN: Soil Air Water*, v.41, p.80-5, 2013.
- CLYDESDALE, F. M. Color as a factor in food choice. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v.33, n.1, p.83-101, 1993.
- CNNPA – COMISSÃO NACIONAL DE NORMAS E PADRÕES PARA ALIMENTOS. Resolução n.44/77 de 25 de novembro de 1977. Disponível em: <[http://www.anvisa.gov.br/anvisa/legis/resol/44\\_77.htm](http://www.anvisa.gov.br/anvisa/legis/resol/44_77.htm)>. Acesso em: 29 jun. 2016.
- CNT – CONFEDERAÇÃO NACIONAL DO TRANSPORTE. *Os impactos da má qualidade do óleo diesel brasileiro*. 2012. Disponível em: <[http://www.cnt.org.br/riomais20/resources/cartilhas/Oleo\\_Diesel\\_Final.pdf](http://www.cnt.org.br/riomais20/resources/cartilhas/Oleo_Diesel_Final.pdf)>. Acesso em: jun. 2015.
- CODEX ALIMENTARIUS. *General Standard For Food Additives*, Codex Stan 192-1995. Food and Agriculture Organization of The United States and World Health Organization, 2015.
- COLLIER, S. W.; STORM, J. E.; BRONAUGH, R. L. Reduction of azo dyes during in vitro percutaneous absorption. *Toxicology and Applied Pharmacology*, v.118, n.1, p.73-9, 1993.
- COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. *Fundamentos de cromatografia*. Campinas: Editora da Unicamp, 2010.
- COLOUR INDEX. Definitions of a dye and a pigment. Disponível em: <<http://www.colour-index.com/definitions-of-a-dye-and-a-pigment>> Acesso em: 26 de Jun. 2015b. 10:23:05.
- \_\_\_\_\_. Four Edition Online. Disponível em: <[http://colour-index.com/assets/files/upl/CI\\_leaflet.pdf](http://colour-index.com/assets/files/upl/CI_leaflet.pdf)>. Acesso em: 25 jun. 2015a.
- COMBES, R. D.; HAVELAND-SMITH, R. B. A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes. *Mutation Research*, v.98, p.101-248, 1982.
- CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução n.357 de 17 de março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 19 set. 2015.
- COOK, L. S. et al. Hair products use and the risk of breast cancer in young women. *Cancer causes and Control*, v.10, p.551-9, 1999.

- COOREMAN, P.; THOELLEN, R.; MANCA, J.; VENDE VEM, M.; VERMEEREN, V.; MICHIELS, L.; AMELOOT, M.; WAGNER, P. Impedimetric immunosensors based on the conjugated polymer PPV. *Biosensors and Bioelectronics*, v.20, p.2151-6, 2005.
- CORBETT, J. F. An historical review of the use of dye precursors in the formulation of commercial oxidation hair dyes. *Dyes and Pigments*, London, v.41, n.3, p.127-136, 1999.
- CORMACK, P. A. G.; ELORZA, A. Z. Molecularly imprinted polymers: synthesis and characterization. *Journal of Chromatography B*, v.804, p.173-82, 2004.
- COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L. G. A toxicidade em ambientes aquáticos: Discussão e métodos de avaliação. *Química Nova*, v.31, n.7, p.1820-30, 2008.
- COULTER, E. M. et al. Activation of T-Cells from Allergic Patients and Volunteers by p-Phenylenediamine and Bandrowski's Base. *Journal of Investigative Dermatology*, v.128, p.897-905, 2008.
- CUPPLES, C. G. DNA Repair. *Encyclopedia of Microbiology*, v.1, p.99-112, 2009.
- CUSTOMS AND EXCISE. *The hydrocarbon oil (marking) regulations*, n.1773, 2002. Disponível em: <<http://www.opsi.gov.uk/SI/si2002/20021773.htm>>. Acesso em: jul. 2015.
- CZENE, K.; TIIKKAJA, S.; HEMMINKI, K. Cancer risks in hairdressers: Assessment of carcinogenicity of hair dyes and gels. *International Journal of Cancer*, v.105, p.108112, 2003.
- DAGHRIR, R.; DROGUI, P.; ROBERT, D. Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, v.238, p.41-52, 2012.
- DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquosos. *Química Nova*, v.28, p.433-7, 2005.
- DAMÁSIO, J.; GUILHERMINO, L.; SOARES, A. M. V. M.; RIVA, M. C.; BARATA, C. Biochemical mechanisms of resistance in *Daphnia magna* exposed to the insecticide fenitrothion. *Chemosphere*, v.70, n.1, p.74-82, 2007.
- DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. *Química de alimentos*. 4.ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.
- DAMOS, F. S.; MENDES, R. K.; KUBOTA, L. T. Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores. *Química Nova*, v.27, n.6, p.970-9, 2004.
- DANTAS, T. L. P.; MENDONÇA, V. P.; JOSÉH. J.; RODRIGUES, A. E.;

- MOREIRA, R. F. P. M. Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /carbon. *Chemical Engineering Journal*, v.118, p.77-82, 2006.
- DE ANDRADE, F. I. et al. Determination of synthetic food dyes in commercial soft drinks by TLC and ion-pair HPLC. *Food Chemistry*, v.157, p.193-8, 2014.
- DE BRITO-PELEGRINI, N. N.; DE TARSO FERREIRA SALES, P.; PELEGRINI, R. T. Photochemical treatment of industrial textile effluent containing reactive dyes. *Environmental Technology*, v.28, n.3, p.321-8, mar. 2007.
- DE BRITO, J. F.; FERREIRA, L. O.; PEREIRA, M. C. R.; DA SILVA J. P.; RAMALHO T. C. Adsorption of Aromatic Compounds Under Magnetic Field Influence. *Water Air Soil Pollution*, v.223, p.3545-51, 2012.
- DE CARVALHO, R. M.; RATH, S.; KUBOTA, L. T. SPR – Uma nova ferramenta para biossensores. *Química Nova*, v.26, p.97-104, 2003.
- DE FARIA, D. L. A.; SANTOS, L. G. C.; GONÇALVES, E. N. S. Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico de luz: repetindo o experimento de Raman. *Química Nova*, v.20, p.319-23, 1997.
- DE LAAT, J.; LE, G. T.; LEGUBE, B. A comparative study of the effects of chloride, sulphate and nitrate ions on the rates of decomposition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and organics compounds by  $\text{Fe(II)H}_2\text{O}_2$  and  $\text{Fe(III)/H}_2\text{O}_2$ . *Chemosphere*, v.55, p.715-23, 2004.
- DEEPA, V. et al. Genotoxicity Evaluation of Commercially Available Acid Red Dye by Comet Assay in Fish (*Cyprinus Carpio*). *Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology*, v.6, n.1, p.69-72, 15 dez. 2011.
- DEGANI, A. L. G.; CASS, Q. B.; VIEIRA, P. C. Cromatografia: um breve ensaio. *Química Nova*, v.7, n.7, p.21-5, 1998.
- DEVEOGLU, O.; TORGAN, E.; KARADAG, R. High-performance liquid chromatography of some natural dyes: Analysis of plant extracts and dyed textiles. *Coloration Technology*, v.128, n.2, p.133-8, 2012.
- DEVI, L. G.; KUMAR, S. G.; REDDY, K. M.; MUNIKRISHNAPPA, C. Photo degradation of methyl orange an azo dye by advanced Fenton process using zero valent metallic iron: influence of various reaction parameters and its degradation mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, v.164, p.459-67, 2009.
- DIAS, J. A. et al. *Entendendo a adulteração de combustíveis*. 2007. Disponível em: <[http://www.prsp.mpf.mp.br/sala-de-imprensa/adulteracao\\_combustiveis.pdf](http://www.prsp.mpf.mp.br/sala-de-imprensa/adulteracao_combustiveis.pdf)>. Acesso em: jun. 2015.
- DIECKMANN, M. S.; GRAY, K. A.; ZEPP, R. G. The sensitized photocatalysis of azo dyes in a solid system: a feasibility study. *Chemosphere*, v.28, n.5, p.1021-34, mar. 1994.



- DINÇ, E.; BAYDAN, E.; KANBUR, M.; ONUR, F. Spectrophotometric multicomponent determination of sunset yellow, tartrazine and allura red in soft drink powder by double divisor-ratio spectra derivative, inverse least-squares and principal component regression method. *Talanta*, v.58, p.579-94, 2002.
- DING, G.; XIE, S.; ZHU, Y.; LIU, Y.; WANG, L.; XU F. Graphene oxide wrapped  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @Au nanohybrid as SERS substrate for aromatic dye detection. *Sensors and Actuators B*, v.221, p.1084-93, 2015.
- DONG, S. et al. Simultaneous determination of phenylenediamine isomers and dihydroxybenzene isomers in hair dyes by capillary zone electrophoresis coupled with amperometric detection. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v.391, p.653-9, 2008.
- DONG, Y.; ZHANG, J.; XING, Y.; SONG, Z.; WANG, Y.; MENG, M.; DENG, C.; TONG, Z.; YIN, Y.; XI, R. Quantification of Ponceau 4R in Foods by Indirect Competitive Enzyme-Linked Immunosorbent Assay (icELISA). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.63, p.6338-45, 2015.
- DOUMIC, L. I.; SOARES, P. A.; AYUDE, M. A.; CASANELLO, M.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Enhancement of a solar photo-Fenton reaction by using ferrioxalate complex for the treatment of a synthetic cotton-textile dyeing wastewater. *Chemical Engineering Journal*, v.277, p.86-96, 2015.
- DOWNHAM, A.; COLLINS, P. Colouring our foods in the last and the next millennium. *International Journal of Food Science & Technology*, v.35, n.1, p.5-22, 2000.
- DRAELOS, Z. D. *Hair Care: An Illustrated Dermatologic*. 1.ed. London: Taylor & Francis, 2005.
- DRAELOS, Z.D.; *Hair care: an illustrated dermatologic handbook*. London: Taylor & Francis, 2005.
- DUARTE, F.; MALDONADO-HÓDAR, F. J.; MADEIRA, L. M. New insight about orange II elimination by characterization of spent activated carbon/Fe Fenton-like catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.129, p.264-72, 2011.
- DUGAR, S. M.; LEIBOWITZ, J. N.; DYER, R. H. Identification of synthetic colors in beverage alcohol products by solid phase extraction and thin layer chromatography. *Journal of the Associations of Official Analytical Chemists International*, v.77, n.5, p.1335-7, 1994.
- EGERTON, T. A. et al. Photoelectrocatalysis by titanium dioxide for water treatment. *International Journal of Environment and Pollution*, v.27, n.1-3, p.2-19, 2006.

- ELMORSI, T. M. et al. Decolorization of Mordant red 73 azo dye in water using  $H_2O_2$ /UV and photo-Fenton treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v.174, n.1-3, p.352-8, 15 fev. 2010.
- ELYASI, M.; KHALILZADEH, M. A.; KARIMI-MALEH, H. High sensitive voltammetric sensor based on Pt/CNTs nanocomposite modified ionic liquid carbon paste electrode for determination of Sudan I in food samples. *Food Chemistry*, v.141, p.4311-7, 2013.
- ENSAFI, A. A. et al. A novel sensitive DNA-biosensor for detection of a carcinogen, Sudan II, using electrochemically treated pencil graphite electrode by voltammetric methods. *Talanta*, v.88, p.244-51, 2012.
- \_\_\_\_\_. Development of a voltammetric procedure based on DNA interaction for sensitive monitoring of chrysoidine, a banned dye, in foods and textile effluents. *Sensors and Actuators B*, v.202, p.224-31, 2014.
- EUROPEAN COMMISSION. Commission Regulation (EU) n.1129/2011 amending Annex II to Regulation (EC) n.1333/2008 of the European Parliament and of the Council by establishing a Union list of food additives, 2011a.
- \_\_\_\_\_. *Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Guidance document n.27. Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards*. European Communities, 2011b.
- \_\_\_\_\_. Regulation (EC) n.1333/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on food additives, 2008.
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY. Scientific Opinion on the re-evaluation of Quinoline Yellow (E 104) as a food additive. *EFSA Journal*, v.9, n.1, p.1329, nov. 2009.
- \_\_\_\_\_. Scientific Opinion on the re-evaluation of Brilliant Blue FCF (E 133) as a food additive. *EFSA Journal*, v.8, n.11, p.1853, nov. 2010.
- \_\_\_\_\_. Scientific Opinion on the reevaluation of Erythrosine (E 127) as a food additive. *EFSA Journal*, v.9, n.1, p.1854, jan. 2011.
- \_\_\_\_\_. Scientific Opinion on the re-evaluation of Indigo Carmine (E 132) as a food additive. *EFSA Journal*, v.7, n.12, p.3768, jul. 2014.
- EUROPEAN REFINING & MARKETING. *Fuels Refining & Marketing in Europe and The Former Soviet Union*, v.1, n.10, 2002. Disponível em: <<http://www.process-nmr.com/pdfs/ERM-V1-10-02.pdf>>. Acesso em: jul. 2015.
- FAO – FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED STATES. *Chemical risks and JECFA*. 2015. Disponível em: <<http://www.fao.org/food/food-safety-quality/scientific-advice/jecfa/en/>>. Acesso em: 7 set. 2015.

- FAUST, B. C.; HOIGNÉ, J. Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. *Atmospheric Environment*, v.24, p.79-89, 1990.
- FAUST, B. C.; ZEEP, R. G. Photochemistry of aqueous iron (III)-polycarboxylate complexes: role in the chemistry of atmospheric and surface water. *Environmental Science and Technology*, v.27, p.2417-522, 1993.
- FENG, F. et al. Highly sensitive and accurate screening of 40 dyes in soft drinks by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*, v.879, n.20, p.1813-8, 2011.
- FENG, W.; NANSHENG, D. Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds: a mini review. *Chemosphere*, v.41, p.1137-47, 2000.
- FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in the presence of iron. *Journal of Chemical Society*, v.65, p.899-910, 1894.
- FERNANDES, F. H.; BUSTOS-OBREGON, E.; SALVADORI, D. M. Disperse Red 1 (textile dye) induces cytotoxic and genotoxic effects in mouse germ cells. *Reproductive Toxicology*, v.53, p.75-81, 2015.
- FERNÁNDEZ, C.; LARRECHI, M. S.; CALLAO, M. P. An analytical overview of processes for removing organic dyes from wastewater effluents. *Trends in Analytical Chemistry*, v.29, p.1201-11, 2010.
- FERNANDEZ, J.; BANDARA, J.; LOPEZ, A.; ALBERS, P.; KIWI, J. Efficient photo-assisted Fenton catalysis mediated by Fe ions on Nafion membranes active in the abatement of non-biodegradable azo-dye. *Chemical Communications*, v.14, p.1493-94, 1998.
- FERRAZ, E. R. A.; UMBUZEIRO, G. A.; DE-ALMEIDA, G.; CALOTO-OLIVEIRA, A.; CHEQUER, F. M. D.; ZANONI, M. V. B.; DORTA, D. J.; OLIVEIRA, D. P. Differential toxicity of Disperse Red 1 and Disperse Red 13 in the Ames test, HepG2 cytotoxicity assay, and Daphnia acute toxicity test. *Environmental Toxicology*, v.26, n.5, p.489-97, 2011.
- FERREIRA, A.A.P.; FUGIVARA, C.S.; BARROZO, S; SUEGAMA, P.H.; YAMANAKA, H.; BENEDETTI, A.V. Electrochemical and spectroscopy characterization of screen-printed gold-based electrodes modified with assembled monolayers and TC 85 protein. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.634, n.2, p.111-22, set. 2009.
- FIGUEIREDO, E. C.; DIAS, A. C. B.; ARRUDA, M. A. Z. Impressão molecular: uma estratégia promissora na elaboração de matrizes para a liberação controlada de fármacos. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, v.44, p.361-75, 2008.

- FINKLEA, H. O. *Semiconductor electrodes*. New York: Elsevier, 1988.
- FOGUEL, M. V.; TON, X.-A.; ZANONI, M. V. B.; SOTOMAYOR, M. D. P. T.; HAUPT, K.; TSE SUMBUI, B. A molecularly imprinted polymer-based evanescent wave fiber optic sensor for the detection of basic red 9 dye. *Sensors and Actuators B*, v.218, p.222-8, 2015.
- FOJTA, M. Electrochemical sensors for DNA interactions and damage. *Electroanalysis*, v.14, n.21, p.1449-63, 2002.
- FONT-I-FURNOLS, M.; GUERRERO, L. Consumer preference, behavior and perception about meat and meat products: an overview. *Meat Science*, v.98, n.3, p.361-71, 2014.
- FOOD INGREDIENTS BRASIL. Dossiê Corantes, *Food Ingredients Brasil*, n.9, p.40-59, 2009. Disponível em: <<http://www.revista-fi.com/materias/106.pdf>>. Acesso em: jul. 2015.
- FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment international*, v.30, n.7, p.953-71, set. 2004.
- FOUAD, D.; ALOBAID, H.; AL-JAFARY, A. A. Effect of melatonin on the oxidative stress induced by the food additive (C.I. Food Yellow 3) on some blood parameters and antioxidant enzymes in male rat kidney. *Life Science Journal*, v.10, n.4, p.343-50, fev. 2013.
- FRANCISCON, E.; MENDONÇA, D.; SEBER, S.; MORALES, D. A.; ZOCOLO, G. J.; ZANONI, M. B.; GROSSMAN, M. J.; DURRANT, L. R.; FREEMAN, H. S.; UMBUZEIRO, G. A. Potential of a bacterial consortium to degrade azo dye Disperse Red 1 in a pilot scale anaerobic-aerobic reactor. *Process Biochemistry*, v.50, n.5, p.816-25, 2015.
- FRANCO, J. H.; SILVA, B. F.; ZANONI, M. V. B. Using ionic liquid combined with HPLC-DAD to analyze semi-permanent hair dyes in commercial formulations. *Anal. Methods*, v.7, n.3, p.1115-22, 2015.
- FRANK, S. N.; BARD, A. J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder. *Journal of the American Chemical Society*, v.99, n.1, p.303-4, jan. 1977.
- FREDERICO, J. J.; DOSHI, H. A. *Method for detecting acid- and base-extractable markers*. United States, Patent US5962330A. 1999.
- FREITAS, E. A. *Estudo comparativo das características do couro e efluente bruto de processo de curtimento convencional versus processo com reciclagem direta de banho de curtimento*. Campo Grande, 2007. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.
- FRISWELL, M. R.; ORELUP, R. B. *Markers for petroleum, method of tagging, and method of detection*. United States, Patent US5156653. 1992.

- FU, L.; ZHENG, Y.; WANG, A.; CAI, W.; LIN, H. Sensitive determination of quinoline yellow using poly(diallyldimethylammonium chloride) functionalized reduced graphene oxide modified grassy carbon electrode. *Food Chemistry*, v.181, p.127-32, 2015.
- FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, v.238, p.37-8, 1972.
- GAGO-DOMINGUESZ, M.; CASTELAO, J. E.; YUAN, J. M.; YU, M. C.; ROSS, R. K. Use of permanent hair dyes and bladder cancer risk. *International Journal of Cancer*, New York, v.91, p.575-9, 2001.
- GAGO-DOMINGUEZ, M. et al. Use of permanent hair dyes and bladder-cancer risk. *International Journal of Cancer*, v.91, p.575-9, 2001.
- GALIOETTE, M. P.; KOHLER, P.; MUSSI, G.; GATTAS, G. J. F. Assessment of Occupational Genotoxic Risk among Brazilian Hairdressers. *Annual Occupational Hygiene*, v.52, p.645-51, 2008.
- GAN, T.; LI, K.; WU, K. Multi-wall carbon nanotube-based electrochemical sensor for sensitive determination of Sudan I. *Sensors and Actuators B*, v.132, p.134-9, 2008.
- GAN, T.; SUN, J.; MENG, W.; SONG, L.; ZHANG, Y. Electrochemical sensor based on graphene and mesoporous  $\text{TiO}_2$  for the simultaneous determination of trace colourants in food. *Food Chemistry*, v.141, p.3731-7, 2013.
- GARCÍA-MONTAÑO, J.; DOMÈNECH, X.; GARCÍA-HORTAL, J. A.; TORRADES, F.; PERAL, J. The testing of several biological and chemical coupled treatments for Cibacron Red FN-R azo dye removal. *Journal of Hazardous Materials*, v.154, n.1-3, p.484-90, 2008.
- GAYLOR, D. W.; GOLD, L. S. Quick estimate of the regulatory virtually safe dose based on the maximum tolerated dose for rodent bioassays. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, v.22, p.57-63, 1995.
- GEORGIEVA, J. et al. Bi-component semiconductor oxide photoanodes for the photoelectrocatalytic oxidation of organic solutes and vapors: a short review with emphasis to  $\text{TiO}_2$ - $\text{WO}_3$  photoanodes. *Journal of Hazardous Materials*, v.211, p.30-46, 2012.
- GHALY, A. E. et al. Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, v.5, n.1, p.1-18, 2014.
- GHOSH, P.; SINHA, A. K. Hair colors: classification, chemistry and a review of chromatographic and electrophoretic methods for analysis. *Analytical Letters*, v.41, p.2291-321, 2008.

- GHOSH, P.; SINHA, A. K. Hair Colors: Classification, Chemistry and a Review of Chromatographic and Electrophoretic Methods for Analysis. *Analytical Letters*, v.41, p.2291-321, 2008.
- GIOIA, M. L. D. et al. Determination by gas chromatography/mass spectrometry of *p*-phenylenediamine in hair dyes after conversion to an imine derivative. *Journal of Chromatography A*, v.1066, p.143-8, 2005
- GIRI, A. K.; DAS, S. K.; TALUKDER, G.; SHARMA, A. Sisterchromatid exchange and chromosome aberrations induced by curcumin and tartrazine on mammalian cells in vivo. *Cytobios*, v.62, n.249, p.111-8, 1990.
- GIRI, A. S.; GOLDER, A. K. Decomposition of drug mixture in Fenton and photo-Fenton processes: comparison to singly treatment, evolution of inorganic ions and toxicity assay. *Chemosphere*, v.127, p.254-61, 2015.
- GIROTTO, E. M.; DE PAOLLI, M. -A. Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos. *Química Nova*, v.22, n.3, p.358-68, 1999.
- GIUSTI, F. et al. Hand dermatitis as an unsuspected presentation of textile dye contact sensitivity. *Contact Dermatitis*, v.47, p.91-5, 2002.
- GIUSTI, F.; MASSONE, F.; BERTONI, L.; PELLACANI, G.; SEIDENARI, S. Contact sensitization to disperse dyes in children. *Pediatric Dermatology*, v.20, n.5, p.393-7, 2003.
- GODOY, A. A.; KUMMROW, F.; PAMPLIN, P. A. Z. Occurrence, ecotoxicological effects and risk assessment of antihypertensive pharmaceutical residues in the aquatic environment – A review. *Chemosphere*, v.138, p.281-91, 2015.
- GOLKA, K. et al. Occupational exposure and urological cancer. *World Journal of Urology*, v.21, p.382-91, 2004.
- GOLKA, K.; KOPPS, S.; MYSLAK, Z. W. Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavailability. *Toxicology Letters*, v.151, p.203-10, 2004.
- GONZÁLEZ-MUÑOZ, P.; CONDE-SALAZAR, L.; VAÑÓ-GALVÁN, S. Allergic contact dermatitis caused by cosmetic products. *ACTAS Dermo-Sifiliográficas*, v.105, n.9, p.822-32, 2014.
- GORDON, P. F.; GREGORY, P. *Organic Chemistry in Colour*. Berlin: Springer-Verlag, 1987.
- GOTTLIEB, A.; SHAW, C.; SMITH, A.; WHEATLEY, A.; FORSYTHE, S. The toxicity of textile reactive azo dyes after hydrolysis and decolourisation. *Journal of Biotechnology*, v.101, n.1, p.49-56, 2003.
- GRAFIA, A. L.; CASTILLO, L. A.; BARBOSA, S. E. Use of talc as low-cost clarifier for wastewater. *Water Science & Technology*, v.69, p.640-6, 2014.

- GRAMS, Y.Y.; ALARUIKKAS, S.; LASHLEY, L.; CAUSSIN, J.; WHITE-HEAD, L.; BOUWSTRA, J. A. Permanent lipophilicity and vehicle composition influence accumulation of dyes in hair follicles of human skin, *European Journal of Pharmaceuticals Sciences*, v.18, p.329-36, 2003.
- GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical cells. *Nature*, v.414, n.6861, p.338-44, 2001.
- GRAY JR., L. E. et al. Gonadal effects of fetal exposure to the azo dye Congo red in mice: infertility in female but not male offspring. *Fundamental and Applied Toxicology*, v.19, p.411-22, 1992.
- GRAY JR., L. E.; OSTBY, J. S. The effects of prenatal administration of azo dyes on testicular development in the mouse: a structure activity profile of dyes derived from benzidine, dimethylbenzidine, or dimethoxybenzidine. *Fundamental and Applied Toxicology*, v.20, p.177-83, fev. 1993.
- GRCIC, I.; PAPIC, S.; MESEC, D.; KOPRIVANAC, N.; VUJEVIC, D. The kinetics and efficiency of UV assisted advanced oxidation of various types of commercial organic dyes in water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.273, p.49-58, 2014.
- GRIMES, C. A. Synthesis and application of highly ordered arrays of TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*, v.17, p.1451-7, 2007.
- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Textile dyes. *Química Nova*, v.23, p.71-8, 2000.
- GUERRA-TAPIA, A.; GONZALEZ-GUERRA, E. Hair Cosmetics: Dyes. *Actas Dermo-Sifiliográficas*, v.105, p.833-9, 2014.
- GUIVARCH, E.; TREVIN, S.; LAHITTE, C.; OTURAN, M. A. Degradation of azo dyes in water by electro-Fenton process. *Environmental Chemistry Letters*, v.1, p.38-44, 2003.
- GÜNGÖRDÜ, A.; BIRHANLI, A.; OZMEN, M. Biochemical response to exposure to six textile dyes in early developmental stages of *Xenopus laevis*. *Environmental Science and Pollution Research*, v.20, n.1, p.452-60, 2013.
- GUO, S.; ZHANG, G.; WANG, J. Photo-Fenton degradation of rhodamine B using Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kaolin as heterogeneous catalyst: characterization, process optimization and mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.433, p.1-8, 2014.
- GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal--a review. *Journal of Environmental Management*, v.90, n.8, p.2313-42, jun. 2009.
- GUSTAVSON, K.H. *The Chemistry and reactivity of collagen*. New York: Academic Press Inc., 1992.

- HABER, F.; WEISS, J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proceedings of the Royal Society of London: Part A*, v.134, p.332-51, 1934.
- HABIBI, M. H.; TALEBIAN, N. Photocatalytic degradation of an azo dye X6G in water: A comparative study using nanostructured indium tin oxide and titanium oxide thin films. *Dyes and Pigments*, v.73, n.2, p.186-94, jan. 2007.
- HAN, D.; YU, M.; KNOPP, D.; NIESSNER, R.; WU, M.; DENG, A. Development of a highly sensitive and specific enzyme-linked immunosorbent assay for selection of Sudan I in food samples. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.55, p.6424-30, 2007.
- HAN, F. et al. Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: a review. *Applied Catalysis A: General*, v.359, n.1-2, p.25-40, maio 2009.
- HAN, H. K.; JUNG, H.-K. Solubility and growth rate of Reactive Blue 49 and Black 8 dyes in salting-out system. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v.26, n.1, p.246-9, 2009.
- HANSSON, C.; AHLFORS, S.; BERGENDORFF, O. Concomitant contact dermatitis due to textile dyes and to colour film developers can be explained by the formation of the same hapten. *Contact Dermatitis*, v.37, p.27-31, 1997.
- HARRISON, S.; SINCLAIR, R. Hair colouring, permanent styling and hair structure. *Journal of Cosmetic Dermatology*, v.2, p.180-5, 2004.
- HASHIMOTO, K.; IRIE, H.; FUJISHIMA, A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: A historical overview and future prospects. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers*, v.44, p.8269-85, 2005.
- HATCH, K. L.; MAGEE, P. S. A discriminant model for allergic contact dermatitis in anthraquinone disperse dyes. *Quantitative Structure-Activity Relationships*, v.17, p.20-6, 1998.
- HAUPT, K.; MOSBACH, K. Molecularly imprinted polymers in chemical and biological sensing. *Biochemical Society Transactions*, v.27, p.344-50, 1999.
- HAVELAND-SMITH, R. B.; COMBES, R. D. Screening of food dyes for genotoxic activity. *Food and Cosmetics Toxicology*, n.18, p.215-21, 1980.
- HE, C.; LONG, Y.; PAN, J.; LI, K.; LIU, F. Application of molecularly imprinted polymers to solid-phase extraction of analytes from real samples. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, v.70, p.133-50, 2007.
- HE, Y.; GAO, J.; FENG, F.; LIU, C.; PENG, Y.; WANG, S. The comparative study on the rapid decolorization of azo, anthraquinone and triphenylmethane dyes by zero-valent iron. *Chemical Engineering Journal*, v.179, p.8-18, 2012.



- HELZLSOUER, K.; ROLLINSON, D.; PINNEY, S. Overview of the epidemiology of hair dye exposure and incident of neoplastic disease. *Toxicology Letters*, Amsterdam, v.172, supplement. p.31, 2007.
- HENNEKEN, C.H.; S'PEIZER, F.E.; ROSNER, B.; BAIN, C.J.; BELANGER, C.P. Use of permanent hair dyes and cancer among registered nurses, *The Lancet*, London, v.3, p.1390-3, 1979.
- HENRICSSON, S.; WESTERHOLM, R. Liquid chromatographic method for analyzing the colour marker Solvent Yellow 124, N-ethyl-N-[2-(1-isobutoxyethoxy)ethyl](4-phenylazophenyl)amine, in diesel fuels. *Journal of Chromatography A*, v.723, p.395-98, 1996.
- HERMANSON, G. T. *Bioconjugate techniques*. Illinois: Elsevier, 2008.
- HISAINDEE, S.; MEETANI, M. A.; RAUF, M. A. Application of LC-MS to the analysis of advanced oxidation process (AOP) degradation of dye products and reaction mechanisms. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v.49, p.31-44, set. 2013.
- HOFER, H.; BORNATOWICZ, N. E. Analysis of human chromosomes after repeated hair dyeing, *Food and Chemical Toxicology*, Oxford. v.21, p.785-9, 1983.
- HORIUCHI, H.; ISHIBASHI, S.; TOBITA, S.; UCHIDA, M.; SATO, M.; TORIBA, K.; OTAGURO, K.; HIRATSUKA, H. Photodegradation processes of cyanine dyes in the film state induced by singlet molecular oxygen. *Journal of Physical Chemistry B*, v.107, p.7739-46, 2003.
- HOWE, G.R.; BURCH, J.D.; MILLER, A.B.; COOK, G.M.; ESTEVE, J.; MORRISON, B.; HOFER, H. Tobacco use, occupation, coffee, various nutrients, and bladder cancer. *Journal Natural Cancer Institute*, v.13, p.640-701, 1980.
- HOYER, B.; JENSEN, N. Suppression of surfactant interferences in anodic stripping voltammetry by sodium dodecyl sulfate. *Electrochemistry Communications*, v.5, p.759-64, 2003.
- HU, X. et al. Electrochemical and spectroscopic malachite green with DNA and its application. *Electroanalysis*, v.18, p.613-20, 2006.
- HU, X.; FAN, Y.; ZHANG, Y.; DAI, G.; CAI, Q.; CAO, Y.; GUO, C. Molecularly imprinted polymer coated solid-phase microextraction fiber prepared by surface reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization for monitoring of Sudan dyes in chili tomato sauce and chili pepper samples. *Analytica Chimica Acta*, v.731, p.40-8, 2012.
- HUANG, Y.-C. et al. p-Phenylenediamine induced DNA damage in SV-40 immortalized human uroepithelial cells and expression of mutant p53 and COX-2 proteins. *Toxicology Letters*, v.170, p.116-123, 2007.

- HUDARI, F. F. et al. Voltammetric sensor for simultaneous determination of *p*-phenylenediamine and resorcinol in permanent hair dyeing and tap water by composite carbon nanotubes/chitosan modified electrode. *Microchemical Journal*, v.116, p.261-8, 2014.
- HUDARI, F. F.; DUARTE, E. H.; PEREIRA, A. C.; DALL'ANTONIA, L. H.; KUBOTA, L. T.; TARLEY, C. R. T. Voltammetric method optimized by multi-response assays for the simultaneous measurements of uric acid and acetaminophen in urine in the presence of surfactant using MWCNT paste electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.696, p.52-8, 2013.
- HUEBER-BECKER.; NOHYNEK, G. J.; MEULING, W. J. A. BENECH KIEFFER, F.; TOUTAIN, H. Human systemic exposure to a-para phenyladamine containing oxidative hair dye and correlating with in vitro percutaneous absorption in human or pig skin. *Food and Chemical Toxicology*, v.42, n.8, p.1227-36, 2004.
- HUFFMAN, J. L.; SUNDHEIM, O.; TAINER, J. A. DNA base damage recognition and removal: new twists and grooves. *Mutation Research*, v.577, n.1-2, p.55-76, 2005.
- HUNCHAREK, M.; KUPELNICK, B. Personal use of hair dyes and the risk of bladder cancer: results of a meta-analysis. *Public Health Reports*, v.120, n.1, p.31-8, 2005.
- HUNGER, K. *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*. Weinheim: Wiley-VCH Publishers, 2003.
- . On the toxicology and metabolism of azo dyes. *Chimia*, v.48, n.11, p.520-2, 1994.
- HUNGER, M.; WEITKAMP, J. In situ IR, NMR, EPR, and UV/Vis spectroscopy: tools for new insight into the mechanisms of heterogeneous catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, v.40, p.2954-71, 2001.
- IGLESIAS, I.; ECHEVERRÍA, G.; LOPEZ, M. L. Fruit color development, anthocyanin content, standard quality, volatile compound emissions and consumer acceptability of several 'Fuji' apple strains. *Scientia Horticulturae*, v.137, p.138-47, 2012.
- IGLESIAS, I.; ECHEVERRÍA, G.; SORIA, Y. Differences in fruit colour development, anthocyanin content, fruit quality and consumer acceptability of eight 'Gala' apple strains. *Scientia Horticulturae*, c.119, p.32-40, 2008.
- IKENAKA, Y.; EUN, H.; ISHIZAKA, M.; MIYABARA, Y. Metabolism of pyrene by aquatic crustacean, *Daphnia magna*. *Aquatic Toxicology*, v.80, n.2, p.158-65, 2006.

- INMETRO – INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. Tinturas para cabelo. Disponível em: <[http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/tintura\\_cabelo.asp](http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/tintura_cabelo.asp) 2013>. Acesso em: 21 mar. 2016.
- IARC – INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (ED.). *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Volume 100 F – A Review of Human Carcinogens*. 2012. Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol100F/mono100F.pdf>>. Acesso em: 25 fev. 2015.
- IARC – INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (ED.). *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Volume 99 – Some aromatic amines, organic dyes, and related exposures*. 2010. Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol99/mono99.pdf>>. Acesso em: 25 fev. 2015.
- ISENMANN, A. F. *Corantes*. Timóteo (MG): [s.e.], 2013.
- ISHIDATE, M.; ODASHIMA, S. Chromosome tests with 134 compounds on Chinese hamster cells in vitro, A screening test for chemical carcinogens. *Mutation Research*, v.48, n.3-4, p.337-54, 1977.
- JACOBS, G. H. Primate photopigments and primate color vision. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v.93, n.2, p.577-81, 1996.
- JAHN, S. et al. Electrochemistry/mass spectrometry as a tool in the investigation of the potent skin sensitizer *p*-phenylenediamine and its reactivity toward nucleophiles. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, v.26, p.1453-64, 2012.
- JASNOWSKA, J. et al. DNA sensor for *o*-dianisidine. *Bioelectrochemistry*, v.64, p.85-90, 2004.
- JIANG, D. et al. Photoelectrochemical behavior of methanol oxidation at nanoporous TiO<sub>2</sub> film electrodes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.144, n.2-3, p.197-204, nov. 2001.
- JIANG, W. et al. Conserving water by optimizing production schedules in the dyeing industry. *Journal of Cleaner Production*, v.18, n.16-17, p.1696-702, 2010.
- JIN, X.-C. et al. Decolorization of a dye industry effluent by *Aspergillus fumigatus* XC6. *Applied microbiology and biotechnology*, v.74, n.1, p.239-43, fev. 2007.
- JOE, B.; VIJAYKUMAR, M.; LOKESH, B. R. Biological properties of curcumin-cellular and molecular mechanisms of action. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v.44, p.97-111, 2004.
- JOHANSSON, G. M. et al. Exposure of hairdressers to ortho- and meta-toluidine in hair dyes. *Occupational and Environmental Medicine*, v.72, n.1, p.57-63, 1 jan. 2015.

- JONSTRUP, M.; PUNZI, M.; MATTISSON, B. Comparison of anaerobic pre-treatment and aerobic post-treatment coupled to photo-Fenton oxidation for degradation of azo dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.224, p.55-61, 2011.
- JOO, S. H.; FEITZ, A. J.; SEDLAK, D. L.; WAITE, T. D. Quantification of the oxidizing capacity of nanoparticulate zero-valent iron. *Environmental Science and Technology*, v.39, p.1263-8, 2005.
- JOO, S. H.; FEITZ, A. J.; WAITE, T. D. Oxidative degradation of the carbithioate herbicide, molinate, using nanoscale zero-valent iron. *Environmental Science and Technology*, v.38, p.2242-7, 2004.
- JORDÃO, C. P.; SILVA, A. C.; PEREIRA, J. L.; BRUNE, W. Contaminação por cromo de águas de rios provenientes de curtumes em Minas Gerais. *Química Nova*, v.22, p.47-52, 1999.
- JOSHI, M.; BANSAL, R.; PURWAR, R. Colour removal from textile effluents. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, v.29, p.239-59, 2004.
- KAISER, K. L. E. Correlations of *Vibrio fischeri* bacteria test data with bioassay data for other organisms. *Environmental Health Perspectives*, v.106, n. suppl. 2, p.583-91, 1998.
- KALCÍKOVÁ, G.; ZAGORC-KONCAN, J.; GOTVAJN, A. Ž. *Artemia salina* acute immobilization test: A possible tool for aquatic ecotoxicity assessment. *Water Science and Technology*, v.66, n.4, p.903-8, 2012.
- KALOPISSIS, G. Opinion on *p*-phenylenediamine. In: ZYIAK, C. *The science of hair care*. 5th ed. New York: Marcel Dekker, 1988. p.287-308.
- KAPADIA, G. J. et al. Chemoprevention of DMBA-induced UV-B promoted, NOR-1-induced TPA promoted skin carcinogenesis, and DEN-induced phenobarbital promoted liver tumors in mice by extract of beetroot. *Pharmacological Research*, v.47, n.2, p.141-8, fev. 2003.
- KAPADIAN, G. J. et al. Chemoprevention of skin cancer: Effect of Lawsoniainermis L. (hena) leaf powder and its pigment artifact, lawsone in the Epsteins-Barr virus early antigen activation assay and two-stage mouse skin carcinogenesis models. *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry*, v.13, p.1500-7, 2013.
- KARANIKOLOPOULOS, G. et al. Determination of synthetic food colorants in fish products by an HPLC-DAD method. *Food Chemistry*, v.177, p.197-203, 2015.
- KARCI, A. Degradation of chlorophenols and alkylphenol ethoxylates, two representative textile chemicals, in water by advanced oxidation processes: the state of the art on transformation products and toxicity. *Chemosphere*, v.99, p.1-18, 2013.

- KAREUHANON, W.; LEE, V. S.; NIMMANPIPUG, P.; TAYAPIWATANA, C.; PATTARAWARAPAN, M. Synthesis of molecularly imprinted polymers for nevirapine by dummy template imprinting approach. *Chromatographia*, v.70, p.1531-7, 2009.
- KATO, S.; MASHIO, F. Autooxidation by  $TiO_2$  as a photocatalyst. *Abstr. Book Annu. Meet Chemical Society of Japan*, p.223, 1956.
- KAUR, K.; KAUR, A. Fish erythrocytes as biomarkers for the toxicity of sublethal doses of an azo dye, Basic Violet-1 (CI: 42535). *Microscopy and Microanalysis*, v.21, n.1, p.264-73, 2015.
- KAUSHIK, P.; MALIK, A. Fungal dye decolourization: recent advances and future potential. *Environment International*, v.35, n.1, p.127-41, jan. 2009.
- KEARSLEY, M. N.; RODRIGUEZ, N. The stability and use of natural colours in food: Anthocyanin,  $\beta$ -carotene, and riboflavin. *Journal Food Technology*, n.16, p.421-31, 1981.
- KHATAEE, A. R.; KASIRI, M. B. Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: influence of the chemical structure of dyes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.328, n.1-2, p.8-26, ago. 2010.
- KINDSCHY, L. M.; ALOCILJA, E. C. A molecularly imprinted polymer on indium tin oxide and silicon. *Biosensors and Bioelectronics*, v.20, p.2163-7, 2005.
- KING, P. J.; STAGER, L. E. *Life in Biblical Israel*. Kentucky: Westminster John Knox Press, 2002.
- KIRKLAND, D. J.; HONEYCOMBE, J. R.; LAWLER, S. D. Sister chromatid exchanges before and after hair dyeing. *Mutation Research*, v.90, p.279-86, 1981.
- KIRKLAND, D. J.; HENDERSON, L.; MARZIN, D.; MUELLER, L.; PARRY, J. M.; SPEIT, G.; TWEATS, D. J.; WILLIAMS, G. M. Mutation Research, *Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, v.588, p.88-105, 2005.
- KLAASSEN, C. D.; CASARETT, L. J.; DOULL, J. *Casarett and doull's toxicology: the basic science of poisons*. 8<sup>th</sup> ed. New York: McGraw-Hill Education, 2013.
- KLEMOLA, K.; PEARSON, J.; LINDSTROM-SEPPÄ, P. Evaluating the toxicity of reactive dyes and dyed fabrics with the HaCaT cytotoxicity test. *AUTEX Research Journal*, v.7, n.3, p.217-23, 2007.
- KNEIPP, K.; WANG, Y.; KNEIPP, H.; PERELMAN, L. T.; ITZKAN, I.; DASARI, R. R.; FELD, M. S. Single molecule detection using surface-enhanced raman scattering (SERS). *Physical Review Letters*, v.78, p.1667-70, 1997.

- KOGEVINAS, M. et al. Hair dye use is not associated with risk for bladder cancer: Evidence from a case-control study in Spain. *European Journal of Cancer*, v.42, p.1448-54, 2006.
- KONSOWA, A. H. Decolorization of wastewater containing direct dye by ozonation in a batch bubble column reactor. *Desalination*, v.158, n.1-3, p.233-40, ago. 2003.
- KOW, Y. W. Repair of deaminated bases in DNA. *Free Radical Biology and Medicine*, v.33, n.7, p.886-93, 2002.
- KRIENITZ, L.; BOCK, C.; NOZAKI, H.; WOLF, M. SSU rRNA gene phylogeny of morphospecies affiliated to the bioassay alga “*Selenastrum capricornutum*” recovered the polyphyletic origin of crescent-shaped Chlorophyta. *Journal of Phycology*, v.47, n.4, p.880-93, 2011.
- KRINSKY, N. I. Antioxidants functions of carotenoids. *Free Radical Biology & Medicine*, n.7, p.617-35, 1989.
- KUCHARSKA, M.; GRABKA, J. A review of chromatographic methods for determination of synthetic food dyes. *Talanta*, v.80, n.3, p.1045-51, 2010.
- KUCKOVA, S.; HYNEK, R.; NEMEC, I.; KODICEK, M.; JEHLICKA, J. Critical comparison of spectrometric analyses of non-mineral blue dyes and pigments used in artworks. *Surface Interface Analytical*, v.44, p.963-7, 2012.
- KUMMROW, F.; UMBUZEIRO, G. DE A. 2-Fenilbenzotriazóis (PBTA): uma nova classe de contaminantes ambientais. *Química Nova*, v.31, n.2, p.401-6, 2008.
- KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, v.25, n.1, p.78-82, fev. 2002.
- KUO, W. G. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Water Research*, v.26, p.881-6, 1992.
- KURNIAWAN, T. A.; LO, W.-H.; CHAN, G. Y. S. Degradation of recalcitrant compounds from stabilized landfill leachate using a combination of ozone-GAC adsorption treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v.137, n.1, p.443-55, 1 set. 2006.
- KUROUSKI, D.; DUYNE, R. P. V. In situ detection and identification of hair dyes using surface-enhanced raman spectroscopy (SERS). *Analytical Chemistry*, v.87, p.2901-6, 2015.
- KWAN, C. Y.; CHU, W. Photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in various iron-mediated oxidation systems. *Water Research*, v.37, p.4405-12, 2003.
- KYZAS, G. Z.; BIKIARIS, D. N.; LAZARIDIS, N. K. Selective separation of basic and reactive dyes by molecularly imprinted polymers (MIPs). *Chemical Engineering Journal*, v.149, p.263-72, 2009.

- LACHHEB, H. et al. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.39, n.1, p.75-90, nov. 2002.
- LAN, H.; WANG, A.; LIU, R.; LIU, H.; QU, J. Heterogeneous photo-Fenton degradation of acid red B over  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  supported on activated carbon fiber. *Journal of Hazardous Materials*, v.285, p.167-72, 2015.
- LANÇAS, F. M. *Cromatografia Líquida Moderna: HPLC/CLAE*. Campinas: Editora Átomo, 2009.
- LANDVIK, N. E. et al. Effects of nitrated-polycyclic aromatic hydrocarbons and diesel exhaust particle extracts on cell signaling related to apoptosis: possible implications for their mutagenic and carcinogenic effects. *Toxicology*, v.231, n.2-3, p.159-74, 2007.
- LANE, R. F.; HUBBARD, A. T. Electrochemistry of chemisorbed molecules. I. Reactants connected to electrodes through olefinic substituents. *The Journal of Physical Chemistry*, v.11, p.1401-10, 1973.
- LANGFORD, C.; CAREY, J. H. The charge transfer photochemistry of the hexaquoiron(III) ion, the chloropentaaquoiron(III), and the m-dihydroxo dimer explored with tert-butyl alcohol scavenging. *Canadian Journal of Chemistry*, v.53, p.2430-25, 1975.
- LAWRENCE, N. S. et al. Voltammetric investigation of hair dye constituents: application to the quantification of p-phenylenediamine. *Analyst*, v.126, p.1897-900, 2001.
- LEE, C.; KEENAN, C. R.; SEDLAK, D. L. Polyoxometalate-enhanced oxidation of organic compounds by nanoparticulate zero-valent iron and ferrous ion in the presence of oxygen. *Environmental Science and Technology*, v.42, p.4921-6, 2008.
- LEE, C.; SEDLAK, D. L. Enhanced formation of oxidants from bimetallic nickel-iron nanoparticles in the presence of oxygen. *Environmental Science and Technology*, v.42, p.8528-33, 2008.
- LEE, J.; KIM, M. H.; LEE, K. B.; ELSLANDE, E. V.; WALTER, P.; LEE, Y. Analysis of natural dyes in archeological textiles using TOF-SIMS and other analytical techniques. *Surface Interface Analytical*, v.46, p.312-6, 2014.
- LEE, S. M.; LEE, K. T.; LEE, S. H.; SONG, J. K. Origin of human colour preference for food. *Journal of Food Engineering*, v.119, n.3, p.508-15, 2013.
- LEE, Y.; JEONG, J.; LEE, C.; KIM, S.; YOON, J. Influence of various reaction parameters on 2,4 D removal in photo/ferrioxalate/ $\text{H}_2\text{O}_2$  process. *Chemosphere*, v.51, p.901-12, 2003.

- LEGUBE, B. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment. *Catalysis Today*, v.53, n.1, p.61-72, 15 out. 1999.
- LEI, Y.; ZHANG, S.; FANG, L.; AKASH, M. S. H.; SHI, W.; SUN, K.; XU, Y. and CHEN, S. A sensitive and specific enzyme immunoassay for detecting tartrazine in human urinary samples. *Analytical Methods*, v.5, p.925-30, 2013.
- LEME, D. M. et al. Genotoxicity assessment of reactive and disperse textile dyes using human dermal equivalent (3D cell culture system). *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, v.78, p.466-80, 2015.
- LEME, D. M. et al. Genotoxicological assessment of two reactive dyes extracted from cotton fibers using artificial sweat. *Toxicology in Vitro*, v.28, p.31-8, 2014.
- LEME, D. M.; OLIVEIRA, G. A. R.; MEIRELES, G.; BRITO, L. B.; RODRIGUES, L. B.; PALMA DE OLIVEIRA, D. Eco- and genotoxicological assessments of two reactive textile dyes. *Journal of Toxicology and Environmental Health. Part A*, v.78, n.5, p.287-300, 2015.
- LETASIOVÁ, S. et al. Bladder cancer, a review of the environmental risk factors. *Environmental Health*, v.11, p.1-5, 2012.
- LEUNG, C. P.; TAM, S. Y. K. Quantitative determination of Solvent Red 24 in hydrocarbon oils by derivative spectroscopy. *Analyst*, v.110, p.883-4, 1985.
- LEWIS, D. M. Developments in the chemistry of reactive dyes and their application processes. *Coloration Technology*, v.130, p.382-412, 2014.
- LI, D. et al. Silver-nanoparticle-based surface-enhanced Raman scattering wiper for the detection of dye adulteration of medicinal herbs. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v.407, p.6031-9, 2015.
- LI, H.; LI, Y.; XIANG, L.; HUANG, Q.; QIU, J.; ZHANG, H.; SIVIAIAH, M. V.; BARON, F.; BARRAULT, J.; PETIT, S.; VALANGE, S. Heterogeneous photo-Fenton decolorization of orange II over Al-pillared Fe-smectite: response surface approach, degradation pathway, and toxicity evaluation. *Journal of Hazardous Materials*, v.287, p.32-41, 2015a.
- LI, H.; XU, B.; TANG, L.; ZHANG, J.; MAO, Z. Reductive decolorization of indigo carmine dye with *Bacillus* sp. MZS10. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v.103, p.30-7, 2015b.
- LI, M.; LI, R.; TAN, J.; JIANG, Z.-T. Titania-based molecularly imprinted polymer for sulfonic acid dyes prepared by sol-gel method. *Talanta*, v.107, p.203-10, 2013.
- LI, R.; YANG, C.; CHEN, H.; ZENG, G.; YU, G.; GUO, J. Removal of triazophos pesticide from wastewater with Fenton reagent. *Journal of Hazardous Materials*, v.167, p.1028-32, 2009.



- LI, X. Q. et al. Identification and determination of 34 water-soluble synthetic dyes in foodstuff by high performance liquid chromatography-diode array detection-ion trap time-of-flight tandem mass spectrometry. *Food Chemistry*, v.182, p.316-26, 2015.
- LI, X.; LI, M.; LI, J.; LEI, F.; SU, X.; LIU, M.; LI, P.; TAN, X. Synthesis and characterization of molecularly imprinted polymers with modified rosin as a cross-linker and selective SPE-HPLC detection of basic orange II in foods. *Analytical Methods*, v. 6, p.6397-406, 2014.
- LI, Y.-H.; YANG, T.; QI, X.-L.; QIAO, Y.-W.; DENG, A.-P. Development of a group selective molecularly imprinted polymers based solid phase extraction of malachite green from fish water and fish feed samples. *Analytica Chimica Acta*, v.624, p.317-25, 2008.
- LIGAJ, M. et al. Covalent attachment of single-stranded DNA to carbon paste electrode modified by activated carboxyl groups. *Electrochimica Acta*, v.51, n.24, p.5193-8, 2006.
- LIN, S.-S.; GUROL, M. D. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications. *Environmental Science and Technology*, v.32, p.1417-23, 1998.
- LINDSEY, M. E.; TARR, M. A. Quantification of hydroxyl radical during Fenton oxidation following a single addition of iron and peroxide. *Chemosphere*, v.41, p.409-17, 2000.
- LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. p.735-58, 1995.
- LINSINGER, T. et al. Validation of the European union's reference method for the determination of solvent yellow 124 in gas oil and kerosene. *Energy & Fuels*, v.18, n.6, p.1851-4, 2004.
- LIU, M.-J.; LU, M.-C. Catalytic degradation of nitroaromatic explosives with Fenton's reagent. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.277, p.155-63, 2007.
- LIU, A. et al. Development of electrochemical DNA biosensors. *Trends in Analytical Chemistry*, v.37, p.101-11, 2012.
- LIU, B.; YIN, C.; WANG, M. Electrochemical determination of Sudan I in food products using a carbon nanotube-ionic liquid composite modified electrode. *Food Additives & Contaminants: Part A*, v.31, p.1818-25, 2014.
- LIU, H.; YU, H.; GIESY, J. P.; SUN, Y.; WANG, X. Toxicity of HC Orange No. 1 to *Daphnia magna*, zebrafish (*Brachydanio rerio*) embryos, and goldfish (*Carassius auratus*). *Chemosphere*, v.66, n.11, p.2159-65, 2007.

- LIU, Y.; DONG, X.; CHEN, P. Biological and chemical sensors based on graphene materials. *Chemical Society Reviews*, v.41, p.2283-307, 2012.
- LIU, Z. P.; ZHAI, H. Y.; CHEN, Z. G.; ZHOU, Q.; LIANG, Z. X.; SU, Z. H. Simultaneous determination of Orange G and Orange II in industrial wastewater by a novel Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs-COOH/OP modified carbon paste electrode. *Electrochimica Acta*, v.136, p.370-6, 2014.
- LIZIER, T.M.; ZANONI, T.B.; de OLIVEIRA, D.P.; ZANONI, M.V.B. Electrochemical reduction as a powerful tool to highlight the possible formation of by-products more toxic than Sudan III dye. *International Journal of Electrochemical Science*, v.7, p.7784-96, 2012.
- LONDERO, P. S.; LOMBARDI, J. R.; LEONA, M. Laser ablation surface-enhanced raman microspectroscopy. *Analytical Chemistry*, v.85, p.5463-7, 2013.
- LONG, C.; MAI, Z.; YANG, Y.; ZHU, B.; XU, X.; LU, L.; ZOU, X. Determination of multi-residue for malachite green, gentian violet and their metabolites in aquatic products by high-performance liquid chromatography coupled with molecularly imprinted solid-phase extraction. *Journal of Chromatography A*, v.1216, p.2275-81, 2009a.
- LONG, C.; MAI, Z.; YANG, Y.; ZHU, B.; XU, X.; LU, L.; ZOU, X. Synthesis and characterization of a novel molecularly imprinted polymer for simultaneous extraction and determination of water-soluble and fat-soluble synthetic colorants in chili products by solid phase extraction and high performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, v.1216, p.8379-85, 2009b.
- LOUGH, W. J.; WAINER, I. W. *High Performance Liquid Chromatography, Fundamental Principles and Practice*. [s.l.]: Blackie Academic & Professional, 1995.
- LOUREIRO, A. P. M.; MASCIO, P.; MEDEIROS, M. H. G. Formação de adutos exocíclicos com bases de DNA: implicações em mutagênese e carcinogênese. *Química Nova*, v.25, n.5, p.777-93, 2002.
- LOVE, J. L. A simple method to identify added synthetic colour in foods. *New Zealand Journal*, v.27, p.113-6, 1984.
- LU, M. C.; CHEN, J. N.; HUANG, H. H. Role of goethite in the oxidation of 2-chlorophenol with hydrogen peroxide. *Chemosphere*, v.46, p.131, 2002.
- LUCARELLI, F. et al. Carbon and gold electrodes as electrochemical transducers for DNA hybridisation sensors. *Biosensors and Bioelectronics*, v.19, n.6, p.515-30, 2004.
- LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Degradation of reactive black 5 by Fenton/UV-C and ferrioxalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/solar light processes. *Dyes and Pigments*, v.74, p.622-9, 2007.

- LUCENA, G. L.; DASILVA, A. G.; HONÓRIO, L. M. C.; DOSSANTOS, V. D. Remoção de corantes têxteis a partir de soluções aquosas por quitosana modificada com tioacetamida. *Revista Ambiente e Água*, v.8, n.1, p.144-54, 2013.
- LÜCHMANN, K. H.; DAFRE, A. L.; TREVISAN, R.; CRAFT, J. A.; MENG, X.; MATTOS, J. J.; ZACCHI, F. L.; DORRINGTON, T. S.; SCHROEDER, D. C.; BAINY, A. C. D. A light in the darkness: New bio-transformation genes, antioxidant parameters and tissue-specific responses in oysters exposed to phenanthrene. *Aquatic Toxicology*, v.152, p.324-34, 2014.
- LUNA, L. A. V.; SILVA, T. H. G.; NOGUEIRA, R. F. N.; KUMMROW, F.; UMBUZEIRO, G. A. Aquatic toxicity of dyes before and after photo-Fenton treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v.276, p.332-8, 2014.
- LUNA, L. A. V. DE; THIAGO, H. G.; PUPO, R. F.; KUMMROW, F.; UMBUZEIRO, G. A. Aquatic toxicity of dyes before and after photo-Fenton treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v.276, p.332-8, 2014.
- LUO, X.; ZHAN, Y.; TU, X.; HUANG, Y.; LUO, S.; YAN, L. Novel molecularly imprinted polymer using 1-( $\alpha$ -methyl acrylate)-3-methylimidazolium bromide as functional monomer for simultaneous extraction and determination of water-soluble acid dyes in wastewater and soft drink by solid phase extraction and high performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, v.1218, p.1115-21, 2011a.
- LUO, X.; ZHAN, Y.; HUANG, Y.; YANG, L.; TU, X.; LUO, S. Removal of water-soluble acid dyes from water environment using a novel magnetic molecularly imprinted polymer. *Journal of Hazardous Materials*, v.187, p.274-82, 2011b.
- LYNCH, B. S.; DANIELS, J.; NESTMANN, E.; WILSON, R.; MUNRO, I.; SHARMA, R.; GRABARZ, R.; DREASSLER, W. What does the clinician want to know from the toxicologist. *The Toxicologist*, Akron, Ohio, v.42, n.1, p.225-40, 1998.
- LYNCH, B.S.; DELZELL, E.S.; BECHTEL, D.H. Regulatory Toxicology and Pharmacology, v.36, p.198-210, 2002
- MA, X.; CHAO, M.; WANG, Z. Electrochemical determination of Sudan I in food samples at graphene modified glassy carbon electrode based on the enhancement effect of sodium dodecyl sulphonate. *Food Chemistry*, v.138, p.739-44, 2013.
- MACHULEK JR., A.; QUINA, F. H.; GOZZO, F.; SILVA, V.O.; FRIEDRICH, L. C.; MORAES, J. E. F. Fundamental mechanistic studies of the photo-Fenton reaction for the degradation of organic pollutants. In: TOMASZ PUZYŃ, T.; MOSTRAG-SZLICHTYŃG, A. (Ed.). *Organic pollutants ten years after the Stockholm convention: environmental and analytical update*. 1<sup>st</sup> ed. Rijeka: InTech, 2012. p.271-92.

- MACIOSZEK, V. K.; KONONOWICZ, A. K. The evaluation of the genotoxicity of two commonly used food colors: Quinoline Yellow (E 104) and Brilliant Black BN (E 151). *Cellular & Molecular Biology Letters*, v.9, n.1, p.107-22, jan. 2004.
- MACRAE, R. Recent applications of HPLC to food analysis. *Journal of Food Technology*, v.16, p.1-11, 1981.
- MAGUIRE, R. J.; TKACZ, R. J. Occurrence of dyes in the Yamasaki River, Quebec. *Water Pollution Research Journal of Canada*, p.145-61, 1991.
- MALATO, S. et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, v.147, n.1, p.1-59, set. 2009.
- MANDAL, S.; NATARAJAN, S.; SURESH, S.; CHANDRASEKAR, R.; JOTHI, G.; MURALIDHARAN, C.; MANDAL, A. B. Layered clay aqueous dispersion as a novel dye leveling agent in leather processing: Synthesis, characterization and application studies. *Applied Clay Science*, v.115, p.17-23, 2015.
- MANENTI, D. R.; MÓDENES, A. N.; SOARES, P. A.; ESPINOZA-QUINONES, F. R.; BOAVENTURA, R. A. R.; BERGAMASCO, R.; VILAR, V. J. P. Assessment of a multistage system based on electrocoagulation, solar photo-Fenton and biological oxidation processes for real textile wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, v.252, p.120-30, 2014.
- MARANHÃO, M. V. M.; NÓBREGA, D. K. A.; ANUNCIACÃO, C. E. C.; MAIA, B. A. B.; MARIANO, P. V. D. Reação alérgica ao corante azul patente em cirurgia de mama – Relato de caso. *Brazilian Journal of Anesthesiology*. 20 nov. 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0034709414001664>>. Acesso em: jun. 2016.
- MARÇO P. H.; POPPI R. J.; SCARMINIO I. S. Procedimentos analíticos para identificação de antocianinas presentes em extratos naturais. *Química Nova*, v.31, p.1218-23, 2008.
- MASCINI, M.; PALCHETTI, I.; MARRAZZA, G. DNA electrochemical biosensors. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, v.369, p.15-22, 2001.
- MASUKAWA, Y. Separation and determination of basic dyes formulated in hair care products by capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, v.1108, p.140-4, 2006.
- MATTHEWS, R. Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide. *Journal of Catalysis*, v.111, n.2, p.264-72, jun. 1988.
- MAY, E. M.; HUNT, D. C.; HOLCOMBE, D. G. Method for the determination of the marker and dye in heavy fuel oils. *Analyst*, v.111, p.993-5, 1986.

- MCFADDEN, J. P.; YEO, L.; WHITE, J. Clinical and experimental aspects of allergic contact dermatitis to para-phenylenediamine. *Clinics in Dermatology*, v.29, p.316-24, 2011.
- MCKONE, H. T.; IVIE, K. An introduction to high performance liquid chromatography: Separation of some FD&C dyes. *Journal of Chemical Education*, v.57, n.4, p.321, 1980.
- MEDEIROS, R. A.; LOURENCAO, B. C.; ROCHA-FILHO, R. C.; FATIBELLO-FILHO, O. Flow injection simultaneous determination of synthetic colorants in food using multiple pulse amperometric detection with a boron-doped diamond electrode. *Talanta*, v.99, p.883-9, 2012.
- MEHRJOUEI, M.; MÜLLER, S.; MÖLLER, D. A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater. *Chemical Engineering Journal*, v.263, p.209-19, nov. 2014.
- MENNÉ, T. et al. Hair dye contact allergy: quantitative exposure assessment of selected products and clinical cases. *Contact Dermatitis*, v.50, p.344-8, 2004.
- MIZUTA, Y.; MASUMIZU, T.; KOHNO, M.; MORI, A.; PACKER, L. Kinetic analysis of the Fenton reaction by ESR-SPIN trapping. *Biochemistry and Molecular Biology International*, v.43, p.1107-120, 1997.
- MO, Z.; ZHANG, Y.; ZHAO, F.; XIAO, F.; GUO, G.; ZENG, B. Sensitive voltammetric determination of Sudan I in food samples by using gemini surfactant-ionic liquid-multiwalled carbon nanotube composite film modified glassy carbon electrodes. *Food Chemistry*, v.121, p.233-7, 2010.
- MORAES, F. C.; CESARINO, V.; CESARINO, I.; MASCARO, L. H.; MACHADO, S. A. S. Carbon nanotubes modified with antimony nanoparticles: A novel material for electrochemical sensing. *Electrochimica Acta*, v.85, p.560-5, 2012.
- MORLOCK, G. E.; BRETT, N. Correct assignment of lipophilic dye mixtures? A case study for high-performance thin-layer chromatography-mass spectrometry and performance data for the TLC-MS Interface. *Journal of Chromatography A*, v.1390, p.103-11, 2015.
- MOSLEY-FOREMAN, C. et al. Phototoxicity of phenylenediamine hair dye chemicals in *Salmonella typhimurium* TA 102 and human skin keratinocytes. *Food and Chemical Toxicology*, v.46, p.3780-4, 2008.
- MOTZ-SCHALCK, L.; LEMAIRE, J. Photochemical and thermal modifications of permanent hair dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.147, p.225-31, 2002.
- MOURAO, H. A. J. L. et al. Nanostructures in Photocatalysis: a review about synthesis strategies of photocatalysts in nanometric size. *Química Nova*, v.32, p.2181-90, 2009.

- MPOUNTOUKAS, P. et al. Cytogenetic evaluation and DNA interaction studies of the food colorants amaranth, erythrosine and tartrazine. *Food and Chemical Toxicology*, v.48, p.2934-44, 2010.
- MUNEER, M.; PHILIP, R.; DAS, S. Photocatalytic degradation of waste water pollutants. Titanium dioxidemediated oxidation of a textile dye, Acid Blue 40. *Research on Chemical Intermediates*, v.23, n.3, p.233-46, mar. 1997.
- MUNOZ, M.; DE PEDRO, Z. M.; CASAS, J. A.; RODRIGUES, J. J. Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.179-177, p.249-65, 2015.
- MUNTEANU, F. D.; CAVACO-PAULO, A. Biosensors based on laccase for detection of commercially reactive dyes. *Analytical Letters*, v.43, p.1126-31, 2010.
- NADKARNI, R. A. K. *Guide to ASTM Test Methods for the Analysis of Petroleum Products and Lubricants*. ASTM Manual Series, 2000. Disponível em: <[http://www1.gantep.edu.tr/~iyilmaz/downloads/Guide\\_to\\_ASTM.pdf](http://www1.gantep.edu.tr/~iyilmaz/downloads/Guide_to_ASTM.pdf)>. Acesso em: jul. 2015.
- NAGARNAIK, P. M.; BOULANGER, B. Advanced oxidation of alkylphenol ethoxylates in aqueous systems. *Chemosphere*, v.85, p.854-60, 2011.
- NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v.13, n.3, p.169-89, set. 2012.
- NARITA, M.; MURAKAMI, K.; KAUFFMANN, J.-M. Determination of dye precursors in hair coloring products by liquid chromatography with electrochemical detection. *Analytica Chimica Acta*, v.588, p.316-20, 2007.
- NATIONAL TOXICOLOGY PROGRAM. Carcinogenesis Bioassay of C.I. Solvent Yellow 14 (CAS No. 842-07-9) in F344/N Rats and B6C3F1 Mice (Feed Study). *National Toxicology Program Technical Report Series*, v.226, p.1-164, 1982.
- NAWROCKI, J. Catalytic ozonation in water: Controversies and questions. Discussion paper. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.142-3, p.465-71, out. 2013.
- NAWROCKI, J.; KASPRZYK-HORDERN, B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.99, n.1-2, p.27-42, ago. 2010.
- NAZER, D. W.; AL-SA'ED, R. M.; SIEBEL, M. A. Reducing the environmental impact of the unhairing – liming process in the leather tanning industry. *Journal of Cleaner Production*, v.14, p.65-74, 2006.

- NEAMTU, M.; YEDILER, A.; SIMINICEANU, I.; MACOVEANU, M.; KETTRUP, A. Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes: a comparative study. *Dyes and Pigments*, v.60, p.61-8, 2004.
- NICHELA, D. A.; DONADELLI, J. A.; CARAM, B. F.; HADDOU, M.; RODRIGUEZ-NIETO, F. J.; OLIVEROS, E.; EINSCHLAG, F. S. G. Iron cycling during the autocatalytic decomposition of benzoic acid derivatives by Fenton-like and photo-Fenton techniques. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.170-171, p.312-21, 2015.
- NIDHEESH, P. V. Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review. *RSC Advances*, v.5, p.40552-77, 2015.
- NIE, S.; EMORY, S. R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced raman scattering. *Science*, v.275, p.1102-6, 1997.
- NIGG, J. T.; LEWIS, K.; EDINGER, T.; FALK, M. Meta-Analysis of Attention-Deficit/Hyperactivity Disorder or Attention-Deficit/Hyperactivity Disorder Symptoms, Restriction Diet, and Synthetic Food Color Additives. *Journal of the American Academy of Child & Adolescent Psychiatry*, v.51, n.1, p.86-97, 2012.
- NIU, X.; YANG, W.; WANG, G.; REN, J.; GUO, H.; GAO, J. A novel electrochemical sensor of bisphenol A based on stacked graphene nanofibers/gold nanoparticles composite modified glassy carbon electrode. *Electrochimica Acta*, v.98, p.167-75, 2013.
- NOGUEIRA, P.; PACHECO, M.; LOURDES PEREIRA, M.; MENDO, S.; ROTCHELL, J. M. Anchoring novel molecular biomarker responses to traditional responses in fish exposed to environmental contamination. *Environmental Pollution*, v.158, n.5, p.1783-90, 2010.
- NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. *Química Nova*, v.30, n.2, p.400-8, abr. 2007.
- NOGUEIRA, R. F. P.; GUIMARÃES, J. R. Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system. *Water Research*, v.34, p.895-901, 2000.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, v.21, n.1, p.69-72, fev. 1998.
- NOGUEIRA, R. F. P.; SILVA, M. R. A.; TROVÓ, A. G. Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds. *Solar Energy*, v.79, p.384-92, 2005.
- NOHYNEK, G. et al. Safety assessment of personal care products/cosmetics and their ingredients. *Toxicology and Applied Pharmacology*. v.243, p.239-59, 2010.

- NOHYNEK, G. J. et al. Toxicity and human health risk of hair dyes. *Food and Chemical Toxicology*, v.42, n.4, p.517-543, abr. 2004.
- NONY, C.R.; BOWMAN, M.C.; CAIRNS, T. Metabolism Studies of an azo dye and pigment in the hamster based on analysis of the urine for potentially carcinogenic aromatic amine metabolites. *Journal of Analytical Toxicology*, v.4, p.132-40, 1980.
- NOVOTNÝ, C.; DIAS, N.; KAPANEN, A.; MALACHOVÁ, K.; VÁNDROVCOVÁ, M.; ITÄVAARA, M.; LIMA, N. Comparative use of bacterial, algal and protozoan tests to study toxicity of azo- and anthraquinone dyes. *Chemosphere*, v.63, n.9, p.1436-42, 2006.
- NOWICKA, A. M.; KOWALCZYK, A.; STOJEK, Z.; HEPEL, M. Nano-gravimetric and voltammetric DNA-hybridization biosensors for studies of DNA damage by common toxicants and pollutants. *Biophysical Chemistry*, v.146, n.1, p.42-53, 2010.
- OLIVEIRA, D. P. et al. Chemical characterization of a dye processing plant effluent-Identification of the mutagenic components. *Mutation Research – Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, v.626, n.1-2, p.135-42, 2007.
- OLIVEIRA, D. P. et al. Mutagenic compounds generated from the chlorination of disperse azo-dyes and their presence in drinking water. *Environmental Science & Technology*, v.40, p.6682-9, 2006.
- OLIVEIRA, D. P.; CARNEIRO, P. A.; SAKAGAMI, M. K.; ZANONI, M. V. B.; UMBUZEIRO, G. A. Chemical characterization of a dye processing plant effluent-identification of the mutagenic components. *Mutation Research*, v.626, n.1-2, p.135-42, 2007.
- OLIVEIRA, G. A. R. et al. Chlorination treatment of aqueous samples reduces, but does not eliminate, the mutagenic effect of the azo dyes Disperse Red 1, Disperse Red 13 and Disperse Orange 1. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, v.703, n.2, p.200-208, dez. 2010.
- OLIVEIRA, G. A. R. et al. Textile dyes induce toxicity on zebrafish early life stages. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v.35, n.2, p. 429-434, 1 ago. 2015.
- OLIVEIRA, R. A. G. et al. A química e toxicidade dos corantes de cabelo. *Química Nova*, v.37, p.1037-46, n.6, jul. 2014.
- OLIVEIRA, R. A. G.; ZANONI, M. V. B. Highly ordered TiO<sub>2</sub> Nanotubes for electrochemical sensing of hair dye Basic Brown 17. *Electroanalysis*, v.25, n.11, p.2507-14, 2013.
- OLIVEIRA, R. D. et al. Carbon Nanotube-Based Electrochemical Sensor for the Determination of Anthraquinone Hair Dyes in Wastewaters. *Chemosensors*, v.3, p.22-35, 2015.



- OLLER, I.; MALATO, S.; SANCHEZ-PEREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review. *Science of the Total Environment*, v.409, p.4141-66, 2011.
- ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, D. *Electrochemical impedance spectroscopy*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2008.
- OREGAN, B.; GRATZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar-cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *Nature*, v.353, p.737-40, 1991.
- ORELUP, R. B. *Colored petroleum markers*. United States, Patent US4735631. 1988.
- ORTEGA, L. M.; LEBRUN, R.; NOËL, I. M.; HUNSLER, R. Application of nanofiltration in the recovery of chromium (III) from tannery effluents. *Separation and Purification Technology*, v.44, p.45-52, 2005.
- OSUGI, M. E.; UMBUZEIRO, G. A.; DE CASTRO, F. J. V.; ZANONI, M. V. B. Photoelectrocatalytic oxidation of remazol turquoise blue and toxicological assessment of its oxidation products. *Journal of Hazardous Materials*, v.137, p.871-7, 2006.
- OZAKI, A.; KITANO, M.; ITOH, N.; KURODA, K.; FURUSAWA, N.; MASUDA, T.; YAMAGUCHI, H. Mutagenicity and DNA-damaging activity of decomposed products of food colours under UV irradiation. *Food and Chemical Toxicology*, v.36, n.9-10, p.811-7, 1998.
- PACHECO, J. W. F. *Curtumes*. São Paulo: Cetesb, 2005. (Série P + L)
- PALCHETTI, I.; MASCINI, M. Nucleic acid biosensors for environmental pollution monitoring. *Analyst*, v.133, n.2, p.846-54, 2008.
- PALECEK, E. et al. Electrochemical biosensors for DNA hybridization and DNA damage. *Biosensors and Bioelectronics*, v.13, n.6, p.621-8, 1998.
- PALECEK, E.; FOJTA, M. Electrochemical DNA sensors. In: WILLNER, I.; KATZ, E. (Ed.). *Bioelectronics: from theory to applications*. Jerusalém: Wiley, 2006. p.127-92.
- PANAJKAR, M. S.; MOHAN, H. Investigations of transients produced on reactions of OH radicals with azobenzene in aqueous solutions. *Indian Journal of Chemistry: Section A*, v.32, p.25-7, 1993.
- PARAMASIVAM, I. et al. A review of photocatalysis using self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes and other ordered oxide nanostructures. *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, v.8, n.20, p.3073-103, 22 out. 2012.
- PARRA, S.; GUASAQUILLO, I.; ENEA, O.; MIELCZARSKI, E.; MIELCZARKI, J.; ALBERS, P.; KIWI-MINSKER, L.; KIWI, J. Abatement of an azo dye on structured C-Nafion/Fe-ion surfaces by photo-Fenton reactions leading to carboxylate intermediates with a remarkable biodegradability increase of the treated solution. *The Journal of physical Chemistry B*, v.107, p.7026-35, 2003.

- PARRINO, F. et al. Combination of ozonation and photocatalysis for purification of aqueous effluents containing formic acid as probe pollutant and bromide ion. *Water research*, v.50, p.189-99, 1 mar. 2014.
- PASCHOAL, F. M. M.; ANDERSON, M. A.; ZANONI, M. V. B. Simultaneous removal of chromium and leather dye from simulated tannery effluent by photo-electrochemistry. *Journal of Hazardous Materials*, v.166, n.1, p.531-7, 15 jul. 2009.
- PASCHOAL, F. M.; TREMILIOSI-FILHO, G. Eletrofoculação na recuperação do corante índigo blue a partir de efluentes industriais. *Química Nova*, v.28, n.5, p.766-72, 2005.
- PASSARELLI, R. J.; JACOBS, E. S. High Pressure Liquid Chromatography: Analysis of Dyes and Intermediates. *Journal of Chromatographic Science*, v.13, n.4, p.153-8, 1975.
- PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. Introduction to Spectroscopy. 4.ed. Stamford (CT): Cengage Learning, 2009.
- PEÇANHA, B. R. B. *Síntese de polímeros de impressão molecular e sua aplicação na técnica de extração em fase sólida*. Niterói, 2012. 61 f. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Monitoramento de Produtos para a Saúde) – Universidade Federal Fluminense (UFF).
- PELAEZ, M. et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.125, p.331-49, ago. 2012.
- PERALTA-ZAMORA, P. et al. Evaluation of ZnO, TiO<sub>2</sub> and supported ZnO on the photoassisted remediation of black liquor, cellulose and textile mill effluents. *Chemosphere*, v.36, n.9, p.2119-33, abr. 1998.
- PEREIRA, J. H. O. S.; QUEIRÓS, D. B.; REIS, A. C.; NUNES, O. C.; BORGES, M. T.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Process enhancement at near neutral pH of a homogeneous photo-Fenton reaction using ferricarboxylate complexes: application to oxytetracycline degradation. *Chemical Engineering Journal*, v.253, p.217-28, 2014.
- PETIT, A. et al. *European Programme on Emissions, Fuels and Engine Technologies (EPEFE) – Emissions from Gasoline Sulphur Study*. Warrendale: Society of Automotive Engineering, 1996.
- PIAO, C.; CHEN, L. Separation of Sudan dyes from chili powder by magnetic molecularly imprinted polymer. *Journal of Chromatography A*, v.1268, p.185-90, 2012.
- PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted Fe<sup>3+</sup>-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science and Technology*, v.26, p.944-51, 1992.

- PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v.36, p.1-84, 2006.
- PINHEIRO, F. A.; CARDOSO, W. S.; CHAVES, K. F.; OLIVEIRA, A. S. B.; RIOS, A. S. Perfil de Consumidores em Relação à Qualidade de Alimentos e Hábitos de Compras, *Unopar Científica – Ciências Biológicas e da Saúde*, Londrina, v.13, n.2, p.95-102, 2011.
- PIQUERAS-FISZMAN, B.; ALCAIDE, J.; ROURA, E.; SPENCE, C. Is it the plate or is it the food? Assessing the influence of the color (black or white) and shape of the plate on the perception of the food placed on it. *Food Quality and Preference*, v.24, n.1, p.205-8, 2012.
- PIVIDORI, M. I.; MERKOCI, A.; ALEGRET, S. Electrochemical genosensor design: immobilisation of oligonucleotides onto transducer surfaces and detection methods. *Biosensors and Bioelectronics*, v.15, n.5-6, p.291-303, 2000.
- PLATZEC, T. Current safety concerns about oxidative hair dyes. *Toxicology Letters*, v.172, p.32, 2007. Supplement.
- POUL, M. et al. Lack of genotoxic effect of food dyes amaranth, sunset yellow and tartrazine and their metabolites in the gut micronucleus assay in mice. *Food and Chemical Toxicology*, v.47, n.2, p.443-8, fev. 2009.
- POURAN, S. R.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. *Journal of Cleaner Production*, v.64, p.24-35, 2014.
- PRABAKARAN, E.; PANDIAN, K. Amperometric detection of Sudan I in red chili powder samples using Ag nanoparticles decorated graphene oxide modified glassy carbon electrode. *Food Chemistry*, v.166, p.198-205, 2015.
- PRADO, M. A.; GODOY, H. T. Corantes artificiais em alimentos. *Alimentos e Nutrição*, v.14, n.2, p.237-50, 2003. Disponível em: <<http://serv-bib.fcfar.unesp.br/seer/index.php/alimentos/article/viewFile/865/744>>. Acesso em: jun. 2016.
- PRADO, M. A.; GODOY, H. T. Determinação de corantes artificiais por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) em pó para gelatina. *Química Nova*, v.27, n.1, p.22-6, 2004.
- PRATO-GARCIA, D.; BUITRÓN, G. Degradation of azo dye mixtures through sequential hybrid systems: evaluation of three advanced oxidation processes for the pre-treatment stage. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.223, p.103-10, 2011.

- PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. Degradation of chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspensions of titanium dioxide. *Environmental Science & Technology*, v.17, n.10, p.628-31, 1 out. 1983.
- PRUDEN, A. Photoassisted heterogeneous catalysis: The degradation of trichloroethylene in water. *Journal of Catalysis*, v.82, n.2, p.404-17, ago. 1983.
- PUNZI, M.; ANBALAGAN, A.; BÖRNER, R. A.; SVENSSON, B.-M.; JONSTRUP, M.; MATTIASSON, B. Degradation of a textile azo dye using biological treatment followed by photo-Fenton oxidation: evaluation of toxicity and microbial community structure. *Chemical Engineering Journal*, v.270, p.290-9, 2015.
- RACHE, M. L.; GARCÍA, A. R.; ZEA, H. R.; SILVA, A. M. T.; MADEIRA, L. M.; RAMÍREZ, J. H. Azo-dye orange II degradation by the heterogeneous Fenton-like process using a zeolite Y-Fe catalyst: kinetics with a model based on the Fermi's equation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.146, p.192-200, 2014.
- RADI, A.-E.; NASSEF, H. M.; EL-BASIONY, A. Electrochemical behavior and analytical determination of Reactive Red 231 on glassy carbon electrode. *Dyes and Pigments*, v.99, p.924-9, 2013.
- RAFAËLLY, L. et al. Optimization of ESI-MS detection for the HPLC of anthraquinone dyes. *Dyes and Pigments*, v.77, n.1, p.191-203, 2008.
- RAGHU, S. et al. Evaluation of electrochemical oxidation techniques for degradations of dye effluents-A comparative approach. *Journal of Hazardous Materials*, v.171, p.748-54, 2009.
- RAJESHWAR, K. Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry. In: BARD, A. J.; STRATMANN, M.; LICHT, S. (Eds.). *Encyclopedia of Electrochemistry*. Vol. 6. [s.l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- RALFII, F.; HALL, J. D.; CERNIGLIA, C. E. Mutagenicity of azo dyes used in foods, drugs and cosmetics before and after reduction by *Clostridium species* from the human intestinal tract. *Food and Chemical Toxicology*, v.35, p.897-901, 1997.
- RAO, J. V. Biochemical alterations in euryhaline fish, *Oreochromis mossambicus* exposed to sub-lethal concentrations of an organophosphorus insecticide, monocrotophos. *Chemosphere*, v.65, n.10, p.1814-20, 2006.
- RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chemical Engineering Journal*, v.151, n.1-3, p.10-8, ago. 2009.

- RAUF, M. A.; MEETANI, M. A.; HISAINDEE, S. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO<sub>2</sub> doped with selective transition metals. *Desalination*, v.276, n.1-3, p.13-27, ago. 2011.
- REEVES, P. et al. Photocatalytic destruction of organic dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions using concentrated simulated and natural solar energy. *Solar Energy*, v.48, n.6, p.413-20, jan. 1992.
- REN, D.; HE, J.; ZHANG, H. Synthesis, characterization and evaluation of hollow molecularly imprinted polymers for Sudan I. *Analytical Methods*, v.6, p.3079-85, 2014
- RENWICK, A. G. Toxicokinetics in infants and children in relation to the ADI and TDI. *Food Additives and Contaminants*, n.15, p.17-35, 1998.
- RETONDO, C. G.; FARIA, P. *Química das sensações*. 3.ed. Campinas: Editora Átomo, 2009.
- RIBEIRO, A.; UMBUZEIRO, G. Effects of a textile azo dye on mortality, regeneration, and reproductive performance of the planarian, *Girardia tigrina*. *Environmental Sciences Europe*, v.26, n.1, p.22, 2014.
- RICCARDI, C.S.; COSTA P.I; YAMANAKA, H. Imunossensor amperométrico, *Química Nova*, v.25, 316-20, 2002
- RICHARDSON, S. D. Environmental mass spectrometry: emerging contaminants and current issues. *Analytical chemistry*, v.80, n.12, p.4373-402, 15 jun. 2008.
- ROBINSON, T. et al. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, v.77, n.3, p.247-55, maio 2001.
- ROCHA, C. G. *Desenvolvimento de imunossensor impedimétrico para detecção do corante disperso Red 1*. Araraquara, 2014. 111 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp).
- ROCHA, C. G.; FERREIRA, A. A. P.; YAMANAKA, H. Label-free impedimetric immunosensor for detection of the textile azo dye Disperse Red 1 in treated water. *Sensors and Actuators B*, v.236, p.52-59, 2016.
- ROCHA, F. R. P.; TEIXEIRA, L. S. G. Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-vis. *Química Nova*, v.27, p.807-12, 2004.
- ROMANINI, D. C.; TRINDADE, M. A. G.; ZANONI, M. V. B. A simple electroanalytical method for the analysis of the dye solvent orange 7 in fuel ethanol. *Fuel*, v.88, p.105-9, 2009.
- ROS, M. M. et al. Personal hair dye use and the risk of bladder cancer: A case-control study from the Netherlands. *Cancer Causes Control*, v.23, p.1139-48, 2012.

- RYBERG, K. et al. Is contact allergy to disperse dyes and related substances associated with textile dermatitis? *British Journal of Dermatology*, v.160, p.107-15, 2009.
- SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CARTER, S. R. Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water. *Solar Energy*, v.56, p.439-44, 1996b.
- SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CARTER, S. R. The use of iron in advanced oxidation processes. *Journal of Advanced Oxidation Technology*, v.1, p.8-26, 1996a.
- SAITTA, P. et al. Is There a True Concern Regarding the Use of Hair Dye and Malignancy Development? *The Journal of Clinical and Aesthetic Dermatology*, v.6, n.1, p.39-46, jan. 2013.
- SAKTHIVEL, S. et al. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO<sub>2</sub>. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v.77, p.65-82, 2003.
- SALAZAR, R.; GARCIA-SEGURA, S.; URETA-ZAÑARTU, M. S.; BRILLAS, E. Degradation of disperse azo dyes from waters by solar photoelectro-Fenton. *Electrochimica Acta*, v.56, p.6371-9, 2011.
- SANKARANARAYANAN, N.; MURTHY, M. S. S. Testing of some permitted food colours for the induction of gene conversion in diploid yeast. *Mutation Research*, n.67, p.309-14, 1979.
- SANTOS, A. dos. *Parhyale hawaiiensis como uma espécie alternativa para testes de toxicidade com organismos marinhos*. Campinas, 2013. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Faculdade de Tecnologia. Universidade Estadual de Campinas (Unicamp).
- SANTOS, A. M. M. M.; CORREA, A. R.; ALEXIM, F. M. B.; PEIXOTO, G. B. T. *Panorama do setor do couro no Brasil*. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, p.57-84, set. 2002. Disponível em: < <https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/2743>>. Acesso em: 15 jun 2015.
- SANTOS, R. et al. HPLC-DAD-MS analysis of colorant and resinous components of lac-dye: A comparison between Kerria and Paratachardina genera. *Dyes and Pigments*, v.118, p.129-36, 2015.
- SANTOS, T. C.; ZOCOLO, G. J.; MORALES, D. A.; UMBUZEIRO, G. A.; ZANONI, M. V. B. Assessment of the breakdown products of solar/UV induced photolytic degradation of food dye tartrazine. *Food and Chemical Toxicology*, v.68, p.307-15, 2014.
- SAQUIB, M. et al. Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Desalination*, v.219, n.1-3, p.301-11, jan. 2008.

- SARATALE, R. G. et al. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v.42, n.1, p.138-57, jan. 2011.
- SARDAS, S.; AYGUN, N.; KARAKAYA, A. E. Genotoxicity studies on professional hair colorist exposed to oxidation hair dye. *Mutation Research*, v.394, p.153-61, 1997.
- SASAKI, Y. F. et al. The comet assay with 8 mouse organs: results with 39 currently used food additives. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, v.519, n.1-2, p.103-19, 26 ago. 2002.
- SAYAR, S.; ÖZDEMİR, Y. First-derivative spectrophotometric determination of ponceau 4R, sunset yellow and tartrazine in confectionery products. *Food Chemistry*, v.61, n.3, p.367-72, 1998.
- SAYED, H. M. et al. The modifying effect of selenium and vitamins A, C, and E on the genotoxicity induced by sunset yellow in male mice. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, v.744, n.2, p.145-53, 15 maio 2012.
- SBMCTA – SOCIEDADE BRASILEIRA DE MUTAGÊNESE, CARCINOGENÊNESE E TERATOGENÊNESE AMBIENTAL. *Protocolo para derivação de critérios de qualidade da água para proteção da vida aquática no Brasil*, 2011. Disponível em: <[http://mutagen-brasil.org.br/\\_img/\\_documentos/4f7edff394522f1aca11501d3f332477.pdf](http://mutagen-brasil.org.br/_img/_documentos/4f7edff394522f1aca11501d3f332477.pdf)>. Acesso em: jun. 2016.
- SCARPI, C. et al. High-performance liquid chromatography determination of direct and temporary dyes in natural hair colourings. *Journal of Chromatography A*, v.796, p.319-25, 1998.
- SCCNFP/0129/99: Opinion of the Scientific Committee on Consumer Products and non-Food Products Intended for Consumers (SCCNFP) opinion on p-phenylenediamine COLIPA no A7., 2002. Disponível em: <[http://ec.europa.eu/food/fs/sc/sccp/out156\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/food/fs/sc/sccp/out156_en.pdf)>.
- SCCP/0959/05: Opinion on Review of the Scientific Committee on Cosmetic Products and Non-Food Products (SCCNFP) opinion on Hair Dye Strategy in the light of additional information. Adopted by the SCCP during the 8th plenary meeting of 20 June 2006. Disponível em: <[http://ec.europa.eu/health/ph\\_risk/committees/04\\_sccp/docs/sccp\\_o\\_068.pdf](http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/04_sccp/docs/sccp_o_068.pdf)>.
- SCCP/1117/07: Opinion of the Scientific Committee on Consumer Products (SCCP) opinion on Resorcinol COLIPA no A11. The SCCP adopted this opinion at its 15th plenary of 15 April 2008. Disponível em: <[http://ec.europa.eu/health/ph\\_risk/committees/04\\_sccp/docs/sccp\\_o\\_124.pdf](http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/04_sccp/docs/sccp_o_124.pdf)>.
- SCHUMANN, S. P. A.; POLÔNIO, M. L. T.; GONÇALVES, E. C. B. A. Avaliação do consumo de corantes artificiais por lactentes, pré-escolares e escolares. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.28, p.435-539, 2008.

- SECRETARIA DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Portaria SVS/MS 540/97, segundo o Item 1.2, 1997.
- SEDGWICK, B. et al. Repair of alkylated DNA: recent advances. *DNA Repair*, v.6, n.4, p.429-42, 2007.
- SEIDENARI, S. et al. Cross-sensitizations between azo dyes and para-amino compound – A study of 236 azo-dye-sensitive subjects. *Contact Dermatitis*, v.36, p.91-6, 1997.
- SEKIHASHI, K. et al. Comparative investigation of multiple organs of mice and rats in the comet assay. *Mutation Research*, v.517, n.1-2, p.53-75, 27 maio 2002.
- SEO, J. A.; BAE, I. H.; JANG, W. H.; KIM, J. H.; BAK, S. Y.; HAN, S. H.; PARK, Y.H.; LIM, K. M. Hydrogen peroxide and monoethanolamine are the key causative ingredients for hair dye-induced dermatitis and hair loss. *Journal of Dermatological Science*, v.66, p.12-19, 2012.
- SHARMA, S. et al. Toxicity assessment of textile dye wastewater using Swiss albino rats. *Australasian Journal of Ecotoxicology*, v.13, p.81-5, mar. 2007.
- SHEN, B.; LIU, H.-C.; OU, W.-B.; EILERS, G.; ZHOU, S.-M.; MENG, F.-G.; LI, C.-Q.; LI, Y.-Q. Toxicity induced by Basic Violet 14, Direct Red 28 and Acid Red 26 in zebrafish larvae. *Journal of Applied Toxicology*, v.35, n.12, p.1473-80, dez. 2015.
- SHI, J.; AI, Z.; ZHANG, L. Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell nanowires enhanced Fenton oxidation by accelerating the Fe(III)/Fe(II) cycles. *Water Research*, v.59, p.145-53, ago. 2014.
- SHIMADA, C. et al. Differential colon DNA damage induced by azo food additives between rats and mice. *The Journal of Toxicological Sciences*, v.35, n.4, p.547-554, ago. 2010.
- SHORE, J. *Colorants and auxiliaries: organic chemistry and application properties*. v.1. 2.ed. Bradford: Society of Dyers and Colorists, 2002.
- SHU, H.-Y.; HUANG, C.-R. Degradation of commercial azo dyes in water using ozonation and UV enhanced ozonation process. *Chemosphere*, v.31, n.8, p.3813-25, out. 1995.
- SIDDIQUE M.; FAROOQ, R.; PRICE, G. J. Synergistic effects of combining ultrasound with the Fenton process in the degradation of reactive blue 19. *Ultrasonics Sonochemistry*, v.21, p.1206-12, 2014.
- SILVA, B. F. DA et al. Analytical chemistry of metallic nanoparticles in natural environments. *Trends in Analytical Chemistry*, v.30, n.3, p.528-40, 2011.
- SILVA, G. H.; SILVA, G. L.; ABREU, C. A. M.; SILVA, V. L.; MOTTA, M. Estudo da cinética de adsorção de um corante de efluente de indústria têxtil por argilas esmectitas da região do Araripe-PE. In: CONGRESSO



- BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23, 2005, Campo Grande. *Anais...* Rio de Janeiro: ABES, 2005. CD-ROM.
- SILVA, M. R. A.; TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradation of the herbicide tebuthiuron using solar photo-Fenton process and ferric citrate complex at circumneutral pH. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.191, p.187-92, 2007.
- SILVERMAN, D. T.; DEVESA, S. S.; MOORE, L. E.; ROTHMAN, N. Bladder cancer. In: SCHOTTENFELD, D.; FRAUMENI, J. F. (Ed.). *Cancer Epidemiology and Prevention*. 3.ed. Oxford: Oxford University Press, 2005.
- SINGH, M. Automated HPLC determination of uncombined intermediates of in FD and C red n.40. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, v.72, n.6, p.1342-7, 1982.
- SINGH, P.; RAIZADA, P.; KUMARI, S.; KUMAR, A.; PATHANIA, D.; THAKUR, P. Solar-Fenton removal of malachite green with novel Fe<sup>0</sup>-activated carbon nanocomposite. *Applied Catalysis A: General*, v.476, p.9-18, 2014.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de análise instrumental*. 5.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Voltametria. In: \_\_\_\_\_ *Fundamentos de química analítica*. 8.ed. São Paulo: Thomson, 2005, p.627-66.
- SLEIMAN, M.; VILDOZO, D.; FERRONATO, C.; CHOVELON, J.-M. Photocatalytic degradation of azo dye metanil yellow: optimization and kinetic modeling using a chemometric approach. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.77, p.1-11, 2007.
- SNYDER, L. R.; KIRKLAND, J. J. *Introduction to Modern Liquid Chromatography*. 2.ed. New York: John Wiley and Sons, 1979.
- SNYDER, L. R.; KIRKLAND, J. J.; GLAJCH, J. L. *Practical HPLC Method Development*. 2ed. New York: John Wiley and Sons, 1997.
- SOARES, P. A.; BATALHA, M.; SOUZA, S. M. A. G. U.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Enhancement of a solar photo-Fenton reaction with ferric-organic ligands for the treatment of acrylic-textile dyeing wastewater. *Journal of Environmental Management*, v.152, p.120-31, 2015.
- SOLÍS, M. et al. Microbial decolouration of azo dyes: a review. *Process Biochemistry*, v.47, n.12, p.1723-48, dez. 2012.
- SOLOZHENKO, E. G.; SOBOLEVA, N. M.; GONCHARUK, V. V. Decolourization of azo dye solutions by Fenton's oxidation. *Water Research*, v.29, p.2206-10, 1995.

- SONNENBURG, A. et al. Assessment of the sensitizing potential of textile disperse dyes and some of their metabolites by the loose-Wt coculture-based sensitization assay (LCSA). *Archives of Toxicology*, v.86, p.733-40, 2012.
- SØSTED, H.; BASKETTER, E.; JOHANSEN, J. D.; PATLEWICZ, G. Y. Ranking of hair dye substances according to predicted sensitization potency: quantitative structure-activity relationships. *Contact Dermatitis*, v.51, 241-54, 2004.
- SOUSA, M. D.; BARBOSA, C. M. Polímeros com capacidade de reconhecimento molecular no controle da liberação de fármacos. Parte 1: síntese e caracterização. *Química Nova*, v.32, n.6, p.1609-19, 2009.
- SOUZA, M. D. F. B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. *Química Nova*, v.20, p.191-5, 1997.
- SOYSAL, M.; MUTI, M.; ESEN, C.; GENÇDAĞ, K.; ASLAN, A.; ERDEM, A.; KARAGCZLER, A. E. A novel and selective methylene blue imprinted polymer modified carbon paste electrode. *Electroanalysis*, v.25, 1278-85, 2013.
- SPADARO, J. T.; ISABELLE, L.; RENGANATHAN, V. Hydroxyl radical mediated degradation of azo dyes: evidence for benzene generation. *Environmental Science and Technology*, v.28, p.1389-93, 1994.
- SPINKS, J. W. T.; WOODS, R. J. *An introduction to radiation chemistry*. 3.ed. New York: John Wiley & Sons, 1990.
- SPLENDER, J.; BRACHER, M. *Cosmetics and Toiletries*, v.105, p.62-76, 1990.
- SRINIVASAN, A.; VIRARAGHAVAN, T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: a review. *Journal of Environmental Management*, v.91, n.10, p.1915-29, out. 2010.
- STAMMREICH, H. Technique and results of excitation of Raman spectra in the red and near infra-red region. *Spectrochimica Acta*, v.8, p.41-5, 1956.
- STANDARD TEST METHOD for Determination of Solvent Red 164 Dye Concentration in Diesel Fuels, D6258. West Conshohocken, 2014.
- STANDARD TEST METHOD for Determination of the Red Dye Concentration and Estimation of the ASTM Color of Diesel Fuel and Heating Oil Using a Portable Visible Spectrophotometer, D6756. West Conshohocken, 2010.
- ŠTEPÁNKOVÁ, M.; WIENER, J.; RUSINOVÁ, K. Decolourization of vat dyes on cotton fabric with infrared laser light. *Cellulose*, v.18, p.469-78, 2011.
- STURLA, S. J. DNA adducts profiles: chemical approaches to addressing the biological impact of DNA damage from small molecules. *Current Opinion in Chemical Biology*, v.11, n.3, p.293-9, 2007.

- SU, C.-C.; CHANG, A.-T.; BELLOTINDOS, L. M.; LU, M.-C. Degradation of acetaminophen by Fenton and electro-Fenton processes in aerator reactor. *Separation and Purification Technology*, v.99, p.8-13, 2012.
- SU, C.-C.; PUKDEE-ASA, M.; RATANATAMSKUL, C.; LU, M.-C. Effect of operating parameters on decolorization and COD removal of three reactive dyes by Fenton's reagent using fluidized-bed reactor. *Desalination*, v.278, p.211-8, 2011.
- SU, X.; LI, X.; LI, J.; LIU, M.; LEI, F.; TAN, X.; LI, P.; LUO, W. Synthesis and characterization of core-shell magnetic molecularly imprinted polymers for solid-phase extraction and determination of Rhodamine B in food. *Food Chemistry*, v.171, p.292-7, 2015.
- SUÁREZ, S. et al. How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters? *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, v.7, n.2, p.125-138, 30 jan. 2008.
- SUN, J.-H.; SUN, S.-P.; WANG, G.-L.; QIAO, L.-P. Degradation of azo dye amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process. *Dyes and Pigments*, v.74, p.647-52, 2007.
- SUNDBERG, L. n. et al. HPLC analysis of solvent yellow 124-the marker in diesel oil. *Journal of Forensic Sciences*, v.41, p.300-30, 1996.
- SURI, R. P. S. et al. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Hazardous Organic Contaminants in Water. *Water Environment Research*, v.65, n.5, p.665-73, 1993.
- SURYAVATHI, V. et al. Acute toxicity of textile dye wastewaters (untreated and treated) of Sanganer on male reproductive systems of albino rats and mice. *Reproductive Toxicology*, v.19, n.4, p.547-56, abr. 2005.
- SWAMINATHAN, K.; SANDHYA, S.; CARMALIAN, S. A.; PACHHADE, K.; SUBRAHMANYAM, Y. V. Decolorization and degradation of H-acid and other dyes using ferrous-hydrogen peroxide system. *Chemosphere*, v.50, p.619-25, 2003.
- TAMINI, M.; QOURZAL, S.; BARKA, N.; ASSABBANE, A.; AIT-ICHOU, Y. Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system. *Separation and Purification Technology*, v.61, p.103-8, 2008.
- TANAKA, K.; PADERMPOLE, K.; HISANAGA, T. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. *Water Research*, v.34, p.327-33, 2000.
- TARLEY, C. R. T.; SOTOMAYOR, M. D. P. T.; KUBOTA, L. T. Polímeros biomiméticos em química analítica. Parte 1: Preparo e aplicação de MIP ("Molecularly Imprinted Polymers") em técnicas de extração e separação. *Química Nova*, v.28, p.1076-86, 2005.

- TEEL, A. L.; WARBERG, C. R.; ATKINSON, D. A. Comparison of mineral and soluble iron Fenton catalysts for the treatment of trichloroethylene. *Water Research*, v, 35, p.977-84, 2001.
- TEHRANI-BAGHA, A. R.; MAHMOODI, n.M.; MENGER, F. M. Degradation of a persistent organic dye from colored textile wastewater by ozonation. *Desalination*, v.260, n.1-3, p.34-8, set. 2010.
- TEHRANI-BAGHA, A.; HOLMBERG, K. Solubilization of Hydrophobic Dyes in Surfactant Solutions. *Materials*, v.6, n.2, p.580-608, 2013.
- TEIXEIRA, C. P. DE A. B.; JARDIM, W. DE F. *Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos*. Campinas, 2004. Disponível em: <<http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>>.
- TELES, F. R. R.; FONSECA, L. P. Trends in DNA biosensors. *Talanta*, v.77, n.2, p.606-23, 2008.
- THE STATE LABORATORY. Chemical Markers in Hydrocarbon Oils. *Annual Report 2005*. Disponível em: <<http://www.statelab.ie/PDF/AnnRep2005.pdf>>. Acesso em: jun. 2015.
- THOMAS, O. E.; ADEGOKE, O. A. Toxicity of food colours and additives: A review. *African Journal of Pharmacy and Pharmacology*, v.9, n.36, p.900-14, set. 2015.
- THOMAS, S.; SREEKANTH, R.; SIJUMOM, V. A.; ARAVIND, U. K.; ARAVINDAKUMAR, C. T. Oxidative degradation of acid red 1 in aqueous medium. *Chemical Engineering Journal*, v.244, p.473-82, 2014.
- THYSSEN, J. P. et al. *p*-phenylenediamine sensitization is more prevalent in central and southern European patch test centers than in Scandinavian: Results from a multicenter study. *Contact Dermatitis*, v.60, p.314-9, 2009.
- THYSSEN, J. P.; WHITE, J. M. L. Epidemiological data on consumer allergy to *p*-phenylenediamine. *Contact Dermatitis*, v.59, p.327-43, 2008.
- TIMKOVICH, R. Analysis of regulatory dye in diesel petroleum. *Dyes and Pigments*, v.46, p.69-79, 2000.
- TORRADES, F.; GARCIA-HORTAL, J. A.; GARCIA-MONTANO, J. Mineralization of hetero bi-functional reactive dyes in aqueous solution by Fenton and photo-Fenton reactions. *Environmental Technology*, v.36, p.2035-42, 2015.
- TRINDADE, M. A. G. *Métodos eletroanalíticos e cromatográficos aplicados na análise de corantes usados como marcadores em combustíveis*. Araraquara. 2009. 195 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp).
- \_\_\_\_\_. Determination of azo and anthraquinone dyes in fuels sample using HPLC with electrochemical detection. *Química Nova*, v.33, p.146-50, 2010a.

- \_\_\_\_\_. Development of an HPLC-UV/Vis method for the determination of dyes in a gasoline sample employing different pre-treatments. *Fuel*, v.89, p.2463-7, 2010b.
- \_\_\_\_\_. Sensitive determination of water insoluble dyes for marking of commercial petroleum products using High-Performance Liquid Chromatography with electrochemical detection. *Electroanalysis*, v.22, p.955-62, 2010c.
- TRINDADE, M. A. G.; BILIBIO, U.; ZANONI, M. V. B. Enhancement of voltammetric determination of quinizarine based on the adsorption at surfactant-adsorbed-layer in disposable electrodes. *Fuel*, v.136, p.201-7, 2014.
- TRINDADE, M. A. G.; FERREIRA, V. S.; ZANONI, M. V. B. A square-wave voltammetric method for analysing the colour marker quinizarine in petrol and diesel fuels. *Dyes and Pigments*, v.74, p.566-71, 2007a.
- TRINDADE, M. A. G.; ROMANINI, D. C.; ZANONI, M. V. B. Determination of Sudan II dye in ethanol fuel by chromatographic and electroanalytical methods. *Brazilian Journal of Analytical Chemistry*, v.2, p.368-74, 2012.
- TRINDADE, M. A. G.; STRADIOTTO, N. R.; ZANONI, M. V. B. Dyes markers of fuels: legislation and analytical methods for detection. *Química Nova*, v.34, p.1683-91, 2011.
- TRINDADE, M. A. G.; ZANONI, M. V. B. Square-wave voltammetry applied in the analysis of the dye marker, solvent blue 14, in kerosene and fuel alcohol. *Electroanalysis*, v.19, p.1901-7, 2007b.
- \_\_\_\_\_. Voltammetric sensing of the fuel dye marker Solvent Blue 14 by screen-printed electrodes. *Sensors and Actuators B*, v.138, p.257-63, 2009b.
- TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P. diclofenac abatement using modified solar photo-Fenton process with ammonium iron(III) citrate. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.22, p.1033-9, 2011.
- ULIANA, C. V.; GARBELLINI, G. S.; YAMANAKA H. Spectrophotometric evaluation of the behavior of disperse red 1 dye in aqueous media and its interaction with calf thymus ds-DNA. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.23, p.1469-75, 2012.
- \_\_\_\_\_. Electrochemical investigations on the capacity of flavonoids to protect DNA against damage caused by textile disperse dyes. *Sensors and Actuators B*, v.192, p.188-195, 2014.
- \_\_\_\_\_. Evaluation of the interactions of DNA with the textile dyes disperse orange 1 and disperse red 1 and their electrolysis products using an electrochemical biosensor. *Sensors and Actuators B*, v.178, p.627-35, 2013.

- \_\_\_\_\_. Spectrophotometric evaluation of the behavior of disperse red 1 dye in aqueous media and its interaction with calf thymus ds-DNA. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.23, n.8, p.1469-75, 2012.
- ULIANA, C. V.; RICCARDI, C. S.; TOGNOLLI, J. O.; YAMANAKA, H. Optimization of an amperometric biosensor for the detection of hepatitis C virus using fractional factorial designs. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.19, n.4, p.782-7, 2008.
- ULIANA, C. V.; TOGNOLLI, J. O.; YAMANAKA, H. Application of factorial design experiments to the development of a disposable amperometric DNA biosensor. *Electroanalysis*, v.23, n.11, p.2607-15, 2011.
- UMBUZEIRO, G. A. et al. The contribution of azo dyes to the mutagenic activity of the Cristais River. *Chemosphere*, v.60, p.55-64, 2005.
- UMBUZEIRO, G. A.; FREEMAN, H. S.; WARREN, S. H.; DE OLIVEIRA, D. P.; TERAQ, Y.; WATANABE, T.; CLAXTON, L. D. The contribution of azo dyes to the mutagenic activity of the Cristais River. *Chemosphere*, v.60, n.1, p.55-64, 2005.
- UNIÃO EUROPEIA. Diretiva 2003/3/EC, de 25 de junho de 2003.
- \_\_\_\_\_. Diretiva 76/769/EEC, de 27 de julho de 1976.
- UNITED NATIONS. *Globally harmonized system of classification and labeling of chemicals (ghs)*. 5.ed., United Nations Economic Commission for Europe, 2013.
- UNITED STATES. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *S. Health and Environmental Effects Profile for Phenylenediamines*. EPA/600/x-85/113. Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, Cincinnati, OH. 1985.
- URBANCZYK, H.; AST, J. C.; HIGGINS, M. J.; CARSON, J.; DUNLAP, P. V. Reclassification of *Vibrio fischeri*, *Vibrio logei*, *Vibrio salmonicida* and *Vibrio wodanis* as *Aliivibrio fischeri* gen. nov., comb. nov., *Aliivibrio logei* comb. nov., *Aliivibrio salmonicida* comb. nov. and *Aliivibrio wodanis* comb. nov. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, v.57, n.12, p.2823-9, 2007.
- USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Aerobic and anaerobic treatment of C.I. Disperse Blue 79*. United States Environmental Protection Agency, 1990.
- VACCHI, F. I. *Eco/genotoxicidade do corante comercial CI Disperse Red 1 e seus subprodutos clorados*. Campinas, 2012. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Tecnologia, Universidade Estadual de Campinas (Unicamp).

- VACCHI, F. I. et al. Chlorine disinfection of dye wastewater: Implications for a commercial azo dye mixture. *Science of The Total Environment*, v.442, p.302-9, jan. 2013.
- VAIDYA, V. G.; GODBOLE, n.M. Mutagenicity studies with four food colours using human leukocyte and mouse micronucleus test systems, in: *Proc. Int. Symp. Environ. Agents, Biological Effects*, Osmania Univ., Hyderabad-7, India, 1978.
- VALARMATHI, M.; GOMATHI, A.; MANISANKAR, P. Enhanced sensing of anthraquinone dyes using multiwalled carbon nanotubes modified electrode. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v.93, p.349-63, 2013.
- VALIM, M. F. C. de A. *Avaliação do efeito de corantes orgânicos artificiais na função respiratória mitocondrial*. Campinas, 1989. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade de Campinas (Unicamp).
- VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Review: Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v.72, n.4, p.289-302, ago. 1998.
- VASILJEVIC, M.; PECHEY, R.; MARTEAU, T. M. Making food labels social: The impact of colour of nutritional labels and injunctive norms on perceptions and choice of snack foods. *Appetite*, v.91, n.1, p.56-63, 2015.
- VENKATARAMAN, K. *The chemistry of synthetic dyes*. v.4. New York: Academic Press, 1971.
- VERLI, H.; BARREIRO, E. J. Um paradigma da química medicinal: a flexibilidade dos ligantes e receptores. *Química Nova*, v.28, p.95-102, 2005.
- VERMA, Y. Acute toxicity assessment of textile dyes and textile and dye industrial effluents using *Daphnia magna* bioassay. *Toxicology and industrial health*, v.24, n.7, p.491-500, ago. 2008.
- VERMEEREN, V. et al. DNA sensors with diamond as a promising alternative transducer material. *Sensors*, v.9, n.7, p.5600-36, 2009.
- VIJAYARAGHAVAN, R.; VEDARAMAN, N.; SURIANARAYANAN, M.; MACFARLANE, D. R. Extraction and recovery of azo dyes into an ionic liquid. *Talanta*, v.69, p.1059-62, 2006.
- VINITNANTHARAT, S.; CHARTTHE, W.; PINISAKUL, A. Toxicity of Reactive Red 141 and Basic Red 14 to algae and water fleas. *Water science and technology*, v.58, n.6, p.1193-8, 2008.
- VINODGOPAL, K.; HOTCHANDANI, S.; KAMAT, P.V. Electrochemically assisted photocatalysis: titania particulate film electrodes for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. *Journal of Physical Chemistry*, v.97, n.35, p.9040-4, 1993.

- VINODGOPAL, K.; KAMAT, P. V. Enhanced Rates of Photocatalytic Degradation of an Azo Dye Using  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  Coupled Semiconductor Thin Films. *Environmental Science & Technology*, v.29, n.3, p.841-5, 1995.
- WALLING, C. Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research*, v.8, p.125-31, 1975.
- WALTHALL, W.; STARK, J. The acute and chronic toxicity of two xanthene dyes, fluorescein sodium salt and phloxine B, to *Daphnia pulex*. *Environmental Pollution*, v.104, n.2, p.207-15, 1999.
- WANG, C.; YEDILER, A.; LIENERT, D.; WANG, Z.; KETTRUP, A. Toxicity evaluation of reactive dyestuffs, auxiliaries and selected effluents in textile finishing industry to luminescent bacteria *Vibrio fischeri*. *Chemosphere*, v.46, n.2, p.339-44, 2002.
- WANG, L.-H.; TSAI, S.-J. Simultaneous determination of oxidative hair dye *p*-phenylenediamine and its metabolites in human and rabbit biological fluids. *Analytical Biochemistry*, v.312, p.201-7, 2003.
- WANG, M.; SUN, Q.; GAO, Y.; YANG, X.; ZHAO, J. Determination of Sunset yellow in foods based on a facile electrochemical sensor. *Analytical Methods*, v.6, p.8760-6, 2014.
- WANG, M.; ZHAO, J. Facile synthesis of Au supported on ionic liquid functionalized reduced graphene oxide for simultaneous determination of Sunset yellow and Tartrazine in drinks. *Sensors and Actuators B*, v.216, p.578-85, 2015.
- WANG, P. G.; KRYNITSKY, A. J. Rapid determination of para-phenylenediamine by gas chromatography-mass spectrometry with selected ion monitoring in henna-containing cosmetic products. *Journal of Chromatography B*, v.879, p.1795-801, 2011.
- WANG, Q. et al. Electrochemical studies on the binding of a carcinogenic anthraquinone dye, Purpurin (C.I. 58 205) with DNA. *Dyes and Pigments*, v.84, p.213-7, 2010.
- . Highly selective DNA biosensor based on the long-range electron transfer of indigo carmine through DNA duplex. *Microchimica Acta*, v.179, p.273-81, 2012.
- WANG, Q.; TIAN, S.; LONG, J.; NING, P. Use of Fe(II)Fe(III)-LDHs prepared by co-precipitation method in a heterogeneous-Fenton process for degradation of methylene blue. *Catalysis Today*, v.224, p.41-8, 2014.
- WANG, R. et al. Light-induced amphiphilic surfaces. *Nature*, v.388, p.431-2, 31 jul. 1997.



- WANG, Y.; GAO, Y.; CHEN, L.; ZHANG. Goethite as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of methyl orange. *Catalysis Today*, v.252, p.107-12, 2015b.
- WANG, Y.; PRIAMBODO, R.; ZHANG, H.; HUANG, Y. H. Degradation of the azo dye orange G in a fluidized bed reactor using iron oxide as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *RSC Advances*, v.5, p.45276-83, 2015a.
- WARD, N. I. Assessment of chemical factors in relation to child hyperactivity. *Journal of Nutritional & Environmental Medicine*, v.7, n.4, p.333-42, 1997.
- WATANABE, T.; HIRAYAMA, T.; FUKUI, S. Mutagenicity of commercial hair dyes and detection of 2,7- diaminophenazine. *Mutation Research*, v.244, p.303-8, 1990.
- WEBER, E. J.; STICKNEY, V. C. Hydrolysis kinetics of Reactive Blue 19-Vinyl Sulfone. *Water Research*, v.27, n.1, p.63-7, jan. 1993.
- WEI, S. T.; OU, L. C.; LUO, M. R.; HUTCHINGS, J. B. Optimization of food expectations using product colour and appearance. *Food Quality and Preference*, v.23, 1, p.49-62, 2012.
- WINTGENS, T. et al. Emerging contaminants and treatment options in water recycling for indirect potable use. *Water Science & Technology*, v.57, n.1, p.99-107, jan. 2008.
- WONG, C. K.; LIU, X. J.; LEE, A. O. K.; WONG, P. K. Effect of azo dyes on survivorship, oxygen consumption rate, and filtration rate of the freshwater cladoceran *Moina macrocopa*. *Human and Ecological Risk Assessment*, v.12, n.2, p.289-300, 2007.
- WU, L. P.; LI, Y. F.; HUANG, C. Z.; ZHANG, Q. Visual detection of Sudan dyes based on the plasmon resonance light scattering signals of silver nanoparticles. *Analytical Chemistry*, v.78, p.5570-7, 2006.
- XIAO, F.; ZHANG, N.; GU, H.; QIAN, M.; BAI, J.; ZHANG, W.; JIN, L. A monoclonal antibody-based immunosensor for detection of Sudan I using electrochemical impedance spectroscopy. *Talanta*, v.84, p.204-11, 2011.
- XU, H. et al. Sudan azo dyes and Para Red degradation by prevalent bacteria of the human gastrointestinal tract. *Anaerobe*, v.16, n.2, p.114-9, 2010.
- XU, X-R.; LI, H-B.; WANG, W-H.; GU, J-D. Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton process. *Chemosphere*, v.57, p.595-600, 2004.
- XU, X. Y.; TIAN, X. G.; CAI, L. G.; XU, Z. L.; LEI, H. T.; WANG, H.; SUN Y.M. Molecularly imprinted polymer based surface plasmon resonance sensors for detection of Sudan dyes. *Analytical Methods*, v.6, p.3751-7, 2014.

- XU, Y.; GAO, H.; LI, M.; GUO, Z.; CHEN, H.; JIN, Z.; YU, B. Electronic transport in monolayer graphene with extreme physical deformation: ab initio density functional calculation. *Nanotechnology*, v.22, p.1-4, 2011.
- YAMJALA, K.; NAINAR, M. S.; RAMISETTI, N. R. Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry – A review. *Food Chemistry*, v.192, p.813-24, 2016.
- YAN, H.; QIAO, J.; PEI, Y.; LONG, T.; DING, W.; XIE K. Molecularly imprinted solid-phase extraction coupled to liquid chromatography for determination of Sudan dyes in preserved beancurds. *Food Chemistry*, v.132, p.649-54, 2012.
- YAN, S.-T. et al. Analysis of the mechanism of sludge ozonation by a combination of biological and chemical approaches. *Water research*, v.43, n.1, p.195-203, jan. 2009.
- YANG, J.; ROCHA, C. G.; WANG, S.; FERREIRA, A. A. P.; YAMANAKA, H. A label free-impedimetric immunosensor for direct determination of the textile dye Disperse Orange I. *Talanta*, v.142, p.183-9, 2015.
- YANG, X. Q.; ZHAO, X. X.; LIU, C. Y.; ZHENG, Y.; QIAN, S. J. Decolorization of azo, triphenylmethane and anthraquinone dyes by a newly isolated *Trametes* sp. SQ01 and its laccase. *Process Biochemistry*, v.44, p.1185-9, 2009.
- YANG, X.; CHEN, W.; HUANG, J.; ZHOU, Y.; ZHU, Y.; LI, C. Rapid degradation of methylene blue in a novel heterogeneous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@rGO@TiO<sub>2</sub>-catalyzed photo-Fenton system. *Scientific Reports*, v.5, p.1-10, 2015.
- YANG, Y. Q.; WYATT, D. T.; BAHORSKY, M. Decolorization of dyes using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photochemical oxidation. *Textile Chemist and Colorist*, v.30, n.4, p.27-35, 1998.
- YAZAR, K.; BOMAN, A.; LIDÉN, C. p-Phenylenediamine and other hair dye sensitizers in Spain. *Contact Dermatitis*, v.66, p.27-32, 2011.
- YE, X.; DU, Y.; LU, D.; WANG, C. Fabrication of β-cyclodextrin-coated poly (diallyldimethylammonium chloride)-functionalized graphene composite film modified glassy carbon-rotating disk electrode and its application for simultaneous electrochemical determination colorants of sunset yellow and tartrazine. *Analytica Chimica Acta*, v.779, p.22-34, 2013.
- YINON, J.; BETOWSKI, L. D.; VOYKSNER, R. D. LC-MS Techniques for the Analysis of Dyes. In: BARCELO, D. (Ed.). *Applications of LC-MS in Environmental Chemistry*. [s.l.]: Elsevier, 1996. p.187-218.
- YU, C. et al. Comparison of dual solvent-stir bars microextraction and U-shaped hollow fiber-liquid phase microextraction for the analysis of Sudan dyes in food samples by high-performance liquid chromatography-ultraviolet/mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v.1188, n.2, p.124-31, 2008.

- YU, L.; SHI, M.; YUE, X.; QU, L. A novel and sensitive hexadecyltrimethyl ammonium bromide functionalized graphene supported platinum nanoparticles composite modified glassy carbon electrode for determination of sunset yellow in soft drinks. *Sensors and Actuators B*, v.209, p.1-8, 2015.
- YU, T. H.; DAFRE, A. L.; DE ARAGÃO UMBUZEIRO, G.; FRANCISCON, E. CYP-dependent induction of glutathione S-transferase in *Daphnia similis* exposed to a disperse azo dye. *Ecotoxicology*, v.24, n.1, p.232-7, 2015.
- YU, H, MOSLEY-FOREMAN, WANG, S. Phototoxicity of Phenylenediamine hair dyes chemicals in Salmonella typhimurium TA102 and human skin keratinocytes. *Food and Chemical toxicology*, v. 46, n.12, p.3780-4, 2008.
- YUN, M.; CHOE, J. E.; YOU, J. M.; AHMED, M. S.; LEE, K.; USTUNDAG, Z.; JEON, S. High catalytic activity of electrochemically reduced graphene composite toward electrochemical sensing of Orange II. *Food Chemistry*, v.169, p.114-9, 2015.
- ZAINAL, Z. et al. Electrochemical-assisted photodegradation of mixed dye and textile effluents using TiO<sub>2</sub> thin films. *Journal of Hazardous Materials*, v.146, n.1-2, p.73-80, 19 jul. 2007.
- ZANONI, M. V. B.; SENE, J. J.; ANDERSON, M. A. Photoelectrocatalytic degradation of Remazol Brilliant Orange 3R on titanium dioxide thin-film electrodes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.157, n.1, p.55-63, abr. 2003.
- ZANONI, T. B. et al. Basic red 51, a permitted semi-permanent hair dye, is cytotoxic to human skin cells: studies in monolayer and 3D skin model using human keratinocytes (HaCaT). *Toxicology Letters*. v.227, p.139-49, 2014.
- ZANONI, T. B.; LIZIER, T. M.; ASSIS, M. D.; ZANONI, M. V. B; de OLIVEIRA, D.P. CYP-450 isoenzymes catalyze the generation of hazardous aromatic amines after reaction with the azo dye Sudan III. *Food and Chemical Toxicology*, Amsterdam, v.57, p.217-26. 2013.
- ZANONI, T. B.; TIAGO, M.; FAIÃO-FLORES, F.; BARROS, S. B. M.; BAST, A.; HAGEMAN, G.; OLIVEIRA, D. P.; MARIA-ENGLER, S. M. Basic Red 51, a permitted semi-permanent hair dye, is cytotoxic to human skin cells: Studies in monolayer and 3D skin model using human keratinocytes (HaCaT). *Toxicology Letters*, v.227, p.139-49, 2014.
- ZBAIDA, S. The mechanism of microsomal azo reduction: predictions based on electronic aspects of structure-activity relationships. *Drug Metabolism Reviews*, v.27, n.3, p.497-516, 1995.

- ZEPP, R. G.; FAUST, B. C.; HOIGNE, J. Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction. *Environmental Science and Technology*, v.26, p.313-9, 1992.
- ZHAN, J.; FANG, G.; YAN, Z.; PAN, M. Preparation of a semicovalent, molecularly surface imprinted polymer for the rapid determination of trace acid orange II in food and environmental samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v.405, p.6353-63, 2013.
- ZHANG, B.; DU, D.; MENG, M.; EREMIN, S. A.; RYBAKO, V. B.; ZHAO J.; YIN, Y.; XI, R. Determination of amaranth in beverage by indirect competitive enzyme-linked immunosorbent assay (elisa) based on anti-amaranth monoclonal antibody. *Food Analytical Methods*, v.7, p.1498-505, 2014.
- ZHANG, H.; CHEN, G.; BAHNEMANN, D. W. Photoelectrocatalytic materials for environmental applications. *Journal of Materials Chemistry*, v.19, n.29, p.5089-121, 2009.
- ZHANG, K.; LUO, P.; WU, J.; WANG, W.; YE, B. Highly sensitive determination of Sunset Yellow in drink using a poly (L-cysteine) modified glassy carbon electrode. *Analytical Methods*, v.5, p.5044-5050, 2013.
- ZHANG, L. H. Y.; LIU, X.; LIU, K. W. B. Highly-sensitive and rapid detection of ponceau 4R and tartrazine in drinks using alumina microfibers-based electrochemical sensor. *Food Chemistry*, v.166, p.352-7, 2015.
- ZHANG, S.; ZHENG, J.; CHEN, Z. Combination of ozonation and biological aerated filter (BAF) for bio-treated coking wastewater. *Separation and Purification Technology*, v.132, p.610-5, ago. 2014.
- ZHANG, Y. et al. Photoelectrocatalytic degradation of recalcitrant organic pollutants using TiO<sub>2</sub> film electrodes: an overview. *Chemosphere*, v.88, n.2, p.145-54, jun. 2012.
- ZHANG, Y.; GAN, T.; WAN, C.; WU, K. Morphology-controlled electrochemical sensing amaranth at nanomola levels using alumina. *Analytica Chimica Acta*, v.764, p.53-8, 2013.
- ZHAO, C.; ZHAO, T.; LIU, X.; ZHANG, H. A novel molecularly imprinted polymer for simultaneous extraction and determination of Sudan dyes by on-line solid phase extraction and high performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, v.1217, p.6995-7002, 2010.
- ZHAO, L.; ZHAO, F.; ZENG, B. ZHAO, L. Preparation and application of sunset yellow imprinted ionic liquid polymer – ionic liquid functionalized graphene composite film coated glassy carbon electrodes. *Electrochimica Acta*, v.115, p.247-54, 2014.

- ZHAO, P.; HAO, J. 2,6-Diaminopyridine-imprinted polymer and its potency to hair-dye assay using graphene/ionic liquid electrochemical sensor. *Biosensors and Bioelectronics*, v.64, p.277-84, 2015.
- ZHAO, X.; HARDIN, I. R. HPLC and spectrophotometric analysis of biodegradation of azo dyes by *Pleurotus ostreatus*. *Dyes and Pigments*, v.73, n.3, p.322-25, jan. 2007.
- ZHENG, T. et al. Use of hair colouring products and breast cancer risk: a case-control study in Connecticut. *European Journal of Cancer*, v.38, p.1647-52, 2002.
- ZHONG, Y.; LIANG, X.; HE, Z.; TAN, W.; ZHU, J.; YUAN, P.; ZHU, R.; HE, H. The constraints of transition metal substitutions (Ti, Cr, Mn, Co and Ni) in magnetite on its catalytic activity in heterogeneous Fenton and UV/Fenton reaction: from the perspective of hydroxyl radical generation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.150/151, p.612-8, 2014.
- ZHU, N.; GU, L.; YUAN, H.; LOU, Z.; WANG, L.; ZHANG, X. Degradation pathway of the naphthalene azo dye intermediate 1-diazo-2-naphthol-4-sulfonic acid using Fenton's reagent. *Water Research*, v.46, p.3859-67, 2012.
- ZHU, Y. et al. A screening method of oil-soluble synthetic dyes in chilli products based on multi-wavelength chromatographic fingerprints comparison. *Food Chemistry*, v.192, p.441-51, 2016.
- ZIJNO, A. et al. An assessment of the *in vivo* clastogenicity of erythrosine. *Food and Chemical Toxicology*, v.32, n.2, p.159-63, fev. 1994.
- ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por  $TiO_2$ . *Química Nova*, v.21, n.3, p.319-25, jun. 1998.
- ZOCOLO, G. J. et al. Using SPE-LC-ESI-MS/MS Analysis to assess disperse dyes in environmental water samples. *Journal of Chromatographic Science*, v.53, n.8, p.1257-64, set. 2015.
- ZOLLINGER, H. *Color chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*. 2.ed. New York: V.C.H, 1991.
- . *Color chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*. 3.ed. Switzerland: V.C.H. Publishers, 2003.

## SOBRE OS AUTORES

ALINE THEODORO TOCI. Centro de Ciências da Natureza, Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza, Universidade Federal da Integração Latino Americana (Unila), Foz do Iguaçu (PR).

AMANDA DOS SANTOS. Faculdade de Tecnologia, Universidade Estadual de Campinas, *campus* I, Limeira (SP).

BIANCA FERREIRA DA SILVA. Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp), *campus* de Araraquara (SP).

CAMILA ALESSANDRA MINI. Departamento de Análises Clínicas, Toxicológicas e Bromatológicas, Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo (USP), Ribeirão Preto (SP).

CARINA CRISTINA DE JESUS AZEVEDO. Faculdade de Tecnologia, Universidade Estadual de Campinas, *campus* I, Limeira (SP).

CAROLINA GOMES DA ROCHA. Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp), *campus* de Araraquara (SP).

CAROLINA VENTURINI ULIANA. Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp), *campus* de Araraquara (SP).

CIBELE APARECIDA CESILA. Departamento de Análises Clínicas, Toxicológicas e Bromatológicas, Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo (USP), Ribeirão Preto (SP).

- DAISY MARIA FÁVERO SALVADORI. Departamento de Patologia, Faculdade de Medicina, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp), *campus* de Botucatu (SP).
- DANIELLE PALMA DE OLIVEIRA. Departamento de Análises Clínicas, Toxicológicas e Bromatológicas, Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo (USP), Ribeirão Preto (SP).
- ELISANGELA FRANCISCON. Faculdade de Tecnologia, Universidade Estadual de Campinas, *campus* I, Limeira (SP).
- FABIANA MARIA MONTEIRO PASCHOAL. Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia de Itacoatiara, Universidade Federal do Amazonas, Manaus (AM).
- FÁBIO HENRIQUE FERNANDES. Departamento de Patologia, Faculdade de Medicina, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp), *campus* de Botucatu (SP).
- FELIPE FANTINATO HUDARI. Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp), *campus* de Araraquara (SP).
- FLÁVIA RENATA ABE. Departamento de Análises Clínicas, Toxicológicas e Bromatológicas, Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo (USP), Ribeirão Preto (SP).
- FRANCINE INFORÇATO VACCHI. Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo (SP) e Faculdade de Tecnologia, Universidade Estadual de Campinas, *campus* I, Limeira (SP).
- GABRIELA MEIRELES. Departamento de Análises Clínicas, Toxicológicas e Bromatológicas, Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo (USP), Ribeirão Preto (SP).
- GISELA DE ARAGÃO UMBUZEIRO. Faculdade de Tecnologia, Universidade Estadual de Campinas, *campus* I, Limeira (SP).
- GLAUCIA TINOCO CORREA. Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp), *campus* de Araraquara (SP).
- GUILHERME GARCIA BESSEGATO. Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp), *campus* de Araraquara (SP).
- HIDEKO YAMANAKA. Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp), *campus* de Araraquara (SP).

- JOÃO ANGELO DE LIMA PERINI. Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp), *campus* de Araraquara (SP).
- JOÃO CARLOS SOUZA. Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp), *campus* de Araraquara (SP).
- JULIANA FERREIRA DE BRITO. Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp), *campus* de Araraquara (SP).
- JULIANO CARVALHO CARDOSO. Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp), *campus* de Araraquara (SP).
- MAGNO APARECIDO GONÇALVES TRINDADE. Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados (MS).
- MARCOS VINÍCIUS FOGUEL. Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp), *campus* de Araraquara (SP).
- MARIA DEL PILAR TABOADA SOTOMAYOR. Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp), *campus* de Araraquara (SP).
- MARIA VALNICE BOLDRIN ZANONI. Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp), *campus* de Araraquara (SP).
- MARIANA COLETTY ARTAL. Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo (SP) e Faculdade de Tecnologia, Universidade Estadual de Campinas, *campus* I, Limeira (SP).
- MARIELE MUCIO PEDROSO. Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp), *campus* de Araraquara (SP).
- MARINA COMIN. Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados (MS).
- NELSON RAMOS STRADIOTTO. Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp), *campus* de Araraquara (SP).
- OTÁVIO PELEGRINO ROCHA. Departamento de Análises Clínicas, Toxicológicas e Bromatológicas, Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo (USP), Ribeirão Preto (SP).



PATRICIA ALVES CARNEIRO. Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal Fluminense (UFF), Volta Redonda (RJ).

RAQUEL F. PUPO NOGUEIRA. Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp), *campus* de Araraquara (SP).

THALITA BOLDRIN ZANONI. Departamento de Análises Clínicas, Toxicológicas e Bromatológicas, Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo (USP), Ribeirão Preto (SP).

SOBRE O LIVRO

*Formato:* 14 x 21 cm

*Mancha:* 23,7 x 42,5 paicas

*Tipologia:* Horley Old Style 10,5/14

*Papel:* Offset 75 g/m<sup>2</sup> (miolo)

Cartão Supremo 250 g/m<sup>2</sup> (capa)

*1ª edição:* 2016

EQUIPE DE REALIZAÇÃO

*Coordenação Geral*

Marcos Keith Takahashi

Corantes são moléculas orgânicas, naturais ou sintéticas, largamente empregados em diversas indústrias, como a têxtil, alimentícia, farmacêutica, de couros, de cosméticos, de combustíveis, entre outras.

A baixa fixação dos corantes em fibras têxteis, couros e cabelos tem sido responsável pela contaminação de efluentes, águas superficiais e águas de beber, gerando problemas ambientais e à saúde pública, pois alguns corantes são genotóxicos, mesmo em baixas concentrações.

Nesse livro, apresenta-se uma abordagem multidisciplinar sobre os corantes, a partir de diversas abordagens – características e critérios de classificação, avaliações genotóxicas e ecotóxicas mais recentes, modernos métodos de quantificação e de tratamento de efluentes –, buscando aumentar a conscientização do público sobre o uso e o descarte de corantes.