



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
FACULDADE DE QUÍMICA**

THAÍSA SERRA DA COSTA

**REMOÇÃO DOS CORANTES ALIMENTÍCIOS VERMELHO 40 E AMARELO
TARTRAZINA UTILIZANDO O PÓ DA FOLHA DE CASTANHOLA**

Belém
2021

THAÍSA SERRA DA COSTA

**REMOÇÃO DOS CORANTES ALIMENTÍCIOS VERMELHO 40 E AMARELO
TARTRAZINA UTILIZANDO O PÓ DA FOLHA DE CASTANHOLA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Bacharelado em Química Industrial do Instituto de Ciências Exatas e Naturais da Universidade Federal do Pará, como requisito da obtenção do grau de bacharel em Química Industrial.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Marta Helena Tavares Pinheiro.

BELÉM
2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a)
autor(a)

C837r Costa, Thaísa Serra da.
Remoção dos Corantes Alimentícios Vermelho 40 e
Amarelo Tartrazina Utilizando o Pó da Folha de Castanhola /
Thaísa Serra da Costa. — 2021.
41 f. : il.

Orientador(a): Prof^a. Dra. Marta Helena Tavares Pinheiro
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) -
Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências Exatas e
Naturais, Faculdade de Química, Belém, 2021.

1. Biossorvente. 2. Folha de castanhola. 3. Corantes
alimentícios. 4. Efluentes industriais. I. Título.

CDD 540

THAÍSA SERRA DA COSTA

**REMOÇÃO DOS CORANTES ALIMENTÍCIOS VERMELHO 40 E AMARELO
TARTRAZINA UTILIZANDO O PÓ DA FOLHA DE CASTANHOLA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Bacharelado em Química Industrial do Instituto de Ciências Exatas e Naturais da Universidade Federal do Pará, como requisito da obtenção do grau de bacharel em Química Industrial.

Aprovada em: 05/ 10/ 2021

Conceito: Excelente

Banca Examinadora

Profª Drª Marta Helena Tavares Pinheiro
Faculdade de Química/ICEN/UFPA - Orientadora

Profª Drª Ana Rosa Carriço de Lima Montenegro Duarte
Faculdade de Química/ICEN/UFPA - Membro

Profª Drª Kelly das Graças Fernandes Dantas
Faculdade de Química/ICEN/UFPA - Membro

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida, por me sustentar durante essa jornada acadêmica, pelos livramentos e oportunidades. Tudo para Honra e Glória Dele.

Aos meus pais, Valdiney e Eloísa, pelas orações, paciência, amor e compreensão. Obrigada por estarem comigo nas fases difíceis, nas conquistas e por sempre me incentivarem a alcançar meus objetivos.

Aos meus familiares, em especial minha irmã Thaiane e minha avó Eunice Ribeiro que acompanharam de perto meus esforços e lágrimas derramadas. Agradeço também às minhas avós Evangelina e Maria, por sempre torcerem pela minha conquista.

À estimada professora e orientadora Dra. Marta Pinheiro, por todo conhecimento proporcionado, pela parceria e por toda ajuda nos últimos 3 anos, sem a qual não teria conseguido trilhar o caminho da pesquisa com tanto entusiasmo.

Aos Sobreviventes, por todos os momentos de companheirismo, risadas, lanches e churrasco em plena segunda-feira, em especial aos meus grandes amigos Marcos Oliveira e Cleison Oliveira, os quais foram meus maiores incentivadores e por tornarem essa caminhada mais divertida e suportável.

À minha amiga Liduina Castro, que desde 2010 tem me incentivado nos meus estudos e foi a primeira a saber da minha escolha para cursar química. Obrigada por vibrar comigo em cada conquista.

Aos meus amigos da igreja Tabernáculo de Adoração, pelos momentos de descontração e fortalecimento na Fé, em especial ao meu pastor Eliézer Ribeiro, por estar tão presente na minha vida e ser meu maior exemplo de determinação. Os “estágios” nas Missões foram de grande importância para meu equilíbrio espiritual.

Aos meus colegas do GEAAP, principalmente à prof.^a Kelly Dantas, pelo acolhimento, auxílio, incentivo e conhecimento que me foram passados nesses anos.

Por fim, à todos aqueles que de maneira direta ou indireta contribuíram nessa caminhada. Deus abençoe a todos.

Muito Obrigada!

“Quanto mais a Química me permite conhecer a complexidade dos minúsculos corpos, mais eu aprendo a admirar a imensidão de Deus”.

(Guilherme Figueiredo)

RESUMO

O descarte incorreto de corantes é um problema sério, visto que é um dos principais causadores da poluição de efluentes industriais. Logo, a adsorção surge como uma alternativa viável para tratar tais efluentes. No presente estudo investigou-se o resíduo das folhas de castanhola (FC) como bioissorvente alternativo na remoção dos corantes alimentícios Vermelho 40 (V40) e Amarelo Tartrazina (AT) em soluções aquosas. O bioissorvente foi caracterizado por espectroscopia por infravermelho (FT-IR), microscopia eletrônica por varredura (MEV) e ponto de carga zero (pH_{pcz}). A influência do pH, tempo de contato, temperatura e concentração foram avaliados em sistema de bateladas. O bioissorvente apresentou máxima adsorção em pH 1,0 e tempo de equilíbrio de 360 minutos para ambos os corantes. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem e o modelo isotérmico de Langmuir foram os que melhor se adequaram na avaliação da adsorção dos corantes. A capacidade máxima de adsorção determinada da FC foi $7,37 \text{ mg g}^{-1}$ e $6,38 \text{ mg g}^{-1}$ para os corantes V40 e AT, respectivamente. A análise do estudo termodinâmico ΔG° , ΔH° e ΔS° , mostrou que o processo de adsorção para os corantes analisados sobre a FC foi favorável e espontâneo, sugerindo que ocorre fissorção juntamente com quimissorção.

Palavras-chave: Bioissorvente. Folha de Castanhola. Corantes Alimentícios. Efluentes Industriais.

ABSTRACT

Incorrect disposal of dyes is a serious problem, as it is one of the main causes of industrial effluent pollution. Therefore, adsorption emerges as a viable alternative to treat such effluents. In the present study, the residue of the Castanet Leaf (CL) as an alternative biosorbent in the removal of food dyes Vermelho 40 (V40) and Amarelo Tartrazine (TA) in aqueous solutions was investigated. The biosorbent was characterized by infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SCAN) and zero load point (pH_{pcz}). The influence of pH, contact time, temperature and concentration were evaluated in batch system. The biosorbent showed maximum adsorption at pH 1,0 and equilibrium time of 360 minutes for both dyes. The kinetic model of pseudo-second order and the langmuir isothermal model were the ones that best fit the evaluation of adsorption of dyes. The maximum adsorption capacity determined for HR was 7,37 mg g⁻¹ and 6,38 mg g⁻¹ for dyes V40 and TA, respectively. The analysis of the thermodynamic study ΔG^0 , ΔH^0 and ΔS^0 , showed that the adsorption process for the dyes analyzed on CL was favorable and spontaneous, suggesting that phissortion occurs together with chemortion.

KeyWords: Biosorbent. Castanet Leaf. Food Coloring. Industrial Effluents.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 — Estrutura molecular do corante vermelho 40	15
Figura 2 — Estrutura molecular do corante Amarelo Tartrazina	16
Figura 3 — Fluxograma do processo de adsorção dos corantes V40 e AT no pó da FC.....	27
Figura 4 — Espectro FT-IR do biossorvente pó da folha de castanhola in natura e após adsorção dos corantes FC _{V40} e FC _{AT}	28
Figura 5 — Micrografia do pó da folha de castanhola: (A) FC; (B) FC _{V40} e (C) FC _{AT}	29
Figura 6 — pH _{pcz} para o pó da folha de castanhola	30
Figura 7 — Influência do pH na remoção dos corante V40 e AT no pó da folha de castanhola.....	31
Figura 8 — Influência da massa do adsorvente na adsorção dos corantes V40 e AT	31
Figura 9 — Influência do tempo para os corantes V40 e AT no pó da folha de castanhola.....	32

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	10
2 OBJETIVOS.....	12
2.1 Objetivo Geral.....	12
2.2 Objetivos Específicos.....	12
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
3.1 Corantes e a Indústria Alimentícia.....	13
3.2 Contaminação de efluentes por corantes sintéticos.....	14
3.3 Vermelho 40.....	15
3.4 Amarelo Tartrazina.....	16
3.5 Adsorção.....	17
3.5.1 Biossorção.....	18
3.5.1.1 Folha de Castanhola.....	18
3.6 Cinética de adsorção.....	19
3.6.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem.....	19
3.6.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem.....	20
3.7 Estudo de equilíbrio e isothermas de adsorção.....	20
3.7.1 Modelo de Langmuir.....	21
3.7.2 Modelo de Freundlich.....	21
3.8 Estudo termodinâmico.....	22
4 METODOLOGIA.....	23
4.1 Preparo das Soluções.....	23
4.2 Instrumentos e Acessórios.....	23
4.3 Preparação e Caracterização do Biossorvente.....	23
4.4 Otimização dos ensaios adsorptivos em batelada.....	24
4.4.1 Influência do pH.....	24
4.4.2 Otimização da massa.....	25
4.4.3 Influência do tempo e cinética de adsorção.....	25

4.4.4 Isotermas de adsorção.....	26
4.4.5 Influência da Temperatura.....	26
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
5.1 Caracterização do bioissorvente.....	28
5.2 Otimização dos ensaios adsortivos em batelada.....	30
5.2.1 Influência do pH.....	30
5.2.3 Influência da massa do adsorvente.....	31
5.2.4 Influência do Tempo e Estudo Cinético.....	32
5.2.5 Ensaios de Adsorção.....	33
5.3 Estudo Termodinâmico.....	34
6 CONCLUSÃO.....	35
REFERÊNCIAS.....	36

1 INTRODUÇÃO

Os aditivos alimentares são muito utilizados pelas indústrias alimentícias a fim de aumentar a durabilidade do produto de prateleira, além de torná-lo mais atrativo ao consumidor através da cor, sabor e aroma. Dentre eles, destacam-se os corantes sintéticos que pertencem a uma classe de aditivos sem valor nutritivo e são muito utilizados na coloração dos alimentos e bebidas. Segundo Guilherme Dotto (2012, p. 19) no Brasil, cerca de 50% dos corantes utilizados nas indústrias de alimentos são sintéticos.

Os corantes sintéticos são amplamente empregados em processos de coloração por diversas indústrias, tais como: têxteis, couro, papel, plásticos, farmacêutica, cosmética e alimentícia, e geram grandes volumes de efluentes residuais coloridos, os quais quando lançados em corpos hídricos, sem o devido tratamento adequado antes do seu descarte ocasionam sérios problemas ambientais. Interferindo no processo de fotossíntese dos organismos vivos e, consequentemente provocando um desequilíbrio no ecossistema.

O descarte inadequado de efluentes aquosos contaminados por corantes têxteis e alimentícios tem se tornado uma situação delicada para o meio ambiente, obrigando as indústrias a incorporar e aprimorar seus processos de tratamento de efluentes aquosos. Esses resíduos produzidos na forma líquida necessitam de tratamento prévio antes de serem despejados em águas naturais e/ou no solo.

Para o tratamento de efluentes industriais, é necessário a utilização de processos eficientes para a remoção de impurezas geradas na fabricação de produtos de interesse, como a precipitação química, osmose reversa, evaporação, troca iônica, eletroquímica e fotoquímica entre outros. No entanto, tais processos demandam um alto custo e não são muito acessíveis. (CERQUEIRA, 2006)

Outro método a ser destacado é a adsorção, que requer a adesão de um fluido em uma superfície sólida e que depende principalmente da escolha de um adsorvente apropriado, a exemplo do carvão ativado que é muito usado no tratamento de contaminantes aquosos. Entretanto, apesar de muito eficiente, seu uso é bastante limitado pelo alto custo e baixa acessibilidade. (ÔNAL *et al.*, 2006)

Dentre as tecnologias adsorptivas, a biossorção surge como uma opção atrativa por promover a purificação de soluções aquosas por meio da adsorção com

biomassas, visto que são resíduos de origem orgânica facilmente encontrada e de baixo custo. (SALLEH *et al.*, 2011)

Ressalta-se também que o Brasil é uma grande potência agrícola, gerando uma grande quantidade de resíduos, que geralmente são descartados, e que podem causar um desequilíbrio ambiental. O uso de subprodutos agrícolas e florestais como adsorventes já tem sido empregado em estudos como alternativas aos tratamentos convencionais de efluentes. Na literatura encontram-se exemplos de materiais, como: a casca de arroz, o mesocarpo do coco verde e o pseudocaule da bananeira que foram utilizados como bioadsorventes de corantes. (ROYER *et al.*, 2008; COSTA *et al.*, 2009; ROCHA *et al.*, 2012; SILVA *et al.*, 2010; CORREA *et al.*, 2018)

No processo adsorptivo, o estudo cinético é fundamental para avaliar o processo, pois descreve a velocidade de remoção do soluto, dependendo das características físicas e químicas do adsorvato, adsorvente e do sistema de experimento. O estudo das isothermas e o estudo termodinâmico também são essenciais, pois as isothermas indicam de que maneira o soluto será adsorvido de forma eficiente pelo adsorvente e o estudo termodinâmico auxilia na caracterização do processo de adsorção, indicando a espontaneidade do processo, além de determinar parâmetros como a variação da entalpia e entropia. (FERNANDES, 2005; COELHO, 2014)

Visando ampliar essa área de estudo, foi investigado a folha de castanhola (*Terminalia catappa*, L.) como bioadsorvente, no tratamento de efluentes que contenham os corantes alimentícios aniônicos vermelho 40 e amarelo tartrazina. Ante o exposto, busca-se minimizar dois problemas, com o tratamento de efluentes contaminados e o direcionamento correto de resíduos agrícolas gerados, pois são resíduos amplamente encontrados na região amazônica e economicamente viáveis.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o potencial da folha de castanhola como bioissorvente, na remoção dos corantes alimentícios Vermelho 40 e Amarelo Tartrazina.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar o pó da folha de castanhola;
- Otimizar o processo de bioissorção dos corantes em relação ao pH, tempo, concentração e temperatura;
- Avaliar o processo de bioissorção quanto ao ajuste aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, e aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para o pó da folha de castanhola;
- Determinar os parâmetros termodinâmicos ΔG° , ΔH° e ΔS° para o processo de bioissorção.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corantes e a Indústria Alimentícia

Os aditivos alimentares são substâncias químicas que constituem os alimentos industrializados, como por exemplo, os corantes, que são definidos como toda substância que confere, intensifica e restaura a cor de um alimento. A legislação permite o uso de três categorias de corantes: naturais, caramelo e artificiais ou sintéticos (BRASIL, 1965).

Os corantes sintéticos pertencem a uma classe de aditivos sem valor nutritivo que são muito empregados em alimentos e bebidas para conferir cor e sabor, sendo usados quase que exclusivamente apenas para estes dois objetivos. Eles foram descobertos nos séculos XVIII e XIX, e bastante destacados pelo fato de influenciarem na coloração, consequentemente na aceitação dos produtos pelos consumidores. Apresentam maior uniformidade, estabilidade e poder tintorial em relação aos corantes naturais. Os corantes sintéticos são subdivididos em corantes azo, corantes trifenilmetanos e corantes indigóides (YABIKU, 1992).

Com o aumento demasiado da utilização de tais aditivos, os países começaram a elaborar legislações, inclusive o Brasil, para controlar o uso e estabelecer especificações e critérios para a sua utilização. Yabiku (1992, p. 29) sugere que o uso de corantes sintéticos é preferível e seguro se usados dentro das normas da legislação. No Brasil, com o passar dos anos as indústrias alimentícias têm aumentado a quantidade de corantes permitidos para a utilização, esse fato se explica pela necessidade de harmonização de acordo com o regulamento do MERCOSUL, cujo objetivo é facilitar a comercialização de produtos entre os países membros, mas a saúde humana acaba não sendo priorizada. (MOTA, 2016)

Os corantes do grupo Azo ($-N=N-$) possuem mais de 50% de utilização pelas indústrias alimentícias no mundo todo. São amplamente utilizados na pigmentação de bebidas, doces, gelatinas, sorvetes e entre outros. Neste grupo, encontram-se os seguintes corantes: Tartrazina, Amarelo Crespúsculo, Vermelho 40, Bordeaux S ou Amaranto, Ponceau 4R, Eritrosina, Indigotina, Azul Brilhante, Azorrubina, Azul Patente V, Verde Sólido, Negro Brilhante BN, Marrom HT e Amarelo de Quinoleína.

No entanto, são os que mais oferecem preocupação devido aos efeitos tóxicos à saúde, pois quando ingeridos, ocorre quebra das ligações azo, com isso as

substâncias são reduzidas a aminas aromáticas, as quais são consideradas carcinogênicas. (YAMJALA *et al.*, 2015)

A cor é um parâmetro fundamental utilizado pelas indústrias para a aceitação do produto pelos consumidores, uma vez que a visão é o atributo sensorial que permite o consumidor avaliar a qualidade do alimento. Portanto, é indiscutível a utilização para melhorar e preservar a qualidade sensorial dos produtos. Mas, há uma necessidade de revisão da regulamentação, haja vista que muitas substâncias usadas no processamento de alimentos são tóxicas quando usadas em altas doses ou em determinados períodos de exposição, principalmente para evitar que as indústrias utilizem quantidades de aditivos acima do permitido pela legislação, assegurando os limites máximos e seguros para o consumo humano. (YAMJALA *et al.*, 2015)

3.2 Contaminação de efluentes por corantes sintéticos

Com o crescimento das atividades industriais, os problemas ambientais começaram a ser agravados, principalmente com o aumento de despejo de toneladas de resíduos em rios, córregos e mares. (TIBURTIUS *et al.*, 2004)

Efluentes provenientes de indústrias que trabalham com corantes, como a de alimento, são considerados principais fontes de poluição do meio aquático devido a sua alta capacidade de coloração e também pela alta concentração de matéria orgânica, visto que os corantes alimentícios possuem baixa taxa de fixação ao longo do processo e são descartados. Estudos indicam que cerca de 12% dos corantes sintéticos se perdem durante as operações de pigmentação e fabricação, e 20% dos corantes perdidos podem ser encontrados nas estações de tratamento de efluentes. Os descartes industriais apresentam forte caráter ácido ou básico, além de altas concentrações de sólido orgânico e carga orgânica. (TOLEDO, 1984; VALIN, 1989; ESSAWY *et al.*, 2008; KUNZ, *et al.*, 2002)

Ressalta-se que a remoção dos corantes presentes nos efluentes não ocorre facilmente, devido à presença de moléculas recalcitrantes, ou seja, resistentes à digestão aeróbia e também são bastante estáveis a agentes oxidantes. Segundo Gisela de Aragão, mesmo em pequenas concentrações, os corantes utilizados pela indústria de alimentos, entre outras, já são capazes de ocasionar efeitos adversos, como atraso na regeneração de organismos aquáticos e/ou até mesmo a morte. Gisela conclui que a melhor forma de enfrentar o problema da contaminação da água

por corantes é agir diretamente no processo de tratamento de efluentes industriais, não somente através da filtração como também da posterior cloração, – apesar de que a cor pode desaparecer parcialmente da água, porém tal fenômeno não é suficiente para remover o contaminante (SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010; UMBUZEIRO, 2012).

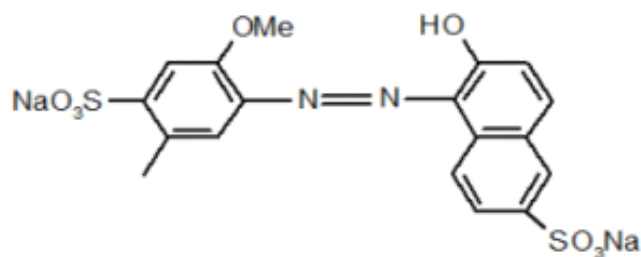
O tratamento de efluentes industriais contendo corantes é de fundamental importância, porquanto a emissão destes efluentes em rios e lagos, sem o tratamento adequado, pode ser tóxico e cancerígeno, não somente para a biota aquática, como também aos seres humanos que entrarem em contato com esse meio.

3.3 Vermelho 40

O corante vermelho 40 é fortemente aplicado na coloração de bebidas, balas, geleias entre outros. Apresenta boa estabilidade à luz, calor e ácido, além de ser o corante vermelho mais estável e resistente para bebidas na presença do ácido ascórbico – substância responsável por desestabilizar determinadas substâncias existentes nos alimentos. Estudos metabólicos mostraram que o corante vermelho 40 é pouco absorvido pelo organismo e em estudos de mutagenicidade não apresentou potencial carcinogênico, tendo, desta forma, seu uso liberado para alimentos em países como o Brasil, Canadá e Estados Unidos. (TSUDA *et al.*, 2001)

Este aditivo possui nomeação IUPAC sal dissódio de 6-hidróxi-5-[(2-metóxi-5-metil-4-sulfofenil) 29 azo]-2-napftaleno sulfonato, com estrutura química descrita na Figura 1. Em sua estrutura encontram-se dois grupos sulfonados, que o torna bastante solúvel em água, sendo pouco absorvido no gastrointestinal. (TSUDA *et al.*, 2001).

Figura 1. Estrutura molecular do corante vermelho 40



Fonte: GOMES, 2012.

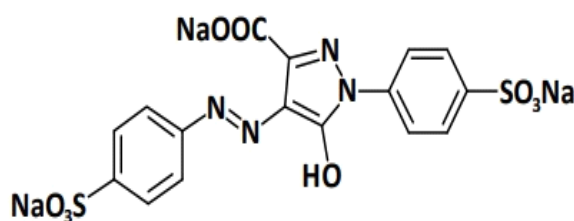
O corante vermelho é considerado aniônico devido à presença dos grupos sulfônicos, que possuem cargas negativas líquidas. Esses grupos também são considerados corantes básicos devido à presença do grupo amino.

Quanto à sua toxicidade, encontram-se na literatura vários pesquisadores que a discutem, realizando diversos estudos como a análise *in vitro*. Bastaki *et al.* (2017 p. 311), ao avaliar genotoxicidade do corante por meio da análise *in vitro*, não encontrou efeitos negativos, enquanto que Tsuda *et al.* (2001, p. 94) verificaram que o corante afeta o epitélio do cólon do DNA de camundongos, que estiveram em contato com o corante. No entanto, pesquisadores concluíram que essa análise não é a mais adequada para verificar a toxicidade do corante, visto que a ativação do composto azo é bastante complexa. Outra análise utilizada é *in vivo*, que é bastante vantajosa por verificar absorção e o metabolismo de excreção, sendo considerada mais apropriada para este tipo de análise.

3.4 Amarelo Tartrazina

De coloração amarela, este corante pertence ao grupo azo de corantes e é obtido a partir da tinta do alcatrão de carvão. Além de ser usado na indústria alimentícia na pigmentação de bebidas, balas e entre outros, também é muito empregado na indústria farmacêutica e de cosméticos. O amarelo tartrazina é muito estudado por diversos pesquisadores pelo potencial de causar alergias e problemas respiratórios. (PRADO; GODOY, 2003)

Figura 2. Estrutura molecular do corante Amarelo Tartrazina



Fonte: FERREIRA, 2013.

3.5 Adsorção

A adsorção é um processo de transferência de massa na qual há uma concentração de uma determinada espécie em uma interface sólida, sendo que essa espécie estava anteriormente em um fluido. A interface influencia muito nesse processo. Como exemplos, têm-se a interface líquido-gás, verificada em processos de flotação, e a interface líquido-líquido, verificada em processos de extração de surfactantes, e interface sólido-líquido, observada na adsorção. (PERRY, 2008)

Este processo ocorre quando duas substâncias imiscíveis entram em contato. Ciola (1981, p. 377) explica que esse fenômeno se procede pelo fato de que os átomos de qualquer superfície não possuem forças de atração perpendicular sobre seu plano balanceado, logo, os átomos possuem certo grau de instauração, então as forças de atração devem ser balanceadas, e conseqüentemente ocorre a adsorção de moléculas presentes na fase fluida em uma determinada interface.

Ressalta-se que a adsorção é um processo em que a interface é do tipo sólido-líquido, sendo o material sólido chamado adsorvente – no qual ocorre a adsorção – e adsorvato chama-se à substância que será aderida à superfície sólida. Quanto à natureza do processo, pode ser física (fisissorção) ou química (quimissorção). A adsorção física é considerada mais apropriada, pois é bastante favorável para regenerar o adsorvente, enquanto que a adsorção química, que envolve ligações químicas, é mais propícia a anular a capacidade do adsorvente. (PERRY, 2008)

É importante destacar que a adsorção é influenciada por diversos fatores, como: área superficial do adsorvente, tamanho da partícula do adsorvato, tempo de contato entre as fases, acidez do meio, concentração do adsorvato, tamanho dos poros do adsorvente e quantidade do adsorvente. (MCCABE *et al.*, 1985)

Quanto ao tratamento de efluentes, a adsorção se destaca em relação aos demais métodos convencionais, pelo fato de apresentar boa praticidade, alta eficiência e ampla disponibilidade de adsorventes, possuindo importante atuação na proteção ao meio ambiente, principalmente se for empregada em efluentes antes de serem descartados na natureza. (DOTTO; PINTO, 2011)

3. 5. 1 Bioissorção

Na literatura encontram-se diversos estudos que visam a utilização e aproveitamento de materiais de baixo custo como adsorventes para a remoção de

corantes, têxteis e alimentícios. Lembrando que o custo dos adsorventes é uma das limitações para a realização da adsorção, verifica-se a crescente busca por materiais alternativos, como por exemplo, os bioadsorventes, que são resíduos orgânicos.

A bioadsorção é a adesão passiva de um poluente utilizando biomassa inativa ou “morta” de um determinado microrganismo. Aksu (2005, p. 1007) sugere, em termos científicos, que bioadsorção é uma sequência de processos metabólicos independentes, que ocorrem essencialmente na parede celular, como a adsorção física e química, interações eletrostáticas, entre outros.

Este processo envolve o contato entre uma substância sólida e um fluido (solvente) contendo as substâncias que serão bioadsorvidas (adsorvato). Com grande afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, o último é atraído e ligado ao bioadsorvente por diferentes mecanismos, e o processo continuará até o equilíbrio ser atingido entre a quantidade de adsorvato presente na solução e a que está sendo ligada ao bioadsorvente. (DAS *et al.*, 2008)

Como qualquer outro método, a bioadsorção possui vantagens e desvantagens. As principais vantagens em relação às operações convencionais estão na possibilidade da utilização de materiais de baixo custo, porquanto não geram problemas secundários de tratamento de resíduos, além da alta eficiência e pouco tempo para ser realizado. No entanto, como desvantagem, pode-se citar a necessidade de dessorção para que o bioadsorvente possa ser reusado posteriormente. (DAS *et al.*, 2008; VOLESKY, 1999)

É indiscutível que a adsorção é influenciada pelo tipo de adsorvente, por isso esse processo depende da escolha de um adsorvente apropriado. O processo de escolha de adsorvente é um tanto complexo, visto que uma das propriedades desejáveis é a área superficial do adsorvente.

3.5.1.1 Folha de Castanhola

A folha de castanhola (*Terminalia catappa*, L.) é pertencente à família Combretaceae. É caracterizada pela estrutura obovada e coriácea, chegando a medir 30 centímetros. A árvore da castanhola é grande, com casca cinza e lisa, possuindo endocarpo duro que envolve as sementes comestíveis e ramos espiralados. (THOMSON; EVANS, 2008; CHEMP *et al.*, 2019)

As folhas da *Terminalia catappa*, L. são muito utilizadas para preparo de chás, quando se encontram secas, visto que as folhas verdes apresentam sabor adstringente devido ao alto teor de taninos. Também são consideradas como agentes antioxidantes e com propriedades anti-inflamatórias. Pouco se encontram trabalhos relacionados à caracterização dessas folhas, visto que os estudos são mais voltados para o uso dos frutos e do endocarpo da *Terminalia catappa*, L., assim também como seu uso para matriz energética. No entanto, o presente estudo pretende avaliar o potencial dessa planta como adsorventes de corante alimentício, comparando com estudos sobre o uso de materiais semelhantes que também são usados na adsorção de corantes. (PETERSON; JOHNSON, 1978)

3.6 Cinética de adsorção

É de fundamental importância determinar os parâmetros cinéticos de um determinado processo para verificar qual modelo possui melhor interpretação do mecanismo de adsorção entre o adsorvente e o adsorvato. O estudo cinético é realizado a partir do ensaio da variação do tempo de contato entre o material adsorvente e o que será adsorvido. Para isto, geralmente se empregam dois modelos, o de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Os modelos são representados por equações matemáticas.

3.6.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

Este modelo é caracterizado pela ocupação de um sítio ativo do adsorvente e pode ser descrito conforme a equação 1:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (1)$$

Em que q_e e q_t são as quantidades de corante adsorvidas (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (minutos), respectivamente; K_1 é a constante de velocidade de adsorção (minutos^{-1}) (YENNER *et al.*, 2006).

Comumente aplica-se este modelo na fase inicial do processo de adsorção, mas em muitos casos, não se adequa bem em todo intervalo de tempo de contato (HASAN *et al.*, 2008).

3.6.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

Pode-se caracterizar este modelo quando o adsorvato ocupa o adsorvente por dois sítios ativos. O modelo é expresso conforme a equação 2:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot (q_e)^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

Em que K_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ minutos}^{-1}$), q_e e q_t são as quantidades de corante adsorvidas (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (minutos) (BLANCHARD *et al.*, 1984).

Diferente do modelo de pseudo-primeira ordem, o modelo de pseudo-segunda ordem é muito importante para prever o comportamento sobre um amplo desenvolvimento da adsorção. Ressalta-se que a adsorção química é dominante nesse processo, logo, envolvem-se forças de valência, a partir da troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente. (CHIOU; LI, 2003)

3.7 Estudo de equilíbrio e isotermas de adsorção

A determinação da condição de equilíbrio é de fundamental importância, pois permite determinar a capacidade máxima de adsorção experimental em condições controladas, e pode ser descrita conforme a equação 3:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m} \cdot V \quad (3)$$

Onde C_i (mg L^{-1}) e C_e (mg L^{-1}) são as concentrações inicial e no equilíbrio, respectivamente, e m (g) é a massa do adsorvente e V (L) é o volume de solução do corante. (DA SILVA *et al.*, 2018)

Os dados de adsorção são geralmente representados por uma isoterma de adsorção, que irá indicar a relação de equilíbrio e a quantidade de material adsorvido e a concentração na fase fluida, em temperatura constante. (DABROWSKI, 2001)

As isotermas de adsorção podem fornecer informações essenciais, como a efetividade da adsorção de impurezas pelo adsorvente e se a purificação pretendida pode ser obtida. (FERNANDES, 2005)

3.7.1 Modelo de Langmuir

Este modelo sugere que o processo de adsorção é explicado devido à formação de uma monocamada de adsorvato na superfície externa do adsorvente. (WONG *et al.*, 2004)

Outra característica desse modelo é que a adsorção ocorre em sítios específicos e homogêneos do adsorvente, e também possui um número limitado de sítios disponíveis, e as moléculas podem ser adsorvidas até que os sítios superficiais disponíveis sejam ocupados. O modelo pode ser descrito conforme a equação 4:

$$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x} \cdot K_L} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} C_e \quad (4)$$

Onde $(1/K_L \cdot q_{m\acute{a}x})$ corresponde ao coeficiente linear da reta e $1/q_{m\acute{a}x}$ corresponde ao coeficiente angular da reta. K_L pode ser obtido através de um gráfico de Ce/qe versus Ce , e pode-se calcular o valor de $q_{m\acute{a}x}$. (LANGMUIR, 1918; MOREIRA *et al.*, 2009)

Na equação 5 encontra-se o parâmetro K_R que é uma constante adimensional chamada parâmetro de equilíbrio, denominado como fator de separação, definido como:

$$K_R = \frac{1}{1 + K_L C_i} \quad (5)$$

Onde C_i é a concentração inicial do metal mais alta (mg/L). O valor de K_R entre 0 e 1 indica adsorção favorável, sendo assim considerada se $(0 < K_R < 1)$, e desfavorável se $(K_R > 1)$, linear $(K_R = 1)$ e irreversível $(K_R = 0)$.

3.7.2 Modelo de Freundlich

Este modelo descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas, logo, ocorre em multicamadas. O modelo é representado pela expressão 6, onde qe representa a quantidade de adsorvato (corante) retido no sólido (mg g^{-1}); Ce é a concentração de equilíbrio do adsorvato; K_F e $1/n$ são constantes:

$$\log qe = \log K_F + \frac{1}{n_F} \log Ce \quad (6)$$

Em que K_F ($L\ g^{-1}$) é a capacidade de adsorção e n corresponde à intensidade de adsorção e podem ser obtidos graficamente. Ressalta-se que o valor de n entre 2 e 10 indica uma adsorção favorável. (MOREIRA *et al.*, 2009)

3. 8 Estudo termodinâmico

Os parâmetros termodinâmicos são bastante utilizados para verificar o comportamento do processo de adsorção, como a espontaneidade e natureza endotérmica ou exotérmica. Parâmetros como a variação da energia livre de Gibbs (ΔG°), variação da entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) são obtidos em diversos trabalhos a partir de um tratamento matemático utilizando-se os dados das isotermas. (KHAN *et al.*, 2015)

A constante de Langmuir (K_L) frequentemente tem sido utilizada para o cálculo da variação da energia livre de Gibbs, como constante de equilíbrio, em $L\ mol^{-1}$. R é a constante universal dos gases ($8,314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$) e T é a temperatura absoluta (K), conforme descrito na equação 7:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (7)$$

A modelagem de Langmuir é utilizada pelo fato de ser a que mais se adequa a um tratamento matemático esperado para o equilíbrio, visto que o modelo é baseado em sítios homogêneos. (DA SILVA *et al.*, 2018)

Em processos de adsorção, a variação da energia livre de Gibbs indica a espontaneidade do processo de adsorção. As reações são consideradas espontâneas em sistemas onde houver liberação de energia favorecendo a formação de produtos, sendo o valor de ΔG° negativo. (ADEBOWALE *et al.*, 2008)

A entalpia (ΔH°) e a entropia (ΔS°) podem ser calculadas através da inclinação da reta obtida a partir da regressão linear do gráfico $\ln K_L$ em função de $1/T$ de acordo com a equação de Van't Hoff (8):

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (8)$$

4 METODOLOGIA

4.1 Preparo das Soluções

Os corantes alimentícios Vermelho 40 (V40; Colour Index 16035; CAS: 25956-17-6, $C_{18}H_{14}N_2Na_2O_8S_2$) e Amarelo Tartrazina (AT; Colour Index 19140; CAS: 1934-21-0, $C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$) foram utilizados sem purificação prévia. As soluções estoques dos corantes investigados foram preparadas a partir de seus respectivos sais de grau analítico em água deionizada. As soluções em estudo foram obtidas pela diluição de cada solução estoque de 1000 mg L⁻¹ dos corantes V40 e AT nas concentrações selecionadas. As leituras das absorbâncias foram realizadas em 499,0 nm para o vermelho 40, e 426 nm para o amarelo tartrazina, onde há o maior pico de absorção.

4.2 Instrumentos e Acessórios

Nos ensaios em batelada utilizaram-se uma mesa agitadora (LabLine, 3520 Orbit Shaker, Estados Unidos) e Banho Dubnoff Microprocessado (Quimis, Q226M2, Brasil). As massas foram pesadas em balança analítica (OHAUS Analytical Plus, Estados Unidos). O pH das soluções foi medido usando pHmetro digital de bancada (Logen Scientific, LS300-HH, Brasil). As suspensões aquosas foram separadas por centrifugação em centrífuga (Quimis, Q222TM, Brasil) e as leituras das concentrações de equilíbrio efetuadas em espectrofotômetro UV-VIS (Thermo Scientific, GENESYS 10S, Estados Unidos). Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

4.3 Preparação e Caracterização do Biossorvente

As folhas de castanhola (*Terminalia catappa*, L.) foram coletadas no campus profissional de Belém da Universidade Federal do Pará (UFPA). Lavadas, secas em estufa, trituradas e peneiradas na faixa granulométrica de 80 mesh. O pó da folha de castanhola (FC) foi lavado abundantemente com água deionizada a 60 °C, filtrada em funil comum até que a água de lavagem estivesse isenta de cor e turbidez. Este último processo foi repetido 10 vezes. O pó retido no papel de filtro, foi levado à estufa para secar a 60 °C, durante 24 horas e armazenado em frascos de polietileno. Os

biossorventes foram denominados Folha de Castanhola (FC), e após a adsorção dos corantes Vermelho 40 (FC_{V40}) e Amarelo Tartrazina (FC_{AT})

Um espectrômetro FT-IR (Bruker, VERTEX 70v) com acessório ATR (reflexão total atenuada) foi empregado na elucidação dos grupos funcionais do biossorvente. Os espectros foram obtidos com uma resolução de 4 cm⁻¹ utilizando 100 varreduras, as análises foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Altas Pressões (LEVAP) do PPGF/UFGA.

Na determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi empregada a metodologia denominada “experimento dos 11 pontos”, que consistiu em uma mistura de 50 mg da FC em 20 mL de solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ em onze tubos de centrífuga com capacidade de 50 mL, cada um em diferentes condições de pH inicial (1 a 11) ajustados com soluções 0,1 mol L⁻¹ de HCl ou NaOH. (REGALBUTO; ROBLES, 2004; FREITAS *et al.*, 2015) As suspensões aquosas foram agitadas a 100 rpm, por 24 horas em mesa agitadora (LabLine, 3520 Orbit Shaker). Finalizado o período de agitação o pH final foi medido. O valor do ponto de carga zero (pH_{pcz}) foi estimado através do gráfico da Δ pH em função do pH inicial.

A morfologia da superfície do biossorvente FC foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O equipamento utilizado foi um MEV/EDS (Zeiss, LEO- 1430) com detector IXRF modelo Sirius-SD acoplado. As condições de operação foram: corrente do feixe de elétrons = 90 μ A, voltagem de aceleração constante = 20 kV, distância de trabalho = 15 mm, tempo de contagem para análise dos elementos = 30 s. Estas análises foram obtidas no Laboratório de Microanálises (LABMEV) do Instituto de Geociências (IG) da UFGA.

4.4 Otimização dos ensaios adsorptivos em batelada

4.4.1 Influência do pH

Foram pesados 0,1000 g do pó da folha de castanhola (FC) em tubos de centrífuga de 50 mL e adicionados 20 mL da solução dos corantes Vermelho 40 (V40) e Amarelo Tartrazina (AT) na concentração de 50 mg L⁻¹. O pH foi ajustado para valores na faixa de 1 a 6 pela adição de soluções de HCl e/ou NaOH 0,1 mol L⁻¹ medidos em pHmetro (Logen Scientific, LS300-HH). As suspensões foram mantidas em agitação em uma mesa agitadora (LabLine, 3520 Orbit Shaker) a 100 rpm e por

um período de 24 horas a $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$. Ao término da agitação, as misturas foram centrifugadas e as concentrações das alíquotas do sobrenadante foram obtidas. Na determinação das concentrações de equilíbrio para ambos os corantes, foram construídas curvas de calibração e a absorbância foi medida no comprimento de onda máximo de 499 nm para o V40 e 426 nm para o AT, em um espectrofotômetro UV-VIS.

O percentual de remoção dos analitos nas alíquotas foram calculadas usando a equação 10:

$$\% \text{ Remoção} = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad (10)$$

Onde C_i e C_e são a concentração inicial e de equilíbrio do analito (mg L^{-1}) em solução aquosa, respectivamente.

4.4.2 Otimização da massa

Na avaliação da influência da massa no processo de remoção, foram pesadas 100, 250 e 500 mg do adsorvente e colocadas em contato com 20,0 mL da solução do corante V40 e 20,0 mL do AT na concentração de 50 mg L^{-1} . As misturas foram submetidas à agitação em mesa agitadora, à velocidade de 100 rpm por 360 min. Decorrido o tempo de contato, as misturas foram centrifugadas e coletadas alíquotas do sobrenadante e as concentrações de equilíbrio foram determinadas.

4.4.3 Influência do tempo e cinética de adsorção

Foram pesados 0,1000 g do biossorvente FC em tubos volumétricos de 50 mL, e adicionados 20 mL da solução dos corantes V40 e AT na concentração de 50 mg L^{-1} a $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$, em pH 1,0 para ambos os corantes, definido com base nos ensaios de pH. Posteriormente, os tubos foram submetidos à agitação em mesa agitadora, durante o tempo de 30, 60, 120, 180, 240, 360 e 1440 minutos, à 100 rpm. Em seguida, as amostras foram centrifugadas e coletadas alíquotas do sobrenadante e a concentração de equilíbrio foi determinada. Os resultados da cinética de adsorção foram analisados de acordo com os principais modelos cinéticos empregados em

sistemas adsorvente-adsorbato, o modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, sendo representados pelas equações 1 e 2 linearizadas.

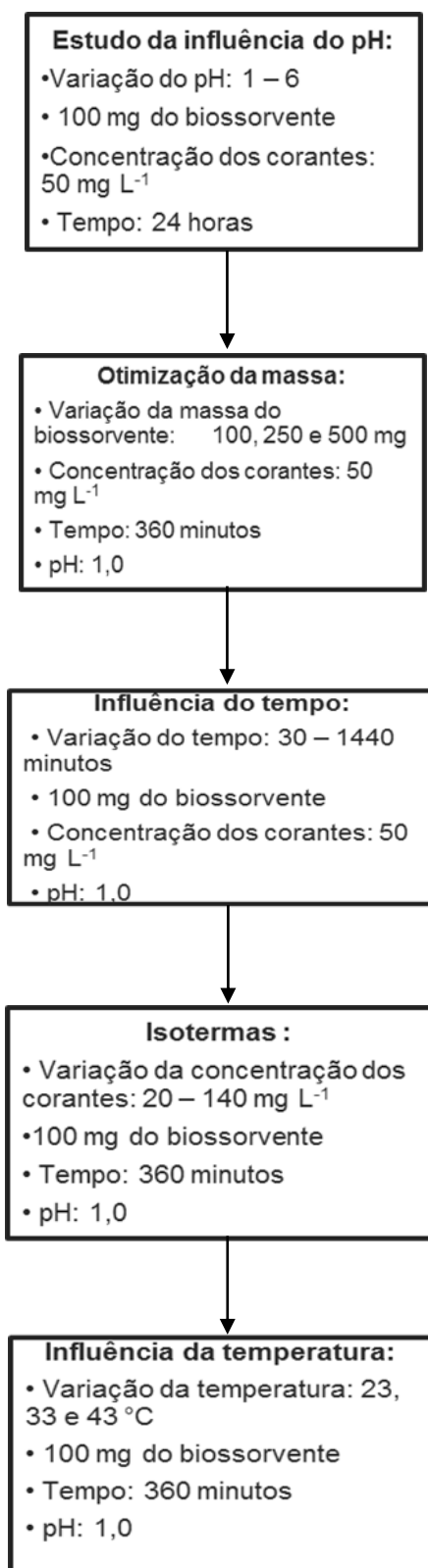
4.4.4 Isotermas de adsorção

Os ensaios foram conduzidos mantendo-se em contato 0,1000 g do bioissorvente FC com 20,0 mL da solução dos corantes V40 e AT em pH 1,0, nas concentrações variando entre 20 a 140 mg L⁻¹, para a construção das isotermas de adsorção. No tempo de equilíbrio de 360 minutos, previamente definido no estudo cinético e mantido em agitação a 100 rpm. A suspensão aquosa foi centrifugada e a concentração de equilíbrio determinada e as quantidades adsorvidas dos corantes (q_e) pelo bioissorvente foram calculadas através da equação 3.

4.4.5 Influência da Temperatura

A influência da temperatura sobre o processo adsortivo foi investigado para avaliar os parâmetros termodinâmicos e a natureza do processo. 0,1000 g do bioissorvente FC foi mantido em contato com 20,0 mL da solução dos corantes V40 e AT em frascos de 50 mL e solução ajustada a pH 1. As suspensões foram agitadas em Banho Dubnoff Microprocessado em diferentes temperaturas (23, 33 e 43°C). Os parâmetros da energia livre de Gibbs (ΔG), entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) foram calculados com os resultados obtidos.

Figura 3. Fluxograma do processo de adsorção dos corantes V40 e AT no pó da FC.

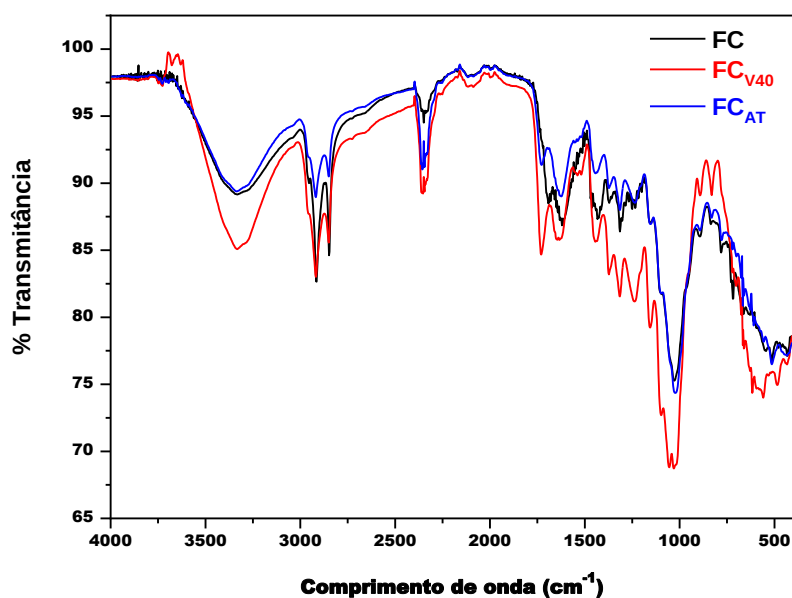


5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do bioissorvente

Os principais grupos funcionais presentes no bioissorvente folha de castanhola (FC) in natura e após a adsorção dos corantes FC_{V40} e FC_{AT}, foram identificados através dos espectros FT-IR como mostra a figura 4.

Figura 4. Espectro FT-IR do bioissorvente pó da folha de castanhola in natura e após adsorção dos corantes FC_{V40} e FC_{AT}



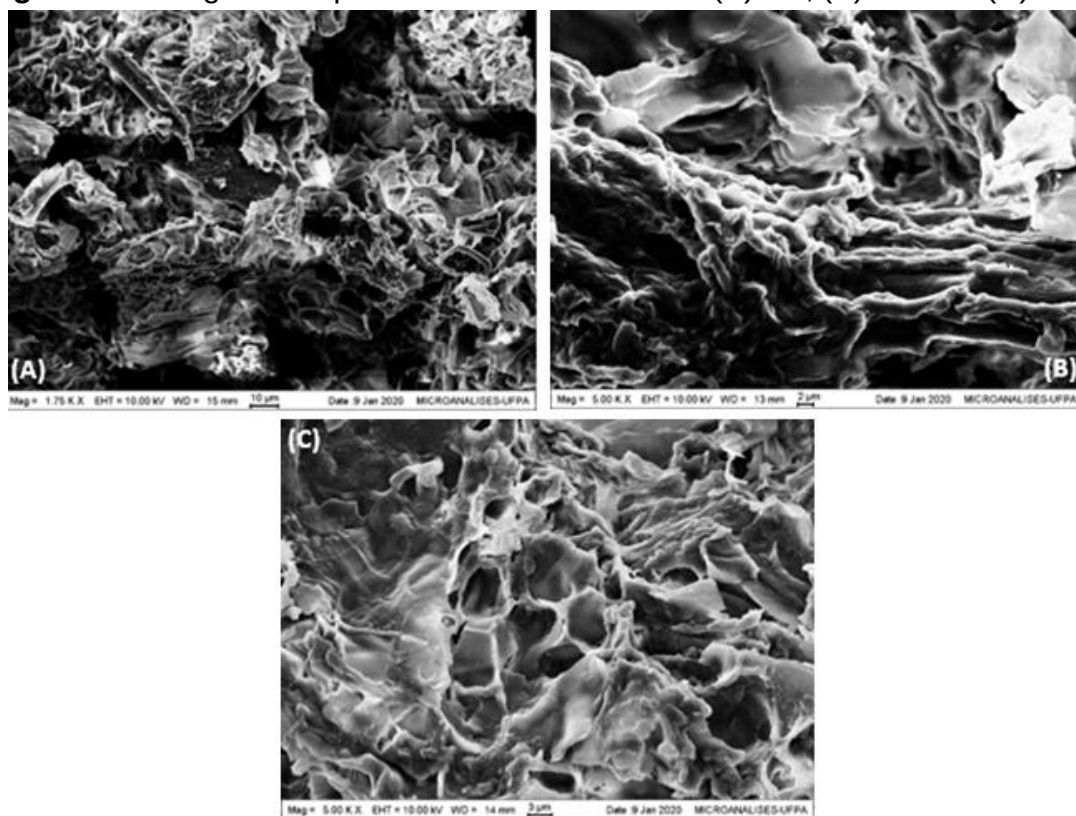
Na figura 4 observa-se, uma banda larga e pouco intensa, em torno de 3332 cm^{-1} , que pode ser atribuída aos estiramentos da ligação O-H da água e/ou a estiramentos da ligação N-H de amidas. Verifica-se a presença de dois picos fortes em torno de 2920 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} , que estão relacionados aos estiramentos assimétricos e simétricos da ligação C-H de grupos alifáticos. Os picos a 1615 cm^{-1} e 1030 cm^{-1} podem estar relacionados com a deformação angular da ligação O-H. Estes resultados sugerem que o pó da folha de castanhola têm potencial para adsorver os corantes V40 e AT, através de atrações eletrostáticas entre os grupos ativos OH e COOH.

O espectro do pó da folha de castanhola após a adsorção dos corantes V40 e AT apresentam características semelhantes às do pó da folha de castanhola in natura, exceto por pequenas alterações. Os espectros de FT-IR do bioissorvente após

adsorção dos corantes V40 e AT indicam que os picos estão ligeiramente desviados da sua posição e a intensidade alterada.

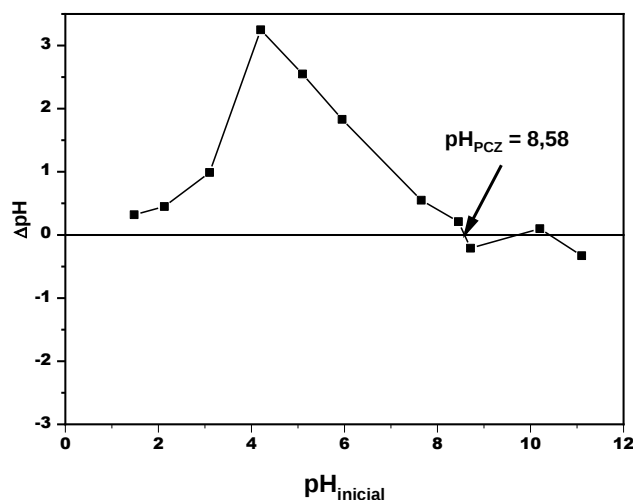
A figura 5 apresenta as imagens por microscopia eletrônica de varredura do pó da folha de castanhola antes e após a adsorção dos corantes V40 e AT, objetivando a caracterização morfológica do bioissorvente FC.

Figura 5. Micrografia do pó da folha de castanhola: (A) FC; (B) FC_{V40} e (C) FC_{AT}



A imagem do pó da folha de castanhola (FC) antes do processo de adsorção, figura 5 (A), mostra que a superfície do adsorvente apresenta morfologia bastante irregular com orifício poroso. Depois da adsorção do vermelho 40, figura 5 (B), os poros da FC já não são tão visíveis. Isso mostra que uma camada fina de corante cobriu toda a superfície externa do adsorvente. Em relação a adsorção do amarelo tartrazina, figura 5 (C), observa-se também uma alteração na superfície porosa espessada coberta de corante na superfície da FC.

A figura 6 mostra que o pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}) foi estimado graficamente em torno de 8,58. Observa-se que para valores de pH abaixo do pH_{pcz} , a superfície do bioissorvente FC apresenta carga positiva, e acima desse valor a superfície está carregada negativamente (SALLEH, 2011; ALENCAR *et al.*, 2012).

Figura 6. pH_{pcz} para o pó da folha de castanhola

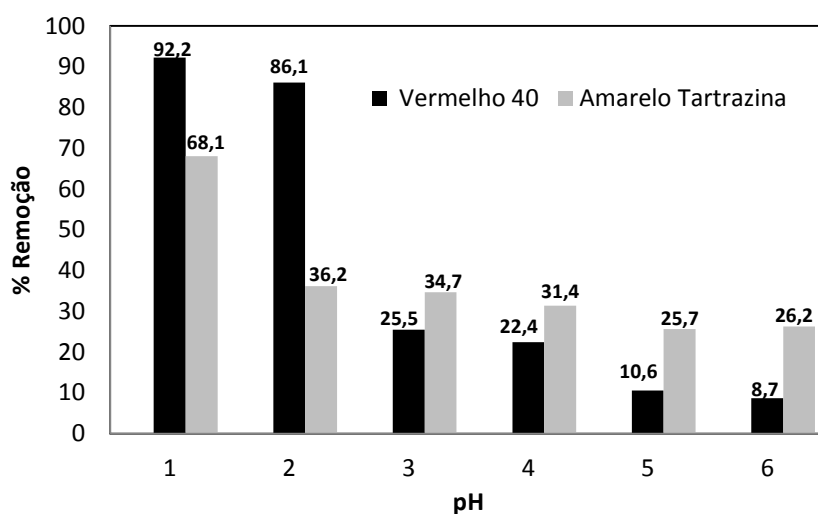
Esse parâmetro nos revela que o bioissorvente por apresentar superfície com maior concentração de cargas positivas adsorverá com maior eficiência corantes aniônicos, que é o caso dos corantes V40 e AT estudados. Valores similares para o pH_{pcz} foram encontrados na literatura em determinação do ponto de carga zero em solos.

5.2. Otimização dos ensaios adsorptivos em batelada

5.2.1 Influência do pH

A influência do pH da solução na remoção dos corantes estudados utilizando o bioissorvente FC foi avaliado no intervalo de pH de 1,0 a 6,0. A figura 7 demonstra que o maior percentual de remoção dos corantes V40 e AT foi em pH 1,0 (92,2% e 68,1%, respectivamente) e depois observa-se uma diminuição desse percentual com o aumento no valor do pH de 3,0 para 8,0. Este comportamento confirma que a superfície do bioissorvente FC apresenta carga positiva, ocasionando à dissociação dos corantes aniônicos em meio ácido, portanto, favorecendo a adsorção dos corantes V40 e AT, resultado este corroborado pelo valor do $\text{pH}_{\text{pcz}} = 8,58$ do bioissorvente FC, demonstrado no ensaio do ponto de carga zero. Portanto, o pH 1,0 foi selecionado para os ensaios posteriores. (COSTA *et al.*, 2009; ALENCAR *et al.*, 2012; SALLEH, 2011; ALHUJAILY *et al.*, 2020).

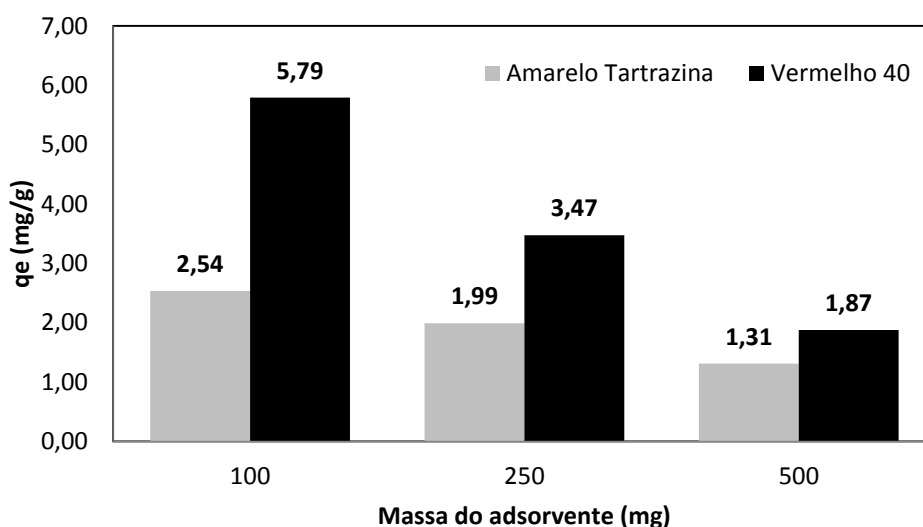
Figura 7. Influência do pH na remoção dos corante V40 e AT no pó da folha de castanhola



5.2.3 Influência da massa do adsorvente

Neste experimento foram analisadas as massas (g) mais apropriadas do pó da folha de castanhola na remoção dos corantes V40 e AT em soluções aquosas. A partir da quantidade adsorvida do corante q_e (mg g^{-1}) *versus* a massa do pó da folha de castanhola apresentada na figura 8 foi possível verificar que a massa de 0,1000 g apresentou uma maior capacidade adsorptiva para os corantes estudados, sendo esta massa selecionada para os estudos posteriores.

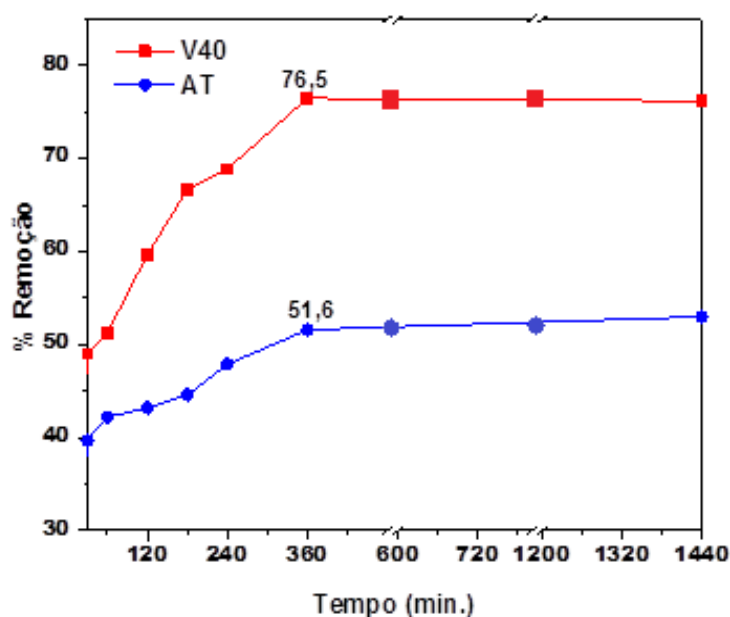
Figura 8. Influência da massa do adsorvente na adsorção dos corantes V40 e AT.



5.2.4 Influência do Tempo e Estudo Cinético

A figura 9 mostra que o percentual de remoção para os corantes V40 e AT aumenta rapidamente de 0 para 30 minutos e, em seguida, continua aumentando gradativamente até alcançar a remoção máxima aos 360 minutos, atribui-se a estabilização da % de remoção quando o equilíbrio é atingido. Portanto, o tempo de 360 minutos foi escolhido para os ensaios posteriores, para ambos os corantes.

Figura 9. Influência do tempo para os corantes V40 e AT no pó da folha de castanhola



Como demonstrado na figura 9, os dados experimentais obtidos no ensaio da influência do tempo de contato, foram aplicados aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, os quais permitiram obter os parâmetros apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos para os corantes V40 e AT no pó da folha de castanhola.

Corantes	pseudo primeira ordem			pseudo segunda ordem			
	q_e (mg g ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹)	R^2	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R^2	$q_{\text{experimental}}$ (mg g ⁻¹)
V40	0,745	$6,91 \cdot 10^{-4}$	0,2694	$-1,05 \cdot 10^2$	6,89	1,000	6,89
AT	0,839	$4,61 \cdot 10^{-4}$	0,2154	$-4,38 \cdot 10^2$	4,78	1,000	4,78

Fonte: Dados da pesquisa

Analisando os parâmetros da tabela 1, o baixo valor do coeficiente de correlação (R^2), para o modelo de pseudo-primeira ordem demonstra que os dados experimentais não se enquadram aos corantes testados. Por outro lado, o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou melhor linearidade, $R^2 = 1,0000$. Além disso, o valor de q_e calculado para este modelo está em concordância com o valor de q_e experimental, indicando que o modelo cinético de pseudo segunda ordem é o mais adequado para a interpretação do mecanismo de adsorção para ambos os corantes sobre o pó da folha de castanhola. Tal modelo sugere uma forte interação entre o adsorvente e o adsorvato, o que indica quimissorção. (HASAN *et al.*, 2008)

5.2.5 Ensaios de Adsorção

Através dos ensaios de adsorção foi possível determinar a capacidade máxima e o mecanismo de adsorção para o bioissorvente FC nos corantes V40 e AT. Os modelos estudados foram os de Langmuir e Freundlich, amplamente empregados em diversos estudos de biomassas residuais como bioissorvente. A tabela 2, apresenta os parâmetros de avaliação e seus respectivos coeficientes de correlação para cada um dos corantes analisados.

Levando em consideração o valor do coeficiente correlação, verifica-se que a adsorção dos corantes V40 e AT no pó da folha de castanhola correlacionou-se melhor com o modelo de isoterma de Langmuir ($R^2 = 0,9576$ e $R^2 = 0,9989$), respectivamente. De acordo com este modelo, a capacidade máxima de adsorção pelo bioissorvente FC foi de $7,37 \text{ mg g}^{-1}$ para o corante V40 e $6,28 \text{ mg g}^{-1}$ para o corante AT.

Tabela 2. Parâmetros isotérmicos para os corantes V40 e AT no pó da folha de castanhola

Corantes	Langmuir				Freundlich		
	$q_{\text{máx.}}(\text{mg g}^{-1})$	K_R	$K_L (\text{L mg}^{-1})$	R^2	$K_F (\text{L mg}^{-1})$	n	R^2
V40	7,37	0,02	2,245	0,9576	2,57	3,76	0,7687
AT	6,28	0,43	$6,79 \cdot 10^{-2}$	0,9989	1,19	2,66	0,6111

Fonte: Dados da pesquisa

Pode-se concluir que todos os sítios ativos de adsorção são energeticamente idênticos e que a adsorção ocorre em monocamada. Para verificar se a adsorção é

favorável no intervalo de concentração estudada, foi calculado o fator de separação K_R , a partir da equação 4. Os resultados obtidos, indicam que a adsorção é um processo favorável sob as condições experimentais empregadas para o sistema utilizando o pó da folha de castanhola como bioissorvente, por apresentarem valores de K_R compreendidos entre 0 e 1.

5.3 Estudo Termodinâmico

A constante de equilíbrio K_L descrita através da isoterma de Langmuir, foi utilizada na construção dos gráficos $\ln K_L$ em função de $1/T$ de acordo com a equação de Van't Hoff, em três temperaturas (296, 306 e 316 °K), o que permitiu o cálculo dos parâmetros termodinâmicos ΔG° , ΔH° e ΔS° (Tabela 3) para os corantes V40 e AT, respectivamente.

Tabela 3. Parâmetros termodinâmicos para os corantes V40 e AT no bioissorvente FC

Corantes	ΔH° (J mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)		
			296 °K	306 °K	316 °K
V40	-95,94	-265,00	-34,28	-26,77	-30,26
AT	11,33	72,99	-25,89	-26,77	-27,31

Fonte: Dados da pesquisa

O valor do módulo da energia livre de Gibbs (ΔG°) permite indicar se o processo é químico ou físico. O processo será fisissorção se $\Delta G^\circ < 20$ kJ mol⁻¹, fisissorção juntamente com quimissorção se $\Delta G^\circ = 20$ a 80 kJ mol⁻¹, ou quimissorção se os valores de ΔG° são superiores a 80 de kJ mol⁻¹.

O valor da variação de energia livre (ΔG°) para os corantes V40 e AT entre -25,89 a -34,28 kJ mol⁻¹ (Tabela 3) indicam que os processos de adsorção ocorrem como fisissorção juntamente com quimissorção e são viáveis e espontâneos. O valor da entalpia (ΔH°) é negativo na adsorção do corante V40, sugerindo que o processo de adsorção é exotérmico e com o aumento da temperatura a adsorção diminui. No caso da adsorção do corante AT o valor de entalpia é positivo indicando que o processo é endotérmico, ou seja, com o aumento da temperatura a adsorção aumenta. A entropia (ΔS°) mostrou-se positivo para a adsorção do corante AT, isto sugere que há um aumento da aleatoriedade na interface sólido/soluto durante o processo de adsorção. No caso da adsorção do corante V40 ocorre uma diminuição na aleatoriedade.

6 CONCLUSÃO

A caracterização do biossorvente foi essencial para verificar o comportamento do material ante os ensaios aplicados, pois pôde justificar o resultado do estudo do pH a partir da análise do pH_{pcz} e também observou-se no espectro FT-IR que as interações eletrostáticas favorecem a adsorção dos corantes. A capacidade de biossorção é influenciada pelo pH do meio, para ambos os corantes, demonstrando que o adsorvente é adequado para remoção de corantes aniônicos. O modelo de Langmuir foi o que melhor descreveu os dados de equilíbrio. A cinética de biossorção para os corantes enquadra-se melhor no modelo de pseudo-segunda ordem. A energia livre de Gibbs para os corantes apontou a natureza espontânea e favorável do processo de adsorção, apresentando valores negativos sugerindo que ocorre fissorção juntamente com quimissorção. Por se tratar de uma biomassa residual abundante, a folha da castanhola apresenta-se como uma alternativa viável para remoção dos corantes V40 e AT, e ainda contribui para a diminuição do descarte inadequado dessa biomassa, minimizando os danos ambientais.

REFERÊNCIAS

ADEBOWALE, K. O. *et al.* Kinetic and thermodynamic aspects of the adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} ions on tripolyphosphate-modified kaolinite clay. **Chemical Engineering Journal**, v. 136, p. 99-107, 2008.

Aditivos & Ingredientes. **Os Corantes Alimentícios**. Editora Insumos, n 62. 2009. Disponível em: <[http://www.insumos.com.br/aditivos e ingredientes/edicoes materias.php?id edicao=39](http://www.insumos.com.br/aditivos-e-ingredientes/edicoes-materias.php?id-edicao=39)>. Acesso em: 05 de jan. 2020

AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 997-1026, 2005.

ALHUJAILY, A.; Yu, H.; ZHANG, X.; MA, F. Adsorptive removal of anionic dyes from aqueous solutions using spent mushroom waste. **Applied Water Science**, v. 10, n. 7, p. 183. 2020

BASTAKI, M. *et al.* Lack of genotoxicity in vivo for food color additive Allura Red AC. **Food and Chemical Toxicology**, Amsterdam, v. 105, p. 308-314, 27 abr. 2017.

BLANCHARD, G., MAUNAYE, M., MARTIM, G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. **Water Research**, v. 18, n. 12, p.1501-1507, 1984.

BRASIL. ANVISA. **Decreto nº 55. 871/ 65, de 26 de março de 1965**. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br>. Acesso em: 28 fev. 2020.

CERQUEIRA, A. A. **Aplicação da técnica de eletrofloculação no tratamento de efluentes têxteis**. 2006. 111 f. Dissertação (Mestrado em Química Ambiental; Polímeros) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

CHEMP G. M.; JURADO, L. V. A.; MENDES, M. F. **Avaliação do endocarpo do fruto da Terminalia catappa L. como adsorvente na adsorção de corantes**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2019, Uberlândia – MG. Disponível em: https://www.unifesp.br/reitoria/dci/images/DCI/revistas/Entreteses/guia_referencias_ABNT_2014.pdf. Acesso em: 28 fev. 2020.

CHIOU, M.S.; LI, H.Y. Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. **Chemosphere**, v. 50, n. 8, p.1095– 1105, 2003.

CIOLA, R. **Fundamentos da catalise**. São Paulo: Ed. Universidade de São Paulo: p. 377, 1981.

COELHO, Gustavo Ferreira. **Utilização da Casca da Castanha de Caju Anacardium occidentale L. como bioissorvente de metais**. 2014. 138 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Marechal Cândido Rondon, 2014.

CORREA, V. H. M. *et al.* **Remoção do corante vermelho disperso 43 de efluente sintético com casca de Pinus elliotti, com e sem modificação química.** In: Congresso ABES FENASAN 2017. [S. l.], 12 jun. 2018. Disponível em: <<https://www.tratamentodeagua.com.br/artigo/remocao> HYPERLINK "https://www.tratamentodeagua.com.br/artigo/remocao%02corante-vermelho-disperso/" corante-vermelho-disperso/>. Acesso em: 13 jan. 2020.

COSTA, E. P. *et al.* Uso da casca de arroz como adsorvente na remoção do corante têxtil vermelho remazol 5R. **Caderno de Pesquisas**. São Luís, v. 16, n. 2, p. 44-50, 2009.

DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.93, n. 1-3, p.135-224, 2001.

DAS, N.; VIMALA, R.; KARTHIKA, P. Biosorption of heavy metals: An overview. **Indian Journal of Biotechnology**, v.7, p. 159-169, 2008.

DA SILVA, J. E. *et al.* Estudo de Cinética e Equilíbrio de Adsorção Empregando a Casca do Coco Modificada Quimicamente para a Remoção de Pb(II) de Banho Sintético. **Revista Virtual de Química**, v. 10. n. 5. p. 1248-1262, fev./out. 2018.

DA SILVA, W. L. L. *et al.* Estudo termodinâmico da adsorção de cobre (II) em montmorilonita organicamente modificada. **Cerâmica**. v. 64, p. 403-412, 2018.

DOTTO, G. L. **Biossorção de corantes alimentícios utilizando nanopartículas de Spirulina platensis**. 2012. 144 f. Dissertação (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2012.

DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 187, p. 164-170, 2011.

ESSAWY, A. A.; ALI, A. E. H.; ABDEL-MOTTALEB, M. Application of novel copolymer-TiO₂ membranes for some textile dyes adsorptive removal from aqueous solution and photocatalytic decolorization. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 1-3, p. 547– 552, 2008.

FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para a remoção de fenol em solução aquosa**. 2005. 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

FREITAS, F. B. A. de. *et al.* **Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas**. 5º Encontro Regional de Química & 4º Encontro Nacional de Química. v. 3, n. 1, 2015.

HASAN, M.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Adsorption of reactive dye onto cross-linked chitosan/oil palm ash composite beads. **Chemical Engineering Journal**, v. 136, p.164– 172, 2008.

KHAN, T.A.; KHAN, E.A.; SHAHJAHAN. Applied Clay Science Removal of basic dyes from aqueous solution by adsorption onto binary iron-manganese oxide coated kaolinite: Non-linear isotherm and kinetics modeling. **Applied Clay Science**, v. 107, p. 70–77, 2015.

KUNZ, A. *et al.* Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n.1, p. 78– 82, 2002.

LANGMUIR, I. J. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p. 1361 - 1403, 1918.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 4th New York: McGraw-Hill, 1985.

MOREIRA, S. A. *et al.* Remoção de metais de solução aquosas usando bagaço de caju. **Química Nova**. v. 32, n. 7, p. 1717-1722, 2009.

MOTA, I. G. C. **Corantes artificiais: Risco à saúde e necessidade de revisão da regulamentação brasileira**. 2016. 35 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Nutrição) – Faculdade de Nutrição da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

OLIVEIRA, A. E. L. *et al.* **Estudo de adsorção do corante alimentício sintético, vermelho ponceau, de soluções aquosas com o uso de materiais de baixo custo**. Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/sbctars> HYPERLINK "<http://www.ufrgs.br/sbctars%02eventos/xxvcbcta/anais/files/1241.pdf>" eventos/xxvcbcta/anais/files/1241.pdf>. Acesso em: 08 de jan. 2020.

ÖNAL, Y. *et al.* Adsorption Kinetics of malachite green onto activated carbono prepared from Tunçbilek lignite. **Jornal of Hazardous Materials**, v. 128, n. 2-3, p. 150-157, 2006 ISSN 0304-3894

PEREIRA, P. H. F.; SILVA, M. L. C. P. Estudo da adsorção de surfactante catiônico em uma matriz inorgânica preparada via óxido de nióbio. **Cerâmica**, v. 55, p.312-317. 2009

PERRY, R. H; GREEN, D. W. **Chemical engineers' handbook**. New York: McGraw-Hill. 8th ed. 2008.

PETERSON, M. S.; JOHNSON, A. H. **Encyclopedia of food Sci.**, Westport, CT, USA: AVI Publishing Co., 1978.

PRADO, M. A.; GODOY, H. T. Corantes artificiais em alimentos. **Alim. Nutri.**, Araraquara, v. 14, n. 2, p. 237 – 250, 2003.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**, University of Illionis: Chicago, 2004.

ROCHA, O. R. S. da *et al.* Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.

ROYER, B. **Remoção de Corantes têxteis utilizando casca de semente de Araucaria angustifolia como bioissorvente**. Orientador: Éder Cláudio Lima. 2008. 34 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

SALLEH, M. *et al.* Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, n. 1-3, p. 1-13, 2011.

SILVA, F. M. de. *et al.* Adsorção do corante têxtil azul de remazol R por pseudocaule da bananeira (*Musa sp.*). **Caderno de Pesquisas**. São Luís, v. 17, n. 3, p. 71-77, 2010.

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

THOMSON, L.A.J.; EVANS, B. **Terminalia catappa (tropical almond)**. In: ELEVITCH, C.R. (Ed.). Species profiles for pacific Island agroforestry: permanent agriculture resources (PAR), 2006.

TIBURTIUS, E. *et al.* Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**, v. 27, n.3, p. 441-446, 2004.

TOLEDO, F. C. M. **Problemas decorrentes do uso de corantes artificiais em alimentos**. In: SEMINÁRIO LATINO AMERICANO DE TOXICOLOGIA DE ALIMENTOS, 1984. Campinas, SP. Resumos Campinas, SP: UNICAMP, p. 197-199, 1984.

TSUDA, S. *et al.* DNA damage induced by red food dyes orally administered to pregnant and male mice. **Toxicological Sciences**, v. 61, n.1, p. 92-99, 2001.

UMBUZEIRO, G. A. **Pesquisadores avaliam impactos provocados pela presença de corantes em rios e córregos do Estado de São Paulo**. São Paulo, 2 jun. 2012. Disponível em: <<https://www.ecodebate.com.br/2012/06/28/pesquisadores-avaliam-impactos> HYPERLINK "<https://www.ecodebate.com.br/2012/06/28/pesquisadores-avaliam-impactos%02provocados-pela-presenca-de-corantes-em-rios-e-corregos-do-estado-de-sao%02paulo/>" provocados-pela-presenca-de-corantes-em-rios-e-corregos-do-estado-de-sao HYPERLINK "<https://www.ecodebate.com.br/2012/06/28/pesquisadores-avaliam-impactos%02provocados-pela-presenca-de-corantes-em-rios-e-corregos-do-estado-de-sao%02paulo/>" paulo/>. Acesso em: 14 jan. 2020.

VALIN, M. F. C. F. A. **Avaliação do efeito de corantes sintéticos na função respiratória mitocondrial**. Campinas, SP:UNICAMP, 1989. 160 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, 1989.

VOLESKY, B. **Biosorption for the next century: Biohydrometallurgy and the Environment toward the Mining of the 21st Century**. International Biohydrometallurgy Symposium Proceedings. Amsterdam, 1999.

WONG, Y. *et al.* Adsorption of acid dyes on chitosan-equilibrium isotherm analyses. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 693– 702, 2004.

YABIKU, H.Y. Corantes sintéticos resistem ao ataque. **Química e derivados**, v. 26, n. 229, p. 28-30, 1992.

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. 813-824, 2016.

YENER, J. *et al.* Adsorption of basic yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 294, p. 255-264, 2006