UNIVERSIDADE REGIONAL INTEGRADA DO ALTO URUGUAI E DAS MISSÕES
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS
CÂMPUS DE ERECHIM
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
MESTRADO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

VERÔNICA BALDON FUSINATO

CLAREAMENTO DE RESÍDUO DE CALDA DE BALA PARA REUTILIZAÇÃO

ERECHIM, RS - BRASIL
2019

VERÔNICA BALDON FUSINATO

CLAREAMENTO DE RESÍDUO DE CALDA DE BALA PARA REUTILIZAÇÃO

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos: Área de concentração – Engenharia de Alimentos, Departamento de Ciências Agrárias da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI, Campus de Erechim.

Orientadores: Prof. Dr. Rogério Marcos Dallago

Prof.ª Dr.ª Juliana Steffens

ERECHIM, RS

2019

VERÔNICA BALDON FUSINATO

CLAREAMENTO DE RESÍDUO DE CALDA DE BALA PARA REUTILIZAÇÃO

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos: Área de concentração – Engenharia de Alimentos, Departamento de Ciências Agrárias da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI, Campus de Erechim.

Erechim, 29 de novembro de 2019

Banca Examinadora

Orientador Prof. Dr. Rogério Marcos Dallago
URI Erechim

Orientadora Prof.ª Dr.ª Juliana Steffens
URI Erechim

Avaliador Prof.ª Dr.ª Natalia Paroul
URI Erechim

Avaliador Prof. Dr. Toni Luis Benazzi
IFRS Erechim

F993c Fusinato, Verônica Baldon

Clareamento de resíduo de calda de bala para reutilização / Verônica Baldon Fusinato. – 2019.

75 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, 2019.

"Orientação: Prof. Dr. Rogério Marcos Dallago, Prof. Dra Juliana Toniazzo Backes".

1. Corantes alimentícios 2. Processos oxidativo 3. Carvão ativado 4. Processo adsortivo 5. Calda de reprocesso I. Título

C.D.U.: 664

Catalogação na fonte: bibliotecária Sandra Milbrath CRB 10/1278

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família, ao meu esposo Lucas e filho Rafael, por me apoiarem nesta caminhada, pela motivação e apoio incondicional, meus guias e pilares nos momentos difíceis. Obrigado por acreditarem nos meus sonhos.

Aos professores Rogério Dallago e Juliana Steffens, pela orientação, paciência e compreensão, mas principalmente, pelos ensinamentos e confiança no meu trabalho.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da URI-ERECHIM, pelos conhecimentos compartilhados e amizade.

Às minhas amigas de Mestrado Simone Dal Maso e Liziane Carlesso pelas aulas animadas.

Ás doutorandas Bruna Maria Saorin Puton e Carolina Elisa Demaman Oro e ás bolsistas de iniciação científica Bethina Pascuetti Tres, Andressa Franco Denti e Julia Lisboa Bernardi pelo auxílo na realização dos experimentos.

À URI – Campus Erechim, que forneceu todas as ferramentas para a realização deste trabalho.

À banca avaliadora, os professores Toni Luis Benazzi e Natalia Paroul, pela disponibilidade de fazerem parte da mesma e pelas contribuições para o trabalho.

Ao professor Dr. Marco Di luccio da Universidade Federal de Santa Catarina pela análise de PCz.

E, por fim, a todos que não citei, mas que de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse realizado, meus sinceros agradecimentos.

Dedico esta conquista em especial aos amores da minha vida: meu esposo Lucas, meu filho Rafael.

“Lembre-se de olhar para o alto, para as estrelas, e não para baixo, para seus pés. Tente achar sentido no que vê e pergunte-se a razão da existência do universo. Seja curioso. Por mais difícil que a vida possa parecer, há sempre algo que você pode fazer e ser bem sucedido. O que importa é não desistir.”

Stephen Hawking

Resumo da dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos como parte dos requisitos necessários para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

CLAREAMENTO DE RESÍDUO DE CALDA DE BALA PARA REUTILIZAÇÃO

Verônica Baldon Fusinato

Novembro/2019

Orientadores: Dr. Rogério Marcos Dallago

Dr.ª Juliana Steffens

Os produtos em não conformidade na indústria de balas podem ser transformados em calda e adicionados na elaboração de novos produtos, no entanto, antes necessitam passar por um tratamento para remover a pigmentação, para não influenciarem na coloração final do produto. Nesse sentido, o objetivo do presente trabalho foi avaliar a eficiência do processo oxidativo e adsortivo na remoção da pigmentação de corante azul brilhante, visando aplicar as melhores condições no tratamento da calda de reprocesso de bala. Os processos oxidativos avaliaram o uso do ozônio e do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) sobre o corante azul brilhante (25 $mg.L^{-1}$), e após, a melhor condição de cada processo foi aplicada na calda de reprocesso. O estudo da adsorção foi realizado empregando carvão ativado em pó e granulado. O carvão ativado que apresentou melhor desempenho foi aplicado em um planejamento fatorial 2^2, avaliando as variáveis pH (5,5; 7 e 8,5) e temperatura (20, 40 e 60 ºC). Nos resultados de ozonização, percebeu-se uma mudança visual na tonalidade do corante azul brilhante, passando de azul para roxo-acinzentado. Para os ensaios com H_2O_2, nas condições testadas, houve uma tendência de aumento da remoção de cor do corante até 30 min de reação para todas as concentrações testadas. Porém, em ambos processos oxidativos a cor da calda de reprocesso não foi removida. Os testes de remoção de cor, para o processo adsortivo, avaliando a granulometria do carvão, mostrou que o carvão ativado em pó foi eficiente que o granulado, atingindo o equilíbrio após 60 min de contato, para a solução de corante com e sem sacarose. O efeito negativo do pH foi vinculado a alterações na carga superficial do adsorvente, com valor de Potencial de Carga Zero (PCz) de 5,0, esta tendência é coerente, já que nas condições testadas, a região de pH (entre 5,5 e 8,5) estava acima do PCz, indicando o carvão ativado apresenta carga superficial negativa, a qual se intensifica com o aumento do pH, favorecendo a repulsão entre o carvão e o corante azul brilhante (corante aniônico). A temperatura mostrou efeito significativo positivo indicando que o processo adsortivo é endotérmico. Em relação, a remoção da pigmentação os melhores valores foram de 54,83 e 51,21%, para a solução de corante com e sem sacarose, respectivamente. Para a calda de reprocesso, a redução de cor foi de 90,62 e 80,22%, para a cor vermelha e azul, respectivamente. Como conclusões, pode-se afirmar que os processos oxidativos não foram eficientes para a remoção de pigmentação nas condições da amostra estudada, já o

processo adsortivo, utilizando carvão ativado, foi eficiente, sendo que a presença de açúcar favoreceu a adsorção do corante e minimizando os efeitos do pH sobre o processo, a temperatura apresentou efeito positivo e a granulometria do carvão foi a principal variável que influenciou no processo.

Palavras-chave: Calda de reprocesso. Corantes alimentícios. Processos oxidativo. Processo adsortivo. Carvão ativado.

Abstract of Dissertation presented to Food Engineering Program as a partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master in Food Engineering.

WASTE CANDY CLEARING FOR REUSE

Verônica Baldon Fusinato

Novembro/2019

Orientadores: Dr. Rogério Marcos Dallago

Dr.ª Juliana Steffens

Nonconforming products in the candy industry can be made into syrup and added in the making of new products, however, they must first undergo a treatment to remove pigmentation so as not to influence the final color of the product. In this sense, the objective of the present work was to evaluate the efficiency of the oxidative and adsorptive process in the removal of bright blue dye pigmentation, aiming to apply the best conditions in the treatment of bullet reprocessing syrup. The oxidative processes evaluated the use of ozone and hydrogen peroxide (H_2O_2) on the bright blue dye (25 $mg.L^{-1}$), and afterwards, the best condition of each process was applied to the reprocessing solution. The adsorption study was performed using powdered and granulated activated carbon. The best performing activated charcoal was applied in a 2^2 factorial design, evaluating the pH (5.5, 7 and 8.5) and temperature (20, 40 and 60 ºC) variables. In the ozonation results, there was a visual change in the shade of the bright blue dye from blue to grayish purple. For the tests with H_2O_2, under the tested conditions, there was a tendency to increase the color removal of the dye up to 30 min of reaction for all tested concentrations. However, in both oxidative processes the color of the reprocessing syrup was not removed. The color removal tests for the adsorptive process, evaluating the coal granulometry, showed that the powder activated carbon was efficient than the granulate, reaching the equilibrium after 60 min of contact, for the dye solution with and without sucrose. The negative effect of pH was linked to changes in the adsorbent surface load, with Zero Load Potential (PCz) value of 5.0, this trend is consistent, since under the tested conditions the pH region (between 5.5 and 8.5) was above the PCz, indicating activated charcoal presents negative surface charge, which intensifies with increasing pH, favoring the repulsion between the charcoal and the bright blue dye (anionic dye). The temperature showed significant positive effect indicating that the adsorptive process is endothermic. In relation to pigmentation removal, the best values were 54.83 and 51.21% for the dye solution with and without sucrose, respectively. For the reprocessing solution, the color reduction was 90.62 and 80.22%, for the red and blue color, respectively. As conclusion, it can be affirmed that the oxidative processes were not efficient for the removal of pigmentation under the conditions of the studied sample, whereas the adsorptive process, using activated carbon, was efficient, and the presence of sugar favored the dye adsorption and minimizing The effects of pH on the process, the temperature had a positive effect and the coal size was the main variable that influenced the process.

Key-words: Syrup of reprocess. Food coloring. Oxidative processes. Adsorptive process. Activated charcoal.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural do corante alimentício Azul Brilhante (C.I. 42090)..... 18

Figura 2 – Fluxograma de elaboração de bala dura. 19

Figura 3 – Diferentes formas de carvão ativado em pó (a), granulado (b) e extrusado (c). 26

Figura 4 - Aparato experimental da unidade de ozonização. 29

Figura 5 - Aspecto visual da matriz de corante azul brilhante antes (a) e após (b) o tratamento de ozonização. 37

Figura 6 - Variação da remoção de cor do corante azul brilhante com o tempo de contato para as três condições avaliadas empregando com agente oxidante o peróxido de hidrogênio. 38

Figura 7 - Imagens microscópicas do carvão ativado em pó (a) e granulado (b) aumentadas 40x. 40

Figura 8 - Imagem do corante alimentício azul brilhante (10 $mg.L^{-1}$) (a) e seu espectro de absorção na região visível do espectro (b). 41

Figura 9 - Curva de calibração para as análises de cinética de adsorção com diferentes concentrações de corante. 42

Figura 10 – Efeito do tempo de contato na adsorção de corante diluído em água destilada e em solução de sacarose 45 ºBrix para o carvão ativado em pó. 43

Figura 11 - Isotermas de adsorção para o corante diluído em água destilada em diferentes temperaturas e pH. 45

Figura 12 - Gráfico de Pareto da adsorção do corante diluído em água destilada (1 h de contato). 47

Figura 13 - Superfície de resposta para a capacidade de adsorção do corante diluído em água utilizando como adsorvente o carvão ativado em pó. 48

Figura 14 - Curva de contorno para a capacidade de adsorção do corante diluído em água utilizando como adsorvente o carvão ativado em pó. 48

Figura 15 - Isotermas de adsorção para o corante diluído em solução de sacarose 45 ºBrix em diferentes temperaturas e pH. 50

Figura 16 - Gráfico de pareto da adsorção do corante diluído em solução de sacarose 45 ºBrix (1 h de contato)..... 52

Figura 17 - Cálculo do calor de adsorção segundo a equação de van't Hoff para pH 8,5. 53

Figura 18 - Isotermas de adsorção para o corante diluído em água destilada e em solução de sacarose 45 ºBrix utilizando como adsorvente o carvão granulado. 54

Figura 19 - Imagem da calda de reprocesso (calda real) (a) e seu espectro de absorção na região visível do espectro (b). 56

Figura 20 - Aspecto visual e valores médios de absorbância para a calda filtrada e após o tratamento com diferentes concentrações de carvão ativado em pó..... 58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial 2^2 para os ensaios de adsorção de corante a 70 ºC, 100 rpm e 1 h..... 34

Tabela 2 - Distribuição do tamanho de partícula do carvão ativado em pó e granulado.39

Tabela 3 - Matriz do delineamento experimental completo 2^2 (valores codificados e reais das variáveis independentes) e respostas dos valores de K e N para a isoterma de Langmuir e k e n para a isoterma de Freundlich para o corante diluído em água destilada. 45

Tabela 4 - Análise de variância para avaliação da significância estatística do modelo para a capacidade de adsorção do corante diluído em água destilada utilizando carvão ativado em pó. 48

Tabela 5 - Matriz do delineamento experimental completo 2^2 (valores codificados e reais das variáveis indepententes) e respostas dos valores de K e N para a isoterma de Langmuir e k e n para a isoterma de Freundlich para o corante diluído em solução de sacarose..... 51

Tabela 6 - Parâmetros termodinâmicos. 53

Tabela 7 - Valores de K e N para a isoterma de Langmuir e k e n para a isoterma de Freundlich para o corante diluído em água destilada e em solução de sacarose 45 ºBrix utilizando como adsorvente o carvão granulado. 55

Tabela 8 - Cor objetiva (L*, a*, b*, C* e Hº) da calda filtrada e tratada com diferentes concentrações de carvão ativado em pó. 56

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação (1).....22
Equação (2).....22
Equação (3).....22
Equação (4).....23
Equação (5).....23
Equação (6).....32
Equação (7).....32
Equação (8).....33
Equação (9)..... 34
Equação (10).....35
Equação (11).....35
Equação (12).....35
Equação (13).....47

LISTA DE ABREVIAÇÃO

Å: angstrom;

a*: intensidade da cor vermelha (+) ou verde (-);

b*: intensidade da cor amarela (+) ou azul (-);

Ceq: concentração da solução no equilíbrio ($mg.L^{-1}$);

C_0: concentração inicial de adsorbato ($mg.L^{-1}$);

C_t: concentração de adsorbato no momento t ($mg.L^{-1}$);

C*: Chroma;

E^o: potencial de oxidoredução (V);

H^o: ângulo Hue

k: capacidade de adsorção;

K: constante de equilíbrio;

K_L: constante de adsorção de Langmuir ($L.mg^{-1}$);

L*: luminosidade;

m: massa do adsorvente (g);

n: afinidade do sistema adsorvente-adsorvato;

N: massa do soluto para saturação do adsorvente;

p-valor: probabilidade de significância;

PCz: Ponto de Carga Zero;

qeq: quantidade adsorvida ($mg.g^{-1}$);

qt: quantidade de adsorvente por unidade de massa de adsorvente no tempo t ($mg.g^{-1}$);

R: constante universal dos gases (8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$);

R^2: coeficientes de correlação linear;

T: temperatura absoluta em Kelvin (K);

V: volume de solução (L);

ΔG°: energia de Gibbs ($kJ.mol^{-1}$);

ΔH°: entalpia padrão ($kJ.mol^{-1}$);

ΔS°: entropia padrão ($J.mol^{-1}.K^{-1}$);

λ: comprimento de onda.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 14
2 OBJETIVOS 16
2.1 Objetivo geral 16
2.2 Objetivos específicos 16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 17
3.1 Corantes alimentícios 17
3.1.1 Azul brilhante 18
3.2 Indústria de *Candies* 18
3.2.1 Processo de elaboração de bala tipo dura 19
3.1.2 Reprocesso de calda de bala 20
3.3 Remoção de pigmentação para reaproveitamento da calda de reprocesso 20
3.3.1 Processos oxidativos 21
3.3.1.1 Ozônio 21
3.3.1.2 Peróxido de hidrogênio 22
3.3.2 Processos adsortivos 23
3.3.2.1 Carvão Ativado 25
4 METODOLOGIA 28
4.1 Ensaios oxidativos 28
4.1.1 Tratamento com ozônio 28
4.1.2 Tratamento com peróxido de hidrogênio 29
4.2 Ensaios adsortivos 30
4.2.1 Caracterização dos adsorventes 30
4.2.1.1 Microscopia óptica 30
4.2.1.2 Determinação da granulometria 30
4.2.1.3 Determinação do número de iodo do carvão 30
4.2.1.4 Determinação do potencial Zeta 31
4.2.2 Caracterização das soluções do corante azul brilhante e da calda de reprocesso 31
4.2.2.1 Análise espectrofotométrica e curva de calibração 31
4.2.2.2 Determinação do pH e do teor de açúcar (ºBrix) 32
4.2.2.3 Determinação objetiva de cor 32
4.2.3 Ensaios adsortivos com o corante azul brilhante 32
4.2.3.1 Cinética de adsorção 32
4.2.3.2 Capacidade adsortiva do carvão ativado em pó 33

4.2.3.3 Parâmetros termodinâmicos 35
4.2.3.4 Capacidade adsortiva do carvão ativado granulado 35
4.2.4 Testes de adsorção com a calda de reprocesso 36
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 37
5.1 Ensaios oxidativos 37
5.5.1 Processo de ozonização 37
5.5.2 Processo com peróxido de hidrogênio 38
5.2 Ensaios adsortivos 39
5.2.1 Caracterização dos adsorventes 39
5.2.1.1 Número de iodo e Ponto de Carga Zero (PCz) 40
5.2.2 Ensaios adsortivos empregando o corante azul brilhante 41
5.2.2.1 Espectros de absorção e curva de calibração 41
5.2.3 Cinética de adsorção 43
5.2.4 Capacidade adsortiva para o carvão ativado em pó 44
5.2.4.1 Ensaios empregando soluções aquosa do corante 44
5.2.4.2 Ensaios empregando soluções do corante diluído em sacarose a 45 ^{o}Brix 49
5.2.5 Ensaios de adsorção com o carvão granulado 54
5.2.6 Ensaios adsortivos empregando a calda de reprocesso 55
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS 60
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 61
REFERÊNCIAS 62
APÊNDICE A 69

1 INTRODUÇÃO

A indústria de balas é uma das mais importantes do mundo, e uma grande consumidora de açúcar, cacau, gorduras, emulsificantes, corantes e aromas, entre outros (ZAJDA; ALEKSANDER-KWATERCZAK, 2019). O resíduo gerado apresenta em sua composição componentes que demandam uma grande quantidade de oxigênio para sua degradação e, que sem tratamento, adequado podem provocar um grave impacto ao meio ambiente (MAQBOOL et al., 2017).

Além do alto custo do tratamento dos efluentes, a indústria de balas enfrenta um outro problema em relação aos produtos em desconformidade com o padrão de qualidade. Esses produtos podem ser transformados em calda, chamada calda de reprocesso, essa pode ser reintroduzida na linha de produção e incorporada em novos produtos, evitando o desperdício de produtos de alto valor agregado.

Entretanto, devido a sua pigmentação variada, a incorporação da calda de reprocesso na elaboração de novos produtos apresenta um inconveniente, pois a mesma deve ser armazenada até a elaboração de um produto de mesma cor ou mais escura, o que gera um acúmulo de material, muitas vezes por um longo período, que pode propiciar a deterioração do produto. Dessa forma, a remoção da pigmentação pode promover um melhor aproveitamento da calda de reprocesso, que sem pigmentação pode ser reaproveitada em novos produtos, não influenciando sua cor final.

A remoção de corantes em matrizes com grande quantidade de açúcar pode ser realizada por processos oxidativos, entre eles, a ozonização (BENINCÁ et al., 2013; ZHU et al., 2013) e o processo que utiliza o peróxido de hidrogênio (MORETTO, 2011).

O ozônio é usado no tratamento de efluente, pois é um forte oxidante solúvel em água, sendo mais eficaz para águas residuais bem diluídas, já em águas com alta carga de compostos orgânicos é usado como fase preliminar ou para polimento final do efluente (ZAJDA; ALEKSANDER-KWATERCZAK, 2019).

O peróxido de hidrogênio é um agente oxidante reativo, que pode ser utilizado na presença ou não de catalisador (Fe, Mn, TiO_2), com ou sem fonte de irradiação (UV), visando gerar radicais livres $OH^{\bullet}$ capazes de mineralizar substâncias orgânicas refratárias, presentes nos efluentes industriais (ARAUJO; YOKOYAMA; TEIXEIRA, 2006).

Os processos não oxidativos também podem ser aplicados, os mais comuns são a adsorção (OZSOY; VAN LEEUWEN, 2010), a biodegradação (ATASHI et al., 2010; TANKSALI, 2013) e a eletrocoagulação (BYADGI et al. 2017; SAHU, 2017). Porém, a escolha do método, deve levar em conta o fato que o material descorado será utilizado na elaboração de alimentos, sendo assim, o processo não pode produzir substâncias que apresentem risco ou toxicidade para o consumidor.

A adsorção utilizando carvão ativado é um processo muito utilizado na adsorção de corantes (ZAJDA; ALEKSANDER-KWATERCZAK, 2019), pois é um material com grande área superficial e porosidade, que adsorve muito bem os compostos orgânicos (DAKHIL, 2013).

A utilização do carvão ativado é citada por alguns autores como uma alternativa para a remoção da cor em produtos alimentícios ricos em açúcar, como calda de bala (MAKIYA, 1996), calda de doce de fruta (OZSOY; VAN LEEUWEN, 2010) e melaço de beterraba (BERNAL et al., 2016). Nesse sentido, há uma necessidade do desenvolvimento, estudo e otimização de métodos que sejam capazes de remover a pigmentação da calda de reprocesso da indústria de balas, para reaproveitamento da mesma.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi aplicar diferentes processos, oxidativo e adsortivo, para remover a pigmentação de calda de reprocesso de bala tipo dura, visando ampliar sua adição na elaboração de novos de produtos similares.

2.2 Objetivos específicos

Para alcançar o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram delineados:

- Avaliar a eficiência de processos oxidativos empregando peróxido de hidrogênio e ozonização na remoção da pigmentação do corante azul brilhante, aplicando a melhor condição na calda de reprocesso;
- Avaliar a cinética do processo adsortivo empregando carvão ativado comercial, granulado e em pó, na remoção da pigmentação do corante azul brilhante diluído em solução aquosa e de sacarose;
- Verificar o efeito da granulometria do carvão ativado na remoção da pigmentação do corante azul brilhante diluído em solução aquosa e de sacarose;
- Avaliar o efeito do pH e da temperatura na eficiência da remoção da pigmentação de soluções aquosas e de sacarose, utilizando carvão ativado em pó;
- Determinar a eficiência da remoção da pigmentação da calda de reprocesso, utilizando a melhor condição do método adsortivo, definido na etapa experimental.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste item foi apresentada uma breve revisão bibliográfica sobre corantes alimentícios, elaboração de balas duras e processos oxidativo e adsortivo utilizados para a remoção da pigmentação.

3.1 Corantes alimentícios

Os corantes na indústria de balas são usados para melhorar a aparência do produto e atrair os consumidores, devido ao grande crescimento deste setor, há uma competitividade entre as empresas, que necessitam investir no desenvolvimento novos produtos, cada vez mais atraentes. Para atingir este objetivo, as indústrias não abrem mão do uso de aditivos, principalmente os corantes (MARMITT; PIROTTA; STÜLP, 2010).

A legislação brasileira (BRASIL, 1977) define os corantes alimentícios, como os aditivos responsáveis por conferir, intensificar ou restaurar a cor de um alimento. Os corantes utilizados em alimentos e bebidas são classificados em: corante orgânico natural, orgânico sintético, artificial, orgânico sintético idêntico ao natural, inorgânico, caramelo e caramelo por processo de amônia.

Os corantes naturais mais usados na indústria de alimentos são os extratos de urucum, carmim de cochonilha, curcumina, antocianina, betalaínas e carotenoides. Entretanto, a grande maioria dos corantes utilizados em alimentos são pigmentos artificiais (TORO, 2016).

Os corantes artificiais possuem uma ampla gama de cores, proporcionando praticamente todas as tonalidades do espectro visível de cor, na sua maioria, esses corantes, apresentam também alta estabilidade, uniformidade da cor, alto poder tintorial, isenção de contaminação microbiológica e custo consideravelmente baixo (CONSTANT; STRINGHETA; SANDI, 2002).

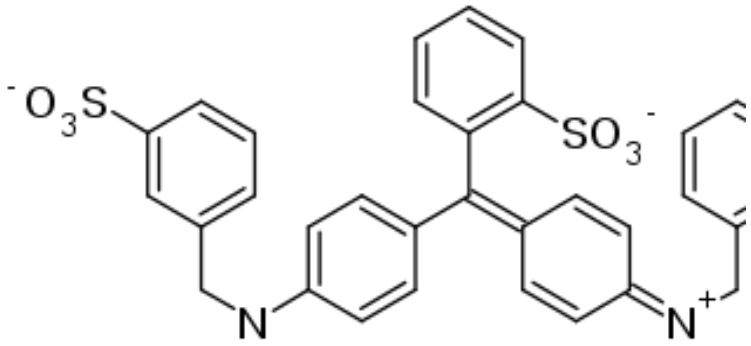
A Resolução n° 387, de 5 de agosto de 1999, da ANVISA (BRASIL, 1999), estabelece a permissão do uso em alimentos de apenas onze corantes artificiais: amarelo tartrazina (CI 19140), amarelo crepúsculo (CI 15985), amaranto (CI 16185), ponceau 4R (CI 16255), eritrosina (CI 45430), vermelho 40 (CI 16035), azul indigotina (CI 73015), azul brilhante FCF (CI 42090), azul patente V (CI 42051), azorrubina (CI

14720) e verde rápido (CI 42053), contendo ainda no rótulo do produto a informação, colorido artificialmente.

3.1.1 Azul brilhante

O corante azul brilhante (FD&C Blue nº 1; INS 133; E133) (Figura 1) é um corante aniônico sintetizado a partir da tinta do alcatrão de carvão. Na indústria de alimentos, é utilizado em laticínios, balas, cereais, queijos, recheios, gelatinas, licores, refrescos. Sua ingestão diária aceitável (IDA) é de 10 mg/kg de peso corpóreo (NETTO, 2009).

Figura 1 - Fórmula estrutural do corante alimentício Azul Brilhante (C.I. 42090).



Fonte: Zhu et al. (2013).

Assim, como o verde rápido e o azul patente V, o azul brilhante pertence a classe dos corantes trifenilmetanos, estes corantes apresentam em sua estrutura três radicais arila ligados a um átomo de carbono central, além de grupos sulfônicos, que lhe confere solubilidade em água (PRADO; GODOY, 2003).

3.2 Indústria de *Candies*

A legislação brasileira define balas e produtos similares a balas, como o produto constituído por açúcar e ou outros ingredientes, que pode apresentar recheio, cobertura, formato e consistência variados (BRASIL, 2005).

A produção de balas e gomas em 2018, segundo a Associação Brasileira da Indústria de Chocolates, Amendoim e Balas, foi de 278 mil ton, sendo 8,6% menor que no ano 2017. Em relação ao consumo aparente, o valor foi de 204 mil ton, já os valores

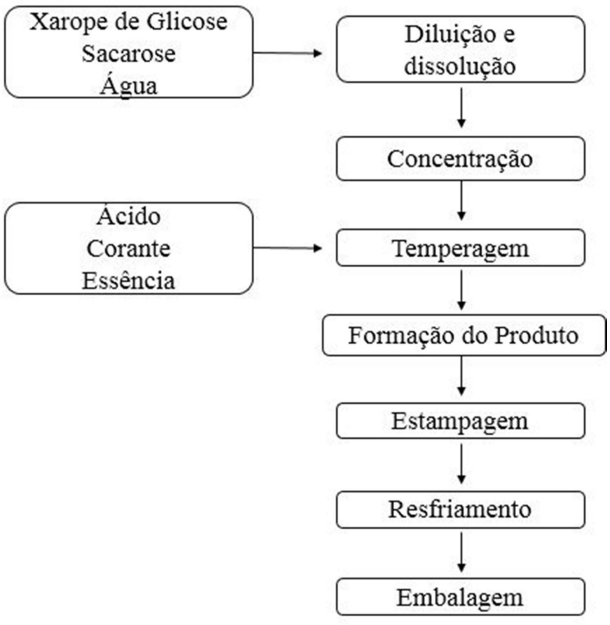
de importação e exportação foram de 13 e 88 mil ton, respectivamente (ABICAB, 2019).

A indústria de balas, pirulitos e chicletes é uma grande consumidora de corantes, principalmente, o amarelo tartrazina e crepúsculo, vermelho 40, azul brilhante, vermelho eritrosina e dióxido de titânio, e sua utilização pode ser na forma diluída, isolada ou combinada com dois ou mais corantes, para se obter a tonalidade desejada (PAZZOTI, 2013).

3.2.1 Processo de elaboração de bala tipo dura

A bala dura é um produto cristalino, colorido e aromatizado, com adição de ácido e umidade de 2 a 3%. Este produto é supersaturado e tende a cristalizar, dessa forma, para que a bala apresente bom estado vítreo, transparência e brilho, os teores de açúcares e umidade devem ser controlados, assim como o sistema de cozimento e as demais condições de produção (MAKIYA, 1996). As etapas de elaboração de bala dura estão apresentadas na Figura 2.

Figura 2 – Fluxograma de elaboração de bala dura.



Fonte: Adaptado de Makiya, 1996.

Spanemberg (2010) descreve o iníco do processo de produção de bala tipo dura com a diluição dos ingredientes em um tanque de mistura com agitação constante.

Após, a massa é cozida em tachos serpentina com extração descontínua, passando para uma câmara de vapor com temperaturas de 149 a 152 ºC, para reduzir a água a aproximadamente 2 a 3%, sendo em seguida, depositados em moldes ou em mesas para o resfriamento.

A temperagem é realizada em esteiras de aço inoxidável, que são resfriadas por água fria, nesta etapa são adicionados os ácidos orgânicos e demais aditivos na massa. Por fim, a massa é submetida à formação, estampagem, resfriamento e embalagem (SPANEMBERG, 2010).

3.1.2 Reprocesso de calda de bala

Segundo Makiya (1996), os descarte diários da indústria de balas com produtos em não conformidade e rebarbas podem atingir 4 a 5%, as etapas de formação e estampagem são as que causam maiores desperdícios, gerando perdas de produtos para a indústria e geração de um resíduo altamente poluente, que demanda um alto custo de tratamento.

Para reduzir perdas, a indústria deve calibrar equipamentos e revisar o processo, no entanto, quando há a geração de produtos que não podem ser comercializados, devido à sua cor ou forma não estarem em conformidade com o controle de qualidade, os mesmos pode ser fundidos e transformados em calda (calda de reprocesso), para que possam ser reincorporados a linha de produção (MAKIYA, 1996).

3.3 Remoção de pigmentação para reaproveitamento da calda de reprocesso

Entretanto, a cor presente na calda de reprocesso pode ser um inconveniente, pois dificulta o reaproveitamento da mesma em novos produtos, já que a mistura de cores diferentes pode influenciar na cor final e gerar um produto com uma cor indesejada.

O armazenamento desta calda colorida por longos períodos, para que a mesma seja posteriormente adicionada a produção de um produto com sua cor correspondente, também torna-se inviável, devido a processos de oxidação e deterioração microbiana que podem ocorrer na calda (OZSOY; VAN LEEUWEN, 2010).

Nesse sentido, são necessários estudos que desenvolvam processos que removam a pigmentação da calda de reprocesso, para que seja empregada na fabricação

de novos produtos, diminuido custos e desperdícios para indústria e ao mesmo tempo, fornecendo alimentos seguros e de qualidade para o consumidor.

3.3.1 Processos oxidativos

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) consistem na produção de espécies químicas altamente oxidantes, como o radical hidroxila ($OH^{\bullet}$), que pode reagir com diveras substâncias contaminantes (PESTANA et al., 2017). Segundo Dias et al. (2018), a vantagem dos POAs, é que os poluentes são destruídos, e não apenas transferidos para outra fase, como ocorre com os métodos de tratamento de efluentes convencionais.

Os POAs ter sua geração de radicais elevada, e assim aumentar sua eficiência, com a combinação de agentes oxidantes, como irradiação (ultravioleta, luz negra, ultrassom) e com catalisadores (íons metálicos ou fotocatalisadores) (RIBEIRO et al., 2015).

Os processos oxidativos utilizando agentes oxidantes, como ozônio, H_2O_2, luz UV, com o uso de catalizadores, podem quebrar o grupo funcional responsável pela cor dos corantes orgânicos, devido a sua elevada capacidade oxidativa (FAHMI; ABIDIN; RAHMAT, 2011).

3.3.1.1 Ozônio

O ozônio (O_3) é um agente oxidante forte (E^o de 2,08 V), seu processo de oxidação é direto, seletivo e rápido, agindo principalmente sobre íons e compostos orgânicos dissociados (DENG; ZHAO, 2015; COLLIVIGNARELLI et al., 2019).

A produção de ozônio pode ocorrer pela exposição do O_2 à luz ultravioleta, eletrólise do ácido perclórico ou descarga eletroquímica (ALMEIDA et al., 2004). A reação com ozônio pode ocorrer pelo mecanismo direto ou indireto. No primeiro caso, o sistema é heterogêno, o ozônio *in situ*, na forma gasosa, reage diretamente com as substâncias orgânicas na fase líquida (Equação 1), já no mecanismo indireto, há decomposição do ozônio em meio aquoso e formação do radical hidroxila (Equação 2 e 3) (SANTOS et al., 2011).

$$O_3(aq) + org\hat{a}nicos \rightarrow R^{\cdot} \rightarrow produtos\ da\ oxidação \quad (1)$$

$$O_3(aq) + OH^- \rightarrow OH^{\cdot} \quad (2)$$

$$OH^{\cdot} + org\hat{a}nicos \rightarrow produtos\ da\ oxidação \quad (3)$$

O ozônio apresenta algumas vantagens, entre elas, pode ser utilizado na forma gasosa, sem aumentar o volume de líquido do tratamento e sem gerar lodo, sendo um método rápido e eficaz para remover corantes. Como desvantagens, seu tempo de meio-vida é curto (cerca de 20 min.), apresenta um alto custo, é instável e pode gerar subprodutos tóxicos (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018).

A fim de aumentar a eficiência de degradação de poluentes, o ozônio pode ser combinado com outros agentes oxidantes e catalisadores, como: O_3/UV, O_3/H_2O_2, O_3/Fe^{2+}, O_3/Fe^{2+}/UV, $O_3/H_2O_2/Fe^{2+}$, entre outros (KURBUS et al., 2003). A ozonização pode ser utilizada na etapa de pré-tratamento ou para o polimento final na remoção de cor.

Benincá et al. (2013) avaliaram o processo de ozonização para tratar o esgoto bruto da indústria de confeitaria, e observaram uma redução na cor da água residuai bruta de aproximadamente 90%.

3.3.1.2 Peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é uma substância incolor, com odor característico, não inflamável e miscível em água. Porém, deve-se tomar algumas precauções durante seu uso, pois quando misturado com algumas substâncias orgânicas, em determinadas concentrações, pode ser explosivo e causar problemas de saúde, como queimadura química e irritação na pele (ROCHA, 2010).

Em relação à suas demais características, possui um potencial redox (Eº 1,78 V) que lhe permite atuar como oxidante contra moléculas orgânicas, incluindo alguns corantes (COLLIVIGNARELLI et al., 2019). Não absorve a luz visível e absorve pouca radiação ultravioleta UV com comprimento de onda acima de 280 nm, dessa forma é necessária a sua ativação para que ocorra fissão homolítica (BRITO; SILVA, 2012).

O peróxido de hidrogênio quando armazenado corretamente, geralmente, é estável em temperatura ambiente, no entanto, em algumas condições pode dissociar-se, conforme a Equação 4, gerando água e oxigênio (COLLIVIGNARELLI et al., 2019).

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2 \quad (4)$$

Outro meio de decomposição do peróxido de hidrogênio é o método indireto, que combina a luz UV (Equação 5), gerando o radical hidroxila (Eº 2,80 V), um agente químico com maior poder de oxidação, sendo mais eficiente para o tratamento de efluentes do que o H_2O_2 (MARTINS, 2011).

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2 \cdot OH \quad (5)$$

O radical hidroxila gerado a partir de peróxido de hidrogênio, pode ser utilizado para a degradação de diversos poluentes orgânicos em efluentes, entre eles os corantes (BRITO; SILVA, 2012).

Amorim, Leão e Moreira (2009) investigaram a degradação do corante RR195, utilizando peróxido de hidrogênio com e sem radiação UV, e observaram que a concentração de 100 $mg.L^{-1}$ de H_2O_2 provocou 10% de descoloração da solução aquosa contendo o corante na concentração de 100 $mg.L^{-1}$, após 2 h de contato. Porém, o processo UV/H_2O_2 foi capaz de remover 75% da cor após 2 h de reação.

Pirotta e Stulp (2010) utilizaram o método UV/H_2O_2, com H_2O_2 a 30 $mmol.L^{-1}$, para reduzir a coloração de uma mistura contendo 6 corantes (amarelo crepúsculo, azul indigotina, eritrosina, amarelo tartrazina, amaranto e azul brilhante FCF), em uma proporção de 30 $mg.L^{-1}$ cada, totalizando 180 $mg.L^{-1}$ de efluente final. Como resultado, os autores verificaram uma redução da coloração do efluente de 96,4% e uma redução da Demanda Química de Oxigênio de 38,56%.

3.3.2 Processos adsortivos

A adsorção consiste em uma interação química (quimissorção) ou física (fisissorção) entre um adsorvato e um adsorvente. Porém, ambos podem ocorrer ao mesmo tempo ou em situações intermediárias, o que torna difícil sua identificação (COELHO et al., 2014).

Na quimiossorção há uma ligação química forte, devido a troca ou compartilhamento de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente. Entre suas características estão sua alta especificidade, elevado calor de

adsorção (20 kcal.mol^{-1}), ocorrência localizada nos sítios ativos, irreversibilidade, velosidade relativamente lenta e adsorção somente em monocamada (NASCIMENTO et al., 2014).

A adsorção física ocorre devido às forças de Van der Waalls, uma ligação fraca entre o adsorbato e à superfície do adsorvente (COELHO et al., 2014). As características da fisissorção são: calor de adsorção baixo (10 kcal.mol^{-1}), inespecificidade, ocorrência em toda superfície do adsorvente (não localizada), rápida, reversível, a natureza química do adsorvato não é alterada, não há dissociação de espécies adsorvidas, não há transferência de elétrons, mas pode ocorrer polarização do adsorbato e a adsorção pode ser mono ou multicamada (NASCIMENTO et al., 2014).

Os fatores que podem afetar a adsorção são muitos, no caso da adsorção de corantes, os principais são o pH, a temperatura, a concentração do corante e do adsorvente. O pH da solução influencia na ionização da molécula adsortiva e nas propriedades da superfície do adsorvente (YAGUB et al., 2014).

A temperatura é outro fator que afeta a capacidade adsortiva, quando esta aumenta com o aumento da temperatura, o processo é endotérmico, pois há uma maior mobilidade das moléculas e mais sítios ativos disponíveis no adsorvente, no entanto, quando há uma diminuição na adsorção com o aumento de temperatura, o processo é exotérmico, e pode ser causado pela diminuição das forças de adsorção entre as espécies de corante e os sítios ativos na superfície do adsorvente (SALLEH et al., 2011; YAGUB et al., 2014).

A porcentagem da remoção do corante depende da relação entre a concentração inicial do corante e dos sítios disponíveis para ligação, pois o aumento da concentração do corante pode saturá-los, no entanto, quando na fase inicial, um aumento na concentração de corante pode aumentar a força motriz de transferência, aumentando a capacidade adsortiva (YAGUB et al., 2014).

Em relação a quantidade de adsorvente, a mesma, geralmente, quando aumentada, aumenta a taxa de remoção, devido à maior disponibilidade de sítios ativos (YAGUB et al., 2014). Um bom adsorvente deve apresentar as seguintes características: alta capacidade de adsorção, elevada área de superfície e porosidade, rápida adsorção, remoção de uma amplo espectro de moléculas, capacidade atuar em uma ampla faixa de temperatura e pH (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018).

De acordo com Li, Mu e Yang (2019), na adsorção de corantes podem ser empregados diveros adsorventes, como carvão ativado, materiais de troca iônica, zeólitas e argilas.

3.3.2.1 Carvão Ativado

O carvão ativado é um material carbonáceo, que possui alta porosidade, área superficial, estabilidade físico-química e capacidade adsortiva (MACHROUHI et al., 2019). Devido a essas propriedades, é o adsorvente mais empregado em processos de adsorção para o tratamento de água potável ou residual, sendo aplicado na remoção de moléculas orgânicas e inorgânicas, como corantes, odores, saborizantes, metais pesados e poluentes tóxicos (MEZOHEGYI et al., 2012; KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018).

Segundo Katheresan, Kansedo, Lau (2018) a capacidade adsortiva e a área superficial do carvão ativado depende do material precursor, bem como de seu conteúdo de carbono, método de obtenção e condições de tratamento.

A matéria-prima para a produção de carvão ativado comercial é obtida de materiais com alto teor de carbono, como madeira, fibras, cascas, caroços, antracito, carvão mineral, coque de petróleo, fibras rayon, PAN-poliacrilonitrila, entre outros (ARAÚJO et al., 2018). O processo de produção de carvão ativado consiste em duas etapas: a carbonização e a ativação, sendo que a ativação pode ser realizada pela via física ou química (MACHROUHI et al., 2019).

Na ativação física, a pirólise do material é realizada em temperaturas entre 400 e 850 ºC, sem oxigênio (ABIOYE; ANI, 2015). O material carbonizado apresenta baixa porosidade e área superficial, sendo então, necessária a ativação, que pode ser realizada utilizando gases oxidantes, como dióxido de carbono, ar, vapor ou suas misturas, em temperaturas elevadas (600 a 1000 ºC), que eliminam massa interna de carbono (alcatrão) e voláteis, aumentando a área superficial e a porosidade do material carbonizado (MENYA et al., 2018).

Segundo Machrouhi et al. (2019), quando o processo de ativação é químico, a temperatura de carbonização do material é de 400 a 600 °C. A ativação é realizada por meio de agentes desidratantes, como ácido fosfórico e sulfúrico ou hidróxido de sódio e potássio, ou ainda cloreto de hidrogênio e zinco (HASSAN et al., 2020).

Apesar do alto custo de produção e comercialização do carvão ativado (OGATA; IMAI; KAWASAKI, 2015), seu uso é bastante difundido no tratamento de água e efluentes, devido á sua simplicidade de operação, boa capacidade de adsorção, alta taxa de disponibilidade e possibilidade, em alguns casos, de regeneração (SHOKRY; ELKADY; HAMAD, 2019).

O carvão ativado, quanto ao tamanho dos poros, segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) pode ser classificado em microporos, com diâmetro médio menor que 2 nm, mesoporos, com diâmetro médio entre 2 e 50 nm e macroporos, com diâmetro médio maior que 50 nm (ARAÚJO et al., 2018).

De acordo com Abioye e Ani (2015), o carvão ativado com microporos pode ser utilizado em processos de adsorção para remover moléculas menores que 1 nm, enquanto que os meso e macroporos são usados para remover moléculas maiores que 1 nm e quando há necessidade de uma rápida adsorção.

O carvão ativado pode ser comercializado em em pó, granulado ou extrusado (HASSAN et al., 2020) (Figura 3), com aplicações em diversas áreas, como medicina, tramento de água potável e residual, purificação e armazenamento de gases, catálise, recuperação de metais, entre outras (KWIATKOWSKI, 2012).

Figura 3 – Diferentes formas de carvão ativado em pó (a), granulado (b) e extrusado (c).

(a) (b) (c)

Fonte: adaptado de Çeçen (2014).

O carvão ativado em pó, com tamanho de partícula menor que 0,18 mm e diâmetro médio menor que 0,25 mm, pode ser empregado diretamente no tratamento de líquidos em batelada, sendo removido do meio por centrifugação ou filtração (RASHIDI; YUSUP, 2017; FISCHER et al., 2019).

O carvão ativado granulado varia o tamanho de partícula de 0,2 a 5 mm (RASHIDI; YUSUP, 2017), e é utilizado na adsorção de gases e líquidos, principalmente em processos contínuos, podendo ser regenerado após o uso, o que o

torna mais versátil e portanto mais caro (TANCREDI et al., 2004). Porém, como sua área superficial é menor, deve-se aumentar o tempo de contato para a adsorção ser eficiente (FISCHER et al., 2019).

O carvão ativado extrusado na forma de *pellets* é obtido a partir do carvão ativado em pó, que é aglutinado e fundido em cilindros de 0,8 a 5 mm. Sua aplicação é recomendada para adsorção de gases. Entre suas vantagens, estão baixa queda de pressão, baixo teor de poeira e alta resistência mecânica (RASHIDI; YUSUP, 2017).

A remoção de pigmentos em produtos alimentícios utilizando carvão ativado foi estudada por diversos autores (PANCHANGAM; JANAKIRAMAN, 2012; MIYAGI; NABETANI; NAKAJIMA, 2013; ZHANG et al., 2015; BERNAL et al., 2016; SOLÍS-FUENTES et al., 2019). Entretanto, apenas dois trabalhos empregaram carvão ativado para a remoção de cor, visando a reintrodução do produto descorado na linha de processamento, um sobre calda doce de fruta Ozsoy e van Leeuwen (2010) e outro sobre calda de bala Makiya (1996).

4 METODOLOGIA

Neste item foram descritas as metodologias utilizadas no desenvolvimento deste estudo, relacionados a metodologia dos processos oxidativos e adsortivos, a fim de remover pigmentos de calda de reprocesso da indústria de balas.

4.1 Ensaios oxidativos

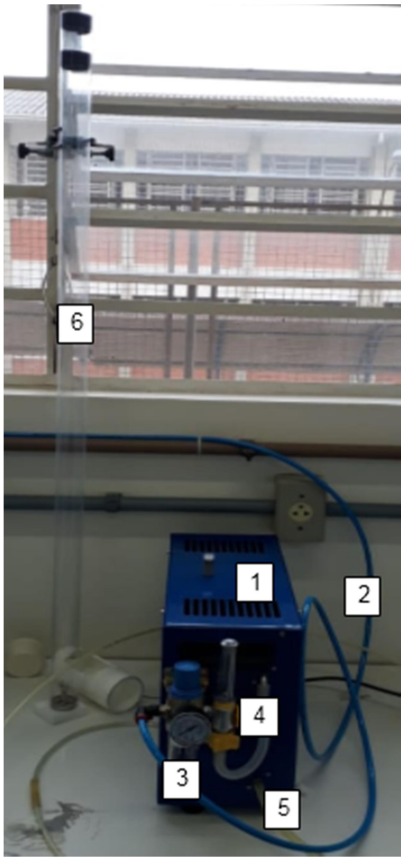
4.1.1 Tratamento com ozônio

Os ensaios empregando a tecnologia de ozônio para avaliar a remoção de cor da matriz de corante azul brilhante, foram realizados na mesma concentração da indústria, 25 $mg.L^{-1}$. As condições experimentais foram determinadas em ensaios preliminares, sendo definidas como: 50 mL de solução de corante (25 $mg.L^{-1}$), tempo reacional de 25 a 90 min, vazão de ozônio de 2 $L.min^{-1}$, pressão de 1,5 bar e a temperatura ambiente (~20 ºC).

O ensaio com a calda de reprocesso foi realizado com a melhor condição do teste com o corante azul brilhante, empregando 50 mL de amostra real, ou seja, de calda de reprocesso a 45 ºBrix, concentração de sacarose utilizada na indústria de balas. Como resposta monitorou-se a variação visual da coloração do corante azul brilhante e da calda de reprocesso.

A Figura 4 mostra o aparato experimental utilizado, sendo este composto pelo ozonizador (Oz Engenharia) (1), responsável por concentrar o ozônio inserido através do ar comprimido (2), sendo controlado por um manômetro (3), a vazão do gás ozônio inserido no tubo de amostra (6), através da mangueira de saída (5) é monitorada pelo controlador de vazão (4), sendo este monitorado constantemente de acordo com o comportamento da solução em análise.

Figura 4 - Aparato experimental da unidade de ozonização.



Fonte: a autora

4.1.2 Tratamento com peróxido de hidrogênio

A avaliação do peróxido de hidrogênio como agente de oxidação foi conduzida em béqueres de 100 mL, empregando 50 mL de uma solução aquosa de corante azul brilhante (25 $mg.L^{-1}$), em temperatura ambiente (25 ºC) e agitação magnética constante (500 rpm). Foram avaliadas três porcentagens (1; 3 e 5% (v/v) de adição de peróxido a 32% (v/v) (Proton Química).

A remoção de cor foi acompanhada durante 120 min de reação, sendo retiradas alíquotas de 0,5 mL de amostra em 5, 10, 15, 30, 60, 90 e 120 min, as qual foram diluídas com água destilada em balões volumétricos de 5 mL. Posteriormente, as amostras foram submetidas a análise espectrofotométrica, empregando um espectrofotômetro UV-Vis (Agilent, modelo 8453), no comprimento de onda de 628 nm.

Com a melhor condição do teste com o corante azul brilhante, foi conduzido um ensaio empregando 50 mL de calda de reprocesso a 45 ºBrix, concentração de sacarose utilizada na indústria de balas.

4.2 Ensaios adsortivos

4.2.1 Caracterização dos adsorventes

4.2.1.1 Microscopia óptica

Os carvões ativados, em pó e granulado, foram depositados em lâminas e posteriormente, com o auxílio de uma câmera fotográfica (Moticam 580, modelo 0715 CVDA -580), acoplada ao microscópio óptico (Zeiss, modelo Standard 20), foram tiradas as fotografias com o aumento de 40x.

4.2.1.2 Determinação da granulometria

Para determinação do diâmetro médio da partícula, foram pesadas 10 g de carvão em pó e granulado, que foram peneiradas em malhas de 20, 40, 60, 100 e 325 mesh (peneiras Tyler), pesando-se o que ficava retido em cada malha e comparando com a massa inicial.

4.2.1.3 Determinação do número de iodo do carvão

Os carvões ativados, em pó e granulado, foram caracterizados quanto a sua área superficial utilizando o método do número de iodo, segundo a norma MB-3410 da ABNT (ABNT, 1991), porém ambos foram utilizados sem passar por nenhum processo de moagem ou peneiramento.

Primeiramente, pesou-se 1 g de carvão em pó e 8 g de carvão granulado e acrescentou-se 10 mL de uma solução de ácido clorídrico 20% (v/v) em um béquer de 50 mL. Após, homogeneizou-se a suspenção, que foi mantida sob ebulição por 30 s em chapa de aquecimento e em seguida resfriada a temperatura ambiente.

Em seguida, foram adicionados 100 mL de solução de iodo a 0,1 N, sendo agitados durante 30 s em agitador magnético. Após a agitação, a amostra foi filtrada

com papel filtro qualitativo com diâmetro de 18,5 cm, desprezando-se os primeiros 20 mL e utilizando-se um volume de 50 mL do filtrado para a titulação com uma solução de tiossulfato de sódio 0,1 N, até obtenção de uma coloração levemente amarelada, quando foram então, adicionados 2 mL de solução indicadora de amido 0,5% e prosseguiu-se a titulação até o desaparecimento da coloração azul.

4.2.1.4 Determinação do potencial Zeta

O Potencial Zeta indica a capacidade de adsorção da superfície e o tipo de centro ativo de superfície. O pH no qual a carga superficial é zero é chamado Ponto de Carga Zero (PCz), e é usado para quantificar ou definir as propriedades eletrocinéticas de uma superfície (YAGUB et al., 2014).

As medições do potencial de fluxo foram realizadas com um analisador eletrocinético (SurPASS, Anton Paar GmbH, Áustria), na Universidade Federal de Santa Catarina, utilizando uma célula de medição para amostras sólidas (célula de cilindro de vidro com disco de filtro de 25 micrômetros). Para cada medição, foram utilizados 500 mg de amostra sólida (com tamanho de partícula superior a 25 micrômetros). Antes de iniciar a medição, as amostras foram cuidadosamente lavadas com o eletrólito de medição, uma solução de KCl a 10^{-3} mol.L^{-1}. O pH da solução aquosa foi ajustado com HCl 0,1 mol.L^{-1} e NaOH 0,1 mol.L^{-1}.

4.2.2 Caracterização das soluções do corante azul brilhante e da calda de reprocesso

4.2.2.1 Análise espectrofotométrica e curva de calibração

As regiões onde cada amostra absorve radiação foram determinadas espectrofotometricamente, empregando um espectrofotômetro UV-Vis (Agilent, modelo 8453), operando no modo scan.

A quantificação do corante alimentício azul brilhante (C.I. 42090) foi conduzida mediante comparação com uma curva de calibração com padrões externos (0,5; 1; 2; 5; 10; 15 e 20 mg.L^{-1}). E o espectro da calda de reprocesso foi realizado sem a diluição da amostra.

4.2.2.2 Determinação do pH e do teor de açúcar (ºBrix)

A determinação do pH realizada em pHmetro (Digimed, DM-22) e do ºBrix em refratômetro (Biobrix).

4.2.2.3 Determinação objetiva de cor

A cor objetiva foi determinada em colorímetro CR-400 MinoltaChromameter (Minolta Cia Ltda.), no espaço CIE L*a*b*, onde L* é luminosidade, a* é intensidade da cor vermelha (+) ou verde (-) e b* é intensidade da cor amarela (+) ou azul (-) (STEWART; ZIPSER; WATTS, 1965).

O parâmetro C* (Chroma) foi avaliado de acordo com a Equação 6, que apresenta a saturação da cor do objeto. Já o ângulo Hue (Hue ou Hº), que indica a tonalidade da cor, foi obtido de acordo com a Equação 7.

$$Chroma\ C* = \sqrt{(\boldsymbol{a}^*)^2 + (\boldsymbol{b}^*)^2} \quad (6)$$

$$\text{Hue} = \tan^{-1}\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (7)$$

Os valores médios dos parâmetros de cor foram analisados estatisticamente por Análise de Variância (ANOVA), seguida do teste de Tukey ($p<0,05$), utilizando o programa SAS.

4.2.3 Ensaios adsortivos com o corante azul brilhante

4.2.3.1 Cinética de adsorção

A fim de avaliar o tempo de contato necessário para o sistema corante-adsorvente atingir o equilíbrio, foi realizado um estudo cinético com uma solução do

corante diluído em água destilada e em solução de sacarose a 45 ºBrix (concentração de sacarose usada na indústria), ambas na concentração de 250 mg.L^{-1}.

Para os ensaios, adicionou-se 0,1 g de carvão ativado em pó ou granulado e 30 mL das soluções com o corante em frascos de vidro de 100 mL. Após os frascos foram submetidos a agitação constante (100 rpm) em agitador orbital (Nova Ética, 430 RDB) a temperatura ambiente (25 ºC) por 120 min.

Os ensaios foram destrutivos e realizados em triplicata, onde alíquotas de 0,5 mL foram retiradas com o auxílio de um micropipetador e depositadas em balões volumétricos de 25 mL para as diluições e, em seguida centrifugadas a 1.200 rpm (centrífuga: Hettich, 200424). As leituras foram realizadas em espectrofotometro no comprimento de onda de 628 nm (Pró-Analise®, UV-1600).

4.2.3.2 Capacidade adsortiva do carvão ativado em pó

Os testes de capacidade de adsorção foram realizados em batelada a partir de soluções dos corantes, com e sem sacarose, nas concentrações de 50, 100, 300, 500, 800 e 1000 mg.L^{-1}.

Os experimentos foram realizados em frascos plásticos de 40 mL contendo 0,1 g de carvão ativado em pó e 30 mL das soluções dos corantes com e sem sacarose, sob agitação mecânica em agitador orbital a 100 rpm, por 60 min.

A adsorção foi acompanhada por espectrofotometria UV-Vis (Pró-Analise®, UV-1600), monitorando-se a absorção do corante no comprimento de onda (λmáx.) de 628 nm.

A adsorção em um sistema sólido-líquido resulta na remoção de solutos da solução e sua acumulação na superfície do carvão. O soluto que está contido na solução atinge o equilíbrio dinâmico com aquele adsorvido na fase sólida. A quantidade de adsorbato que pode ser absorvida por um adsorvente em função da temperatura e da concentração do adsorbato, e do processo, a uma temperatura constante, pode ser descrito por uma isoterma de adsorção de acordo com a Equação (8) (GRASSI et al., 2012):

$$qt = ((Co - Ct) * V)/m \quad (8)$$

Onde:

qt ($mg.g^{-1}$) é a quantidade de adsorvente por unidade de massa de adsorvente no tempo t; C_0 e C_t ($mg.L^{-1}$) são respectivamente, a concentração inicial e no momento t de adsorbato; V é o volume de solução (L); m é a massa do adsorvente (g).

Para determinação das condições experimentais que otimizassem a adsorção de corante foi realizado um planejamento experimental 2^2 com triplicata do ponto central, totalizando 7 experimentos,mantendo-se contsnte a massa (0,1 g) e o volume (30 mL). As variáveis estudadas foram temperatura e pH, de forma que os níveis e os correspondentes valores estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial 2^2 para os ensaios de adsorção de corante a 70 ºC, 100 rpm e 1 h.

Variáveis/Níveis	Temperatura (ºC)	pH
-1	20	5,5
0	40	7,0
1	60	8,5

O pH foi ajustado com uma solução de hidróxido de sódio ou ácido fosfórico e a temperatura mantida constante e misturadores orbitais climatizados. Como resposta foi avaliada a quantidade de corante removida.

A faixa de pH e temperatura avaliadas considerou para o pH como limite inferior 5,5 para minimizar a inversão da sacarose, observada em ensaios conduzidos em pH inferiores e para temperatura o limite superior de 60 ^{o}C para minimizar o processo de caramelização da sacarose.

Posteriormente, as isotermas de adsorção foram avaliadas quanto a sua adequação aos modelos de Langmuir e Freundlich. Para a adequação ao modelo teórico de Langmuir (Equação 9), foi efetuada a linearização das curvas obtidas, obtendo-se os coeficientes K (constante de equilíbrio) e N (massa do soluto para saturação do adsorvente).

$$Ceq/qeq = 1/KN + Ceq/N \quad \text{(Forma linear)} \tag{9}$$

Onde *Ceq* é a concentração da solução no equilíbrio, em $mg.L^{-1}$, e *qeq* é a quantidade adsorvida, em $mg.g^{-1}$.

Para a adequação das isotermas ao modelo de adsorção empírico de Freundlich foi utilizada a Equação (10), cujos coeficientes k (capacidade de adsorção) e n (afinidade do sistema adsorvente-adsorvato).

$$ln\ qeq\ =\ ln\ k +\ 1/n\ ln\ Ceq \text{ (forma linear)} \quad (10)$$

4.2.3.3 Parâmetros termodinâmicos

Os resultados obtidos para os experimentos empregando a solução de sacarose a 45 ºBrix em diferentes temperaturas (20, 40 e 60 ºC) foram empregados para a determinação dos parâmetros termodinâmicos, incluindo ΔG° (energia de Gibbs), ΔH° (Entalpia padrão) e ΔS° (entropia padrão), a partir das Equações (11) e (12).

$$\Delta G° = -RT\ lnK_L \quad (11)$$

$$lnKL = \Delta S°/R - \Delta H°/(RT) \quad (12)$$

Onde R é a constante universal dos gases (8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$), T é a temperatura absoluta em Kelvin (K) e K_L ($L.mg^{-1}$) é a constante de adsorção de Langmuir, derivada das isotermas a 20, 40 e 60 ºC. De acordo com a equação de van'tHoff, ΔH° e ΔS° podem ser obtidas, respectivamente, da inclinação e do intercepto de um gráfico de ln K_L versus 1/T.

4.2.3.4 Capacidade adsortiva do carvão ativado granulado

Para os ensaios de adsorção do carvão granulado para o corante diluído em água destilada e em solução de sacarose 45 ºBrix (concentração de sacarose utilizada na indústria de balas), o pH, a temperatura e demais condições foram determinados a partir dos melhores resultados obtidos nos ensaios realizados com o carvão em pó, nas

concentrações de corante de 5, 10, 25, 50, 100 e 250 $mg.L^{-1}$ para ambos os solventes. A resposta avaliada foi a quantidade de corante adsorvida por grama de adsorvente.

4.2.4 Testes de adsorção com a calda de reprocesso

Para testes com amostra real, foi utilizada uma calda de reprocesso de balas duras, cedida por uma indústria de balas, localizada na região norte do Rio Grande do Sul. A amostra foi caracterizada quanto ao seu pH, ºBrix, espectro de absorbância em espectrofotômetro UV-Vis (Agilent, modelo 8453) e cor objetiva.

Para os testes de adsorção com carvão ativado em pó a calda de reprocesso foi diluída até atingir 45 ºBrix, condição empregada pela indústria. As condições exprimentais foram determinadas a partir dos resultados obtidos nos ensaios realizados com o carvão em pó para o corante azul brilhante diluído com solução de sacarose 45 ºBrix. As concentrações de carvão ativado em pó utilizadas foram de 0,334; 0,834; 1,667 e 3,334 $g.L^{-1}$, concentrações baseadas na quantidade de carvão ativado utilizado nos ensaios adsortivos, empregando a molécula modelo azul brilhante.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item foram apresentados e discutidos os resultados referentes a utilização dos processos oxidativo e adsortivo na remoção da pigmentação de calda de reprocesso de bala dura.

5.1 Ensaios oxidativos

5.5.1 Processo de ozonização

A Figura 5 apresenta o resultado visual da melhor condição do tratamento com ozônio para a degradação do corante azul brilhante, na concentração de 25 $mg.L^{-1}$, 90 min de reação, vazão de gás ozônio de 2 $L.min^{-1}$, pressão de 1,5 bar e a temperatura ambiente (~20 ºC).

Figura 5 - Aspecto visual da matriz de corante azul brilhante antes (a) e após (b) o tratamento de ozonização.

Após a ozonização, percebe-se modificação na tonalidade do corante azul brilhante, passando de azul para roxo-acinzentado. Apesar a remoção da pigmentação utilizando ozônio não ter sido eficiente para o corante azul brilhante, realizou-se um

ensaio com a calda de reprocesso, nas mesmas condições, a qual não apresentou redução em sua cor.

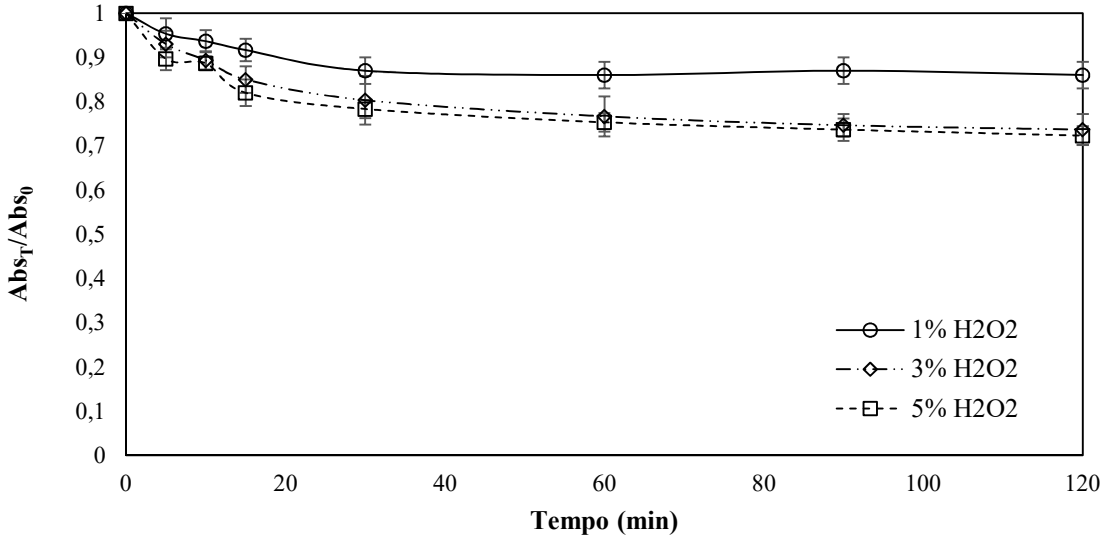
Benincá et al. (2013) estudaram a degradação do corante azo Ponceau 4R, em solução aquosa e de água residual bruta de uma indústria de confeitaria pelo processo de ozonização, utilizando em um reator semi-batelada à temperatura de 20 ºC por 2 h e fluxo de ozônio de $1{,}158.10^{-6}$ $kg.s^{-1}$. Na solução aquosa de corante, com pH 5,8, o corante azo foi completamente degradado em 10 min. Já, para a água residual bruta, com pH de 9,4 e 4,7, a remoção de cor foi de 90% e menor que 50%, respectivamente. Segundo os autores, o pH foi um parâmetro que influenciou na remoção da cor aparente.

5.5.2 Processo com peróxido de hidrogênio

Os ensaios com peróxido de hidrogênio foram conduzidos a temperatura ambiente (25 ºC) e 500 rpm, empregando três condições percentuais (1, 3 e 5%) em relação ao volume de solução aquosa do corante azul brilhante, na concentração de 25 $mg.L^{-1}$.

A remoção de cor foi acompanhada até 120 min reacionais. Os resultados de remoção de cor, considerando como referência a absorbância da solução de trabalho, ou seja, no tempo zero (Abs_0), estão apresentados na Figura 6.

Figura 6 - Variação da remoção de cor do corante azul brilhante com o tempo de contato para as três condições avaliadas empregando com agente oxidante o peróxido de hidrogênio.



Todas as condições testadas apresentaram mesma tendência, com um aumento da remoção de cor até aproximadamente 30 min reacionais, após esse tempo a remoção de cor não apresenta uma variação expressiva.

Entre as condições avaliadas observa-se diferença em relação a quantidade de cor removida entre 1 e 3% de peróxido de hidrogênio, 10 e 25% de remoção, respectivamente. Já entre 3 e 5% de peróxido de hidrogênio, observou-se diferença na quantidade de cor removida.

Apesar da baixa capacidade de remoção obtida nos ensaios com o corante azul brilhante, o teste com a calda de reprocesso, foi realizado empregando-se 5% de peróxido, o qual, não apresentou nenhuma remoção de cor no tempo máximo de contato de 60 min.

Esta diferença de remoção entre os ensaios conduzidos com a solução aquosa e a calda de reprocesso, pode estar vinculada a presença de outros componentes na composição da calda, como açúcares (45%), gorduras e aromas, os quais por estarem em maior proporção em relação aos pigmentos, podem reagir preferencialmente com o peróxido de hidrogênio, inibindo sua ação em relação aos pigmentos. Além disso, este processo pode não ser indicado para remover a pigmentação de caldas de reprocesso, pois o peróxido de hidrogênio pode provocar rancidez na gordura presente na calda.

5.2 Ensaios adsortivos

5.2.1 Caracterização dos adsorventes

A Tabela 2 apresenta a distribuição do tamanho de partícula dos dois carvões ativados utilizados, em pó e granulado.

Tabela 2 - Distribuição do tamanho de partícula do carvão ativado em pó e granulado.

Mesh	**Diâmetro de abertura (µm)**	**Carvão em pó retido (%)**	**Carvão granulado retido (%)**
20	850	-	75,7
40	425	-	24,16
60	250	1,05	0,13
100	150	1,11	0,11
325	45	20,6	-
maior que 325	Menor que 45	77,14	-

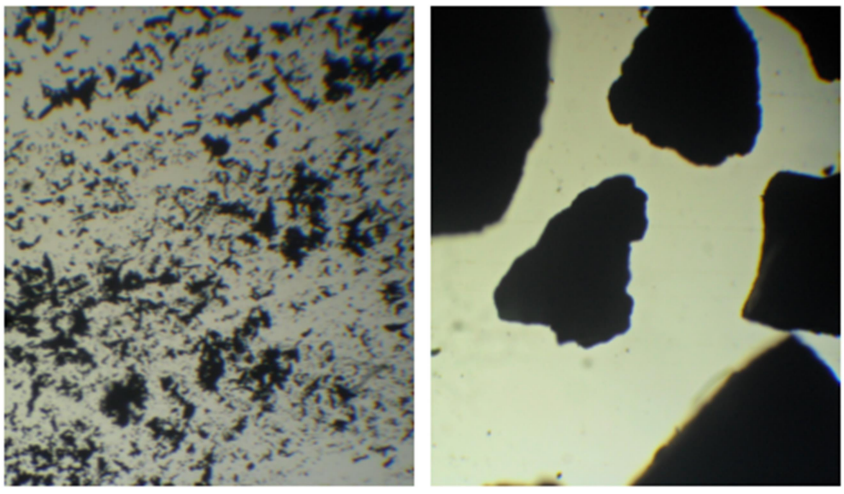
Para o carvão em pó, mais de 77% das partículas passaram pela peneira de 325 mesh, sendo que 20,6% ficaram retidas nessa malha. Já a grande maioria das partículas do carvão ativado granulado (75,7%) ficaram retidas na malha de mesh 20 e cerca de 24% na malha de 40 mesh.

Assim, o carvão ativado em pó possui mais de 97% de suas partículas com diâmetro inferior a 45 µm, ou seja, muito menor que a observada para o carvão ativado granulado, o qual apresenta preferencialmente (>99%) partículas com diâmetro superior a 425 µm.

Cabe destacar, que quanto menor o tamanho de partícula, maior tende a ser sua área superficial, a qual influência diretamente na capacidade adsortiva. Em geral, quanto maior a área da superfície, maior é a sua capacidade de adsorção (MADHAVA RAO et al., 2009).

A Figura 7 apresenta as imagens dos carvões ativados em pó (a) e granulado (b), respectivamente, obtidas por microscópio óptico com uma ampliação de imagem de 40x. Observa-se que o carvão ativado em pó, quando comparado com o granulado, apresenta partículas muito menores.

Figura 7 - Imagens microscópicas do carvão ativado em pó (a) e granulado (b) aumentadas 40x.



Fonte: a autora.

5.2.1.1 Número de iodo e Ponto de Carga Zero (PCz)

O ensaio do número de iodo expressa a quantidade de iodo que o carvão ativado é capaz de adsorver, sendo relacionado com a adsorção de moléculas de baixo peso molecular (MÜLLER; RAYA-RODRIGUEZ; CYBIS, 2009).

Nos ensaios realizados, o número de iodo obtido para o carvão em pó foi de 928,27 ± 30,24 $mgI_2.g^{-1}$, já para o carvão granulado o valor foi de 138,24 ± 11,45 $mgI_2.g^{-1}$, ou seja, um valor de capacidade de adsorção aproximadamente 7 vezes menor que o valor encontrado para o carvão ativado em pó.

Machrouhi et al. (2019), em seu estudo de produção de carvão ativado a partir de *Thapsia transtagana* para remoção de corantes, encontraram o valor de número de iodo de 794,58 $mgI_2.g^{-1}$, menor que o obtido neste trabalho.

Besinella Junior et al. (2009), avaliando o carvão ativado utilizado para a adsorção do corante Remazol Amarelo Ouro RNL encontraram para o carvão ativado o valor de 864 $mgI_2.g^{-1}$. De acordo com os autores, o índice de iodo expressa a quantidade de microporos do carvão ativado com tamanho menor que 40 Å.

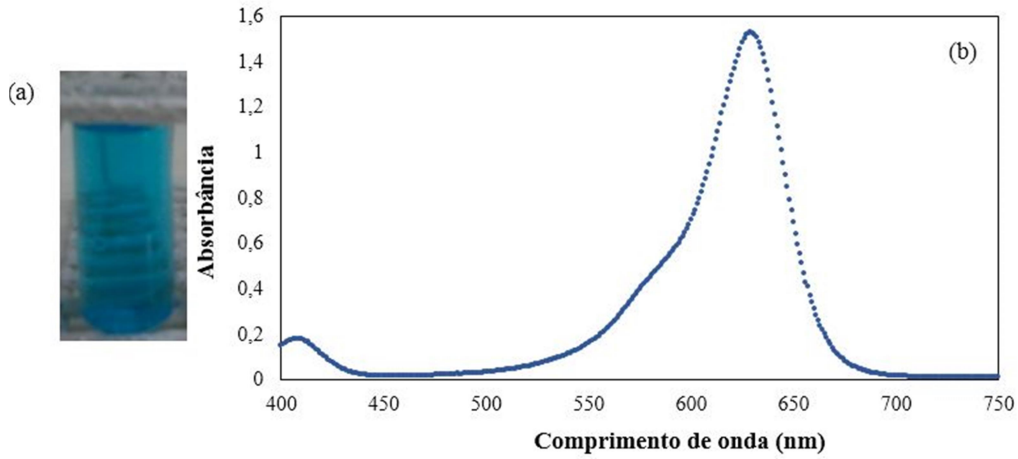
O valor do Potencial Zeta, ou seja, do pH equivalente ao Ponto de Carga Zero (PCz) obtido para ambos os carvões ativados foi de 5,0, este valor de pH_{PCz} indica que para corantes catiônicos, devido à presença de grupo funcional OH, sua adsorção é favorecida em $pH>pH_{pzc}$, enquanto, que a adsorção de corante aniônico é favorecida quando $pH<pH_{pzc,}$ onde a superfície se torna carregada positivamente (YAGUB et al., 2014).

5.2.2 Ensaios adsortivos empregando o corante azul brilhante

5.2.2.1 Espectros de absorção e curva de calibração

A Figura 8 apresenta a imagem e o espectro de absorção na região visível do espectro, obtidos para o corante alimentício azul brilhante.

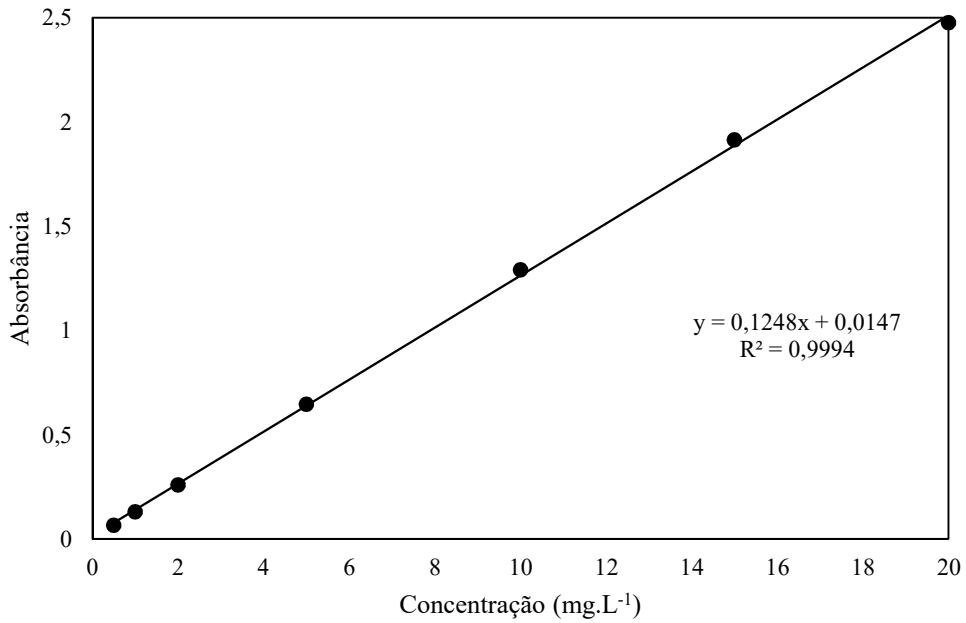
Figura 8 - Imagem do corante alimentício azul brilhante (10 $mg.L^{-1}$) (a) e seu espectro de absorção na região visível do espectro (b).



A Figura 8 (b) mostra o espectro de absorbância do corante alimentício azul, com um pico de absorbância máximo em 628 nm, característico, segundo Almeida et al. (2013), da cor complementar azul.

A curva de calibração para determinar a concentração do corante está apresentada na Figura 9.

Figura 9 - Curva de calibração para as análises de cinética de adsorção com diferentes concentrações de corante.

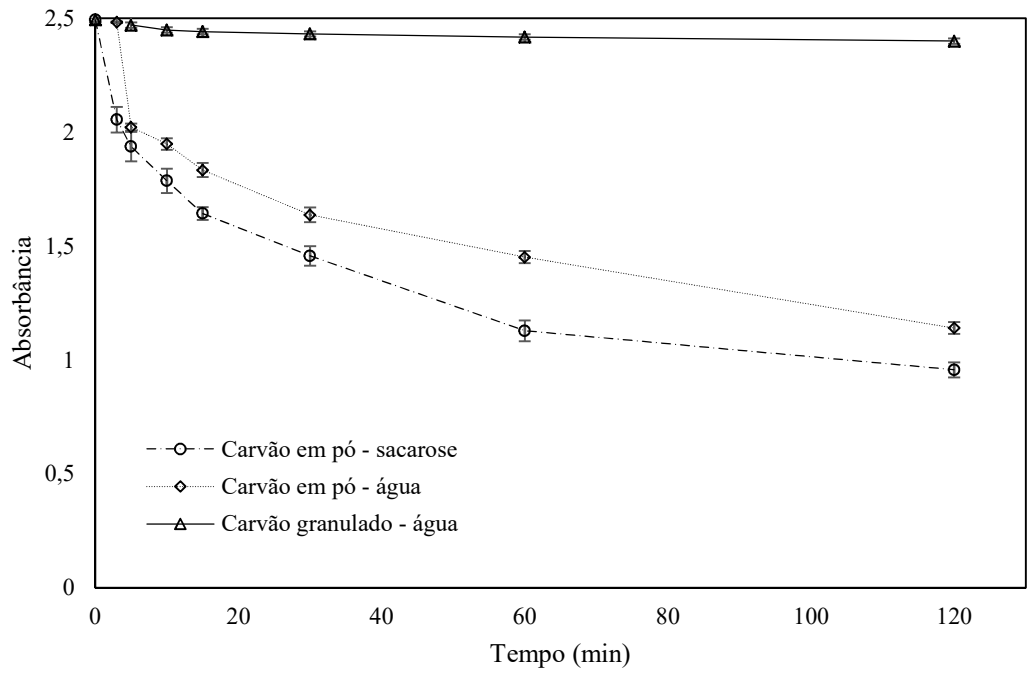


Observa-se uma boa correlação (R^2 = 0,9994) entre os pontos indicando uma excelente linearidade para a região avaliada.

5.2.3 Cinética de adsorção

O tempo de contato é um parâmetro importante em todos os fenômenos de transferência, como a adsorção (DJILANI et al., 2015). A Figura 10 apresenta a cinética de adsorção do corante diluído em água destilada e em solução de sacarose 45 ºBrix para o carvão em pó e do corante diluído em água destilada para o carvão ativado granulado.

Figura 10 – Efeito do tempo de contato na adsorção de corante diluído em água destilada e em solução de sacarose 45 ºBrix para o carvão ativado em pó.



De acordo com a Figura 10, o carvão ativado granulado reduziu 3,7% da pigmentação em 120 min. Segundo Salleh et al (2011), o carvão ativado granulado apresenta uma lenta difusão intraparticular, o que dificulta sua aplicação em processos de adsorção.

O carvão ativado em pó, considerando a absorbância das soluções, apresentou remoções de 61% e 61,6% (para solução aquosa e de sacarose, respectivamente), sendo mais efetivo quando comparado ao granulado, provavelmente devido a sua maior área superficial.

Segundo Aljeboree, Alshirif e Alkaim (2017), o aumento na capacidade de adsorção com a diminuição do tamanho de partícula pode sugerir que o corante é adsorvido preferencialmente na superfície externa, não alcançando o interior da partícula devido ao impedimento estérico de grandes moléculas de corante.

Para ambos os ensaios com o carvão em pó, independenete da solução (aquosa ou de sacarose), observa-se uma mesma tendência, com um aumento progressivo da remoção de cor em função do tempo de contato, cuja variação é mais intensa nos primeiros 60 min (54 e 54,7%, para solução aquosa e de sacarose, respectivamente). A pequena variação de remoção observada entre 60 e 120 min (cerca de 7%), sugere-se 60 min como tempo de contato a ser empregado para os demais ensaios.

Dentre os ensaios com carvão ativado em pó, o conduzido empregando sacarose 45 ºBrix apresentou um pequeno melhor desempenho (0,7%) em relação ao conduzido com solução aquosa, sugerindo que as moléculas de sacarose pouco influenciam na capacidade de adsorção do carvão para este corante.

5.2.4 Capacidade adsortiva para o carvão ativado em pó

5.2.4.1 Ensaios empregando soluções aquosa do corante

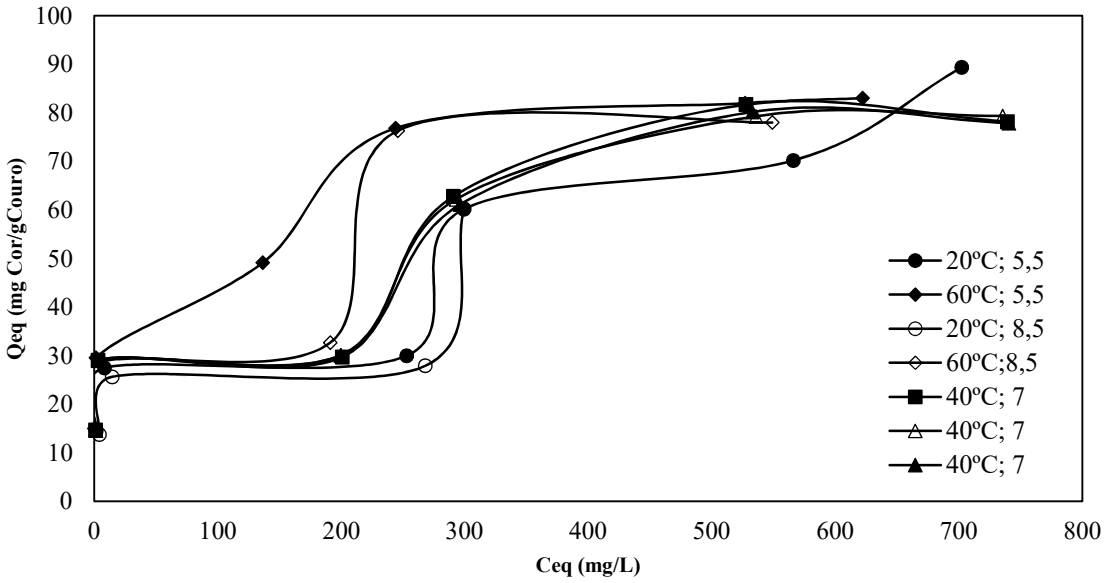
Os fatores que influenciam a eficiência da adsorção incluem interação adsorvente-adsorvente, área de superfície, razão adsorvente a adsorvente, tamanho de partícula do adsorvente, temperatura, pH e tempo de contato (ALLEN; KOUMANOVA, 2005; YAGUB et al.,2014).

Visando avaliar o efeito das variáveis independentes, pH e temperatura, na adsorção do corante diluído em água destilada pelo carvão ativado em pó, um planejamento fatorial completo 2^2 foi realizado, do qual obteve-se os dados para a construção das isotermas de adsorção.

As isotermas de adsorção indicam como as moléculas adsorvidas distribuem-se entre a fase líquida e a fase sólida no estado de equilíbrio do processo de adsorção (HAMEED; AHMAD; LATIFF, 2007). Na literatura são descritos diversos modelos de isotermas de adsorção que auxiliam no ajuste dados experimentais, neste trabalho os modelos utilizados para caracterizar a relação entre a quantidade de corante adsorvido e sua concentração de equilíbrio foram o de Langmuir e o Freundlich.

A Figura 11 apresenta as isotermas de adsorção para o corante diluído em água destilada levando em consideração diferentes condições de temperaturas e pH empregadas nos ensaios do planejamento.

Figura 11 - Isotermas de adsorção para o corante diluído em água destilada em diferentes temperaturas e pH.



O perfil observado para a isoterma apresentada na Figura 11, sugere que a mesma se adequa melhor ao modelo empírico de Freundlich, o qual assume que a distribuição do calor na superfície do adsorvente não é uniforme, ou seja, que a adsorção é heterogênea e ocorre em multicamadas (FREUNDLICH; HELLER, 1939).

A Tabela 3 mostra a matriz do planejamento com os valores reais e codificados das variáveis independentes e os valores obtidos das isotermas de Langmuir e Freundlich para o corante diluído em solução aquosa.

Tabela 3 - Matriz do delineamento experimental completo 2^2 (valores codificados e reais das variáveis independentes) e respostas dos valores de K e N para a isoterma de Langmuir e k e n para a isoterma de Freundlich para o corante diluído em água destilada.

Parâmetros		Remoção (%)*	Langmuir			Freundlich		
pH	Temp. (ºC)		K ($L.mg^{-1}$)	N ($mg.g^{-1}$)	R^2	k ($mg.g^{-1}$)	1/n	R^2
5,5 (-1)	**20 (-1)**	40,11	0,01	85,47	0,6980	13,80	0,269	0,9823
8,5 (1)	**20 (-1)**	40,14	0,01	91,74	0,5965	9,23	0,306	0,9813
5,5 (-1)	**60 (1)**	51,21	0,03	85,47	0,9809	26,91	0,170	0,9096
8,5 (1)	**60 (1)**	50,86	0,01	100,00	0,7561	15,60	0,277	0,9651
7 (0)	**40 (0)**	41,87	0,01	86,21	0,809	17,57	0,234	0,9526
7 (0)	**40 (0)**	41,45	0,01	86,21	0,8185	17,52	0,233	0,9583
7 (0)	**40 (0)**	40,76	0,01	85,47	0,8223	17,08	0,236	0,9482

Onde: K (constante de equilíbrio), N (massa do soluto para saturação do adsorvente), k (capacidade de adsorção) e n (afinidade do sistema adsorvente-adsorvato).
* Remoção de cor avaliada na concentração de 500 $mg.L^{-1}$.

A partir da análise dos modelos de adsorção de Langmuir e de Freundlich, verificou-se que o modelo de Freundlich ajusta-se de forma mais adequada os dados experimentais com os coeficientes de correlação linear (R^2), ou seja, apresenta os valores de R^2 mais elevados, assumindo uma cobertura de multicamada e distribuição heterogênea de atividade na superfície adsorvente, corroborando com o resultado observado na Figura 11. O nitrogênio com carga positiva presente na estrutura do corante azul brilhante pode atuar como ponto de ligação para conduzir a formação das múltiplas camadas.

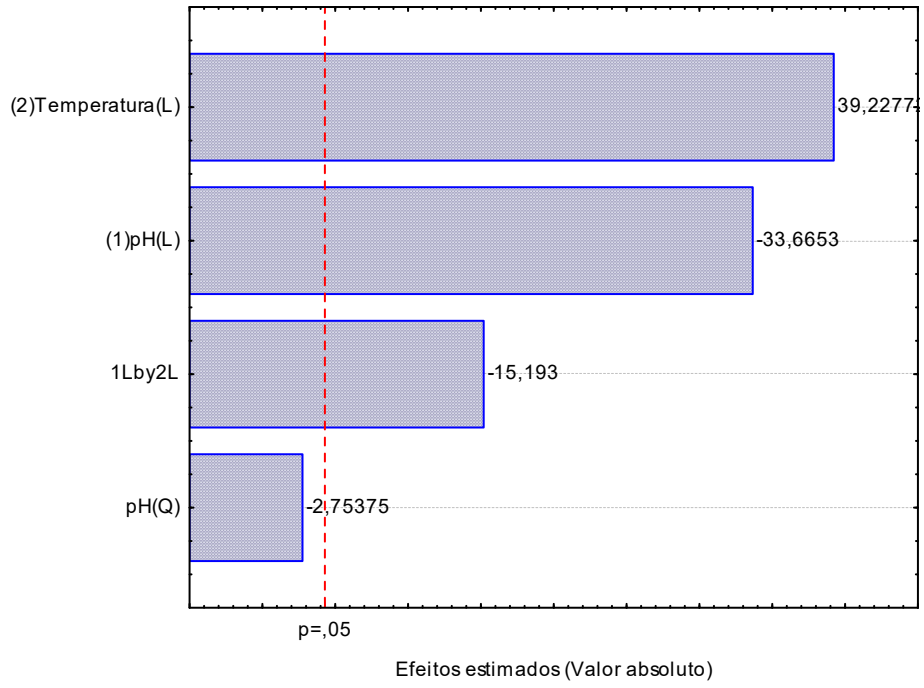
Besinella Junior et al. (2009) estudaram a adsorção do corante aniônico amarelo ouro remazol RNL utilizando carvão ativado, e verificaram que o modelo de Langmuir não ajustou-se aos dados, já os modelos de Langmuir-Freundlich e Freundlich, ajustaram-se melhor as isotermas de adsorção deste corante, indicando que sua adsorção é heterogênea e possui característica de multicamada, mesmo fenômeno observado neste estudo com um corante também aniônico.

Observa-se que a condição que apresentou a maior capacidade adsortiva (k) com o valor de 26,91 $mg.g^{-1}$ foi a temperatura de 60 ºC e pH 5,5, apresentando uma redução de 51,21% da cor na solução aquosa de corante azul brilhante.

Valores de 1/n podem demonstrar se o processo de adsorção é favorável (valores entre 0 e 1) ou desfavorável, sendo que quanto menor for o valor de 1/n mais forte é a interação entre o adsorvato e o adsorvente (DELLE-SITE, 2001; NASCIMENTO et al., 2014). No caso em estudo, os valores de 1/n variaram entre 0,17 e 0,306, indicando ser o processo adsortivo favorável em todas as condições avaliadas. Coerente com a literatura a condição (pH 5,5 e 60 ^{o}C) que apresentou a maior capacidade adsortiva (26,91 $mg.g^{-1}$) foi a que apresentou o menor valor para 1/n (0,17), indicando ser esta condição a mais favorável entre todas.

Os dados de k (obtidos pela isoterma de Freundlich) apresentados na Tabela 3 foram tratados estatisticamente e os efeitos das variáveis independentes estão apresentados em forma de Gráfico de Pareto (Figura 12).

Figura 12 - Gráfico de Pareto da adsorção do corante diluído em água destilada (1 h de contato).



Observa-se que a interação entre as variáveis e o pH apresentaram efeito significativo negativo (p>0,05), indicando que o aumento do pH desfavorece a adsorção, e a temperatura um efeito significativo e positivo.

Os resultados obtidos no planejamento experimental permitiram a obtenção de um modelo codificado para a adsorção de corante, o qual está apresentado na Equação 13.

$$Adsorção = 16{,}80 - 4{,}05X_1 + 4{,}72X_2 - 1{,}83X_1X_2 \quad (13)$$

Onde:

X_1: pH;

X_2: temperatura.

Os resultados que validaram o modelo empírico estão apresentados na Tabela 4, onde pode-se observar que o $F_{calculado}$ (727,64) é aproximadamente 38 vezes maior que o $F_{tabelado}$, (19,24) com um R^2 de 0,999.

Tabela 4 - Análise de variância para avaliação da significância estatística do modelo para a capacidade de adsorção do corante diluído em água destilada utilizando carvão ativado em pó.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média Quadrática	$F_{calculado}$
Regressão	168,91	4	42,23	727,64
Resíduo	0,12	2	0,06	
Total	169,03	6		

Coeficiente de correlação: R=0,999; F_{tab} = 19,24.

O modelo empírico validado pela análise de variância (Tabela 4) permitiu a construção da superfície de resposta e da curva de contorno (Figura 13 e 14).

Figura 13 - Superfície de resposta para a capacidade de adsorção do corante diluído em água utilizando como adsorvente o carvão ativado em pó.

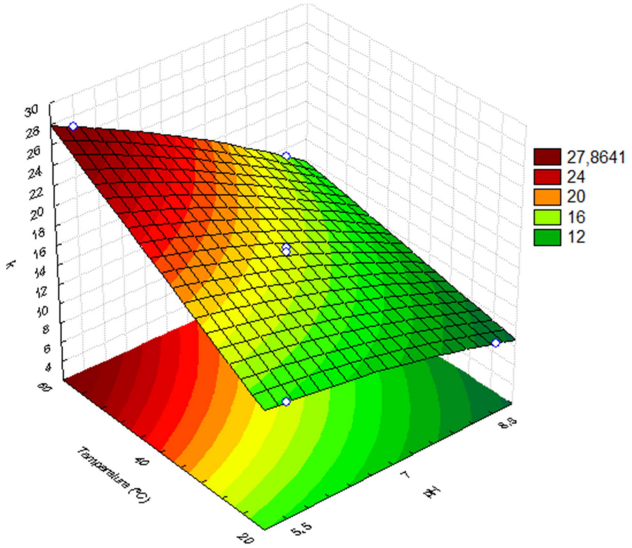
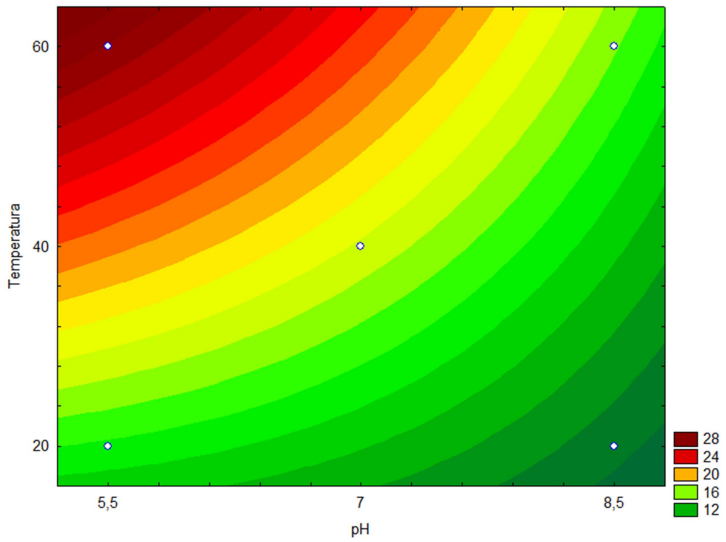


Figura 14 - Curva de contorno para a capacidade de adsorção do corante diluído em água utilizando como adsorvente o carvão ativado em pó.



Os efeitos positivo para a temperatura, e negativo para o pH, são melhor visualizados na curva de contorno (Figura 14), com a maior capacidade adsortiva observada para a maior temperatura e o menor pH.

O efeito do pH esta vinculado, principalmente, a alterações na carga superficial do adsorvente, a qual pode ser estipulada pelo seu potencial zeta. Considerando o PCz de 5,0 apresentado pelo carvão ativado avaliado neste estudo, a tendência observada era esperada e coerente com a literatura (DELLE-SITE, 2001; NASCIMENTO et al., 2014), uma vez que para todas as condições estudadas, a região de pH avaliada (entre 5,5 e 8,5) encontra-se acima do PCz, indicando que em todos os ensaios o carvão ativado apresenta carga superficial negativa, a qual se intensifica com o aumento do pH, favorecendo a repulsão entre o carvão e o corante azul brilhante, um corante com características aniônicas, devido a presença de grupos sulfônicos e sua estrutura química.

Para a temperatura observa-se um feito significativo positivo, indicando que o aumento da temperatura favorece a adsorção, ou seja, que o processo adsortivo tende a ser endotérmico (DELLE-SITE, 2001; NASCIMENTO et al., 2014).

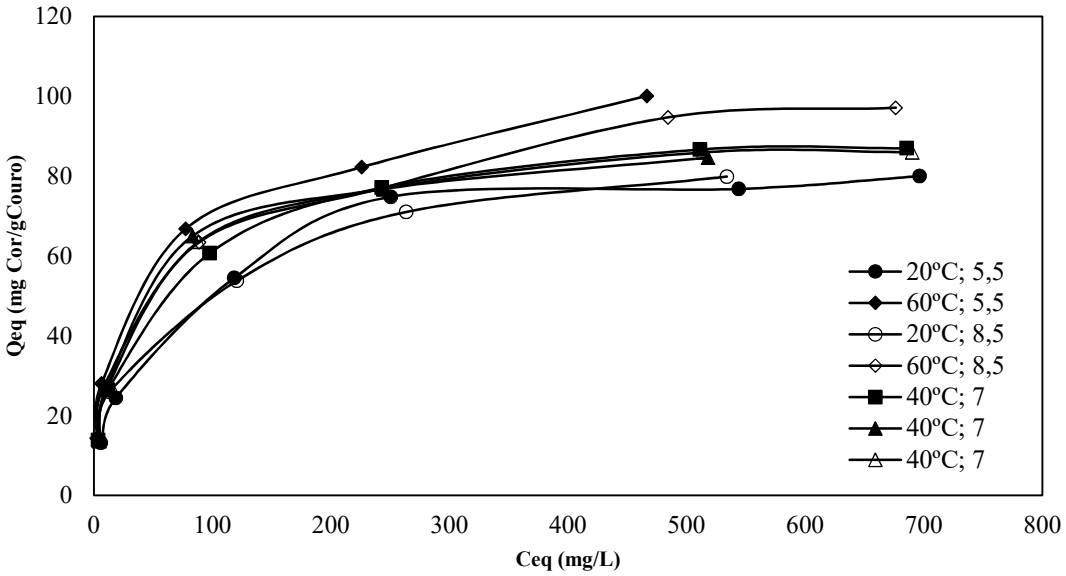
5.2.4.2 Ensaios empregando soluções do corante diluído em sacarose a 45 ^{o}Brix

Buscando tornar as condições da solução o mais representativa possível as matrizes das amostras reais, foram conduzidos ensaios empregando como solvente uma solução de sacarose contendo 45 ^{o}Brix.

Visando avaliar o efeito das variáveis independentes, pH (5,5; 7 e 8,5) e temperatura (20, 40 e 60 ºC) em relação a capacidade de adsorção do carvão ativado em pó para o corante em solução de sacarose 45 ºBrix, foi realizado um planejamento fatorial completo 2^2.

A Figura 15 apresenta as isotermas de adsorção para o corante diluído em solução de sacarose 45 ºBrix obtidas nas condições avaliadas.

Figura 15 - Isotermas de adsorção para o corante diluído em solução de sacarose 45 ºBrix em diferentes temperaturas e pH.



As isotermas de adsorção obtidas para o corante dissolvido em uma solução de sacarose, apresentaram um perfil distinto ao observado para as isotermas de adsorção do corante em solução aquosa. Para a solução de sacarose, o perfil observado sugere que o mesmo se adequa melhor ao modelo de Langmuir, que sugere a adsorção de monocamada sobre uma superfície com um número finito de sítios idênticos (LANGMUIR, 1918).

A Tabela 5 apresenta a matriz do planejamento com os valores reais e codificados das variáveis independentes e os valores obtidos das isotermas de Langmuir e Freundlich para o corante diluído em solução de sacarose 45 ºBrix.

Tabela 5 - Matriz do delineamento experimental completo 2² (valores codificados e reais das variáveis indepententes) e respostas dos valores de K e N para a isoterma de Langmuir e k e n para a isoterma de Freundlich para o corante diluído em solução de sacarose.

Parâmetros		**Remoção (%)***	**Langmuir**			**Freundlich**		
pH	Temp. (ºC)		K ($L.mg^{-1}$)	N ($mg.g^{-1}$)	R^2	k ($mg.g^{-1}$)	1/n	R^2
5,5 (-1)	20 (-1)	49,89	0,02	92,59	0,9851	7,32	0,395	0,9756
8,5 (1)	20 (-1)	47,34	0,02	94,34	0,9824	9,21	0,357	0,9867
5,5 (-1)	60 (1)	54,83	0,03	103,09	0,9901	12,51	0,353	0,9723
8,5 (1)	60 (1)	51,34	0,03	101,01	0,9940	11,07	0,351	0,9667
7 (0)	40 (0)	51,40	0,02	97,09	0,9949	9,89	0,361	0,9750
7 (0)	40 (0)	51,18	0,03	93,46	0,9971	10,14	0,357	0,9352
7 (0)	40 (0)	51,22	0,03	95,24	0,9964	10,02	0,359	0,9537

Onde: K (constante de equilíbrio), N (massa do soluto para saturação do adsorvente), k (capacidade de adsorção) e n (afinidade do sistema adsorvente-adsorvato).
* Remoção de cor avaliada na concentração de 500 $mg.L^{-1}$.

Ambos os modelos apresentam uma boa adequação, com $R^2 > 0,93$. No entanto, entre os modelos, com $R^2 > 0,98$ para todos os ensaios, o modelo de Langmuir se adequa melhor que o de Freundlich para representar os dados obtidos para o corante diluído em solução de sacarose a 45 ºBrix, estando de acordo com o perfil observado para as isotérmas. Ozsoy e van Leeuwen (2010) investigaram a descoloração de soluções de extratos de frutas doces dissolvidas em água deionizada, utilizando como adsorvente carvão ativado, e também concluíram que o modelo de Langmuir foi o que melhor se adequou aos dados.

A condição que apresentou a maior capacidade adsortiva (N) com o valor de 103,09 $mg.g^{-1}$ foi a temperatura de 60 ºC e pH 5,5, apresentando uma redução de 54,83% da cor na solução de corante em sacarose 45 ºBrix.

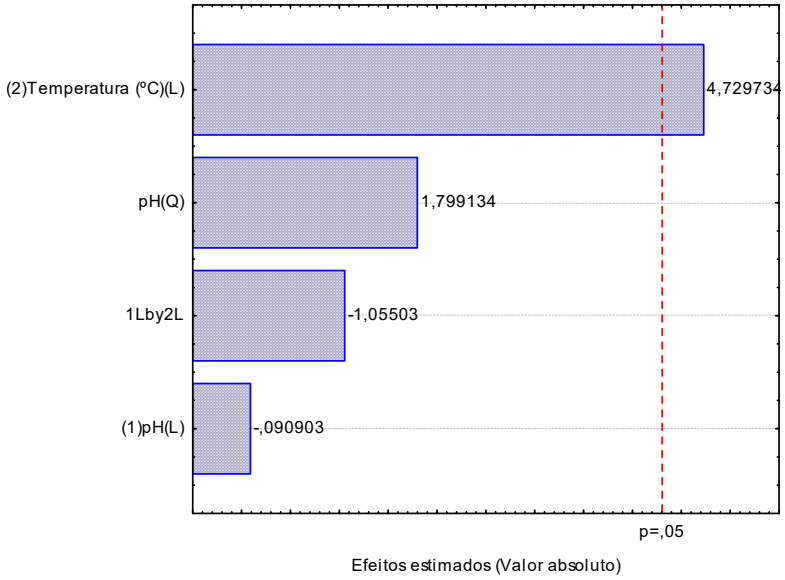
Ao comparar os resultados apresentados na Tabela 3 com a Tabela 5, observa-se que a capacidade de adsorção do carvão ativado para o corante azul brilhante foi maior quando o mesmo foi diluído em solução de sacarose 45 ºBrix, a porcentagem de remoção do corante azul brilhante, na concentração de 500 $mg.L^{-1}$, diluído em solução com sacarose foi 3,62% maior que a remoção da solução aquosa.

No estudo da adsorção de corantes de soluções de frutas doces por carvão ativado realizado por Ozsoy e van Leeuwen (2010), os autores verificaram que os corantes

foram removidos preferencialmente nas concentrações mais elevadas de açúcares e ácidos orgânicos.

Os dados apresentados na Tabela 5 para o modelo de Langmuir foram tratados estatisticamente e os efeitos das variáveis independentes estão apresentados em forma de Gráfico de Pareto (Figura 16).

Figura 16 - Gráfico de pareto da adsorção do corante diluído em solução de sacarose 45 ºBrix (1 h de contato).



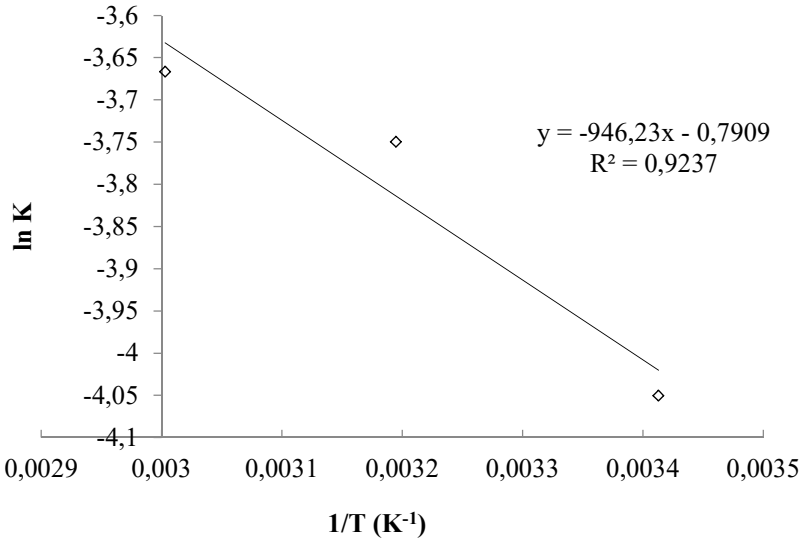
Observa-se que somente a temperatura apresentou efeito significativo positivo (p>0,05), indicando que maiores níveis conduzem a maior adsorção, sugerindo ser o processo adsortivo endotérmico.

A inexistência de efeito significativo, com 95% de confiança, observado para o pH, foi vinculada a presença da sacarose, a qual perante o corante aniônico, com carga negativa líquida, comporta-se como um ácido de Bronsted, ou seja, doador de prótons (SOLOMONS; FRYHLE, 2009), minimizando o caráter aniônico do corante mediante protonação de sua carga negativa (Figura 1) e, consequentemente, o efeito repulsivo frente o adsorvente na região de pH estudada, de tal modo que não se observa efeito para esta variável.

Estudo termodinâmico

O estudo termodinâmico foi conduzido somente com o corante diluído em solução de sacarose, pois apresetou maios capacidade adsortiva, além de simular uma aplicação real. Considerando que os valores do coeficiente de correlação (R^2) se ajustaram melhor à equação de Langmuir, os valores de ΔH^o e ΔS^o foram obtidos da inclinação e do intercepto da reta ln K_L x 1/T (K^{-1}), representada na Figura 17.

Figura 17 - Cálculo do calor de adsorção segundo a equação de van't Hoff para pH 8,5.



Os dados utilizados foram obtidos nas temperaturas de 20, 40 e 60 ºC, no pH de 8,5, pois nesta condição o valor do R^2 foi superior ao do pH de 5,5 (R^2 = 0,1093; Gráfico não apresentado). A partir dos coeficientes de Langmuir calculou-se os Parâmetros Termodinâmicos (ΔG°, ΔH° e ΔS°) (Tabela 6).

Tabela 6 - Parâmetros termodinâmicos.

	Parâmetros termodinâmicos		
T°C	ΔG° (kJ.mol^{-1})	ΔH° (kJ.mol^{-1})	ΔS° (J.mol^{-1}.K^{-1})
20	5,94	7,86	6,57
40	5,81		
60	5,68		

Observa-se que os valores de ΔG° são positivos, indicando que o processo de adsorção do corante não é espontâneo. O aumento da temperatura de 20 para 60 ºC provocou a diminuição de ΔG° de 5,94 para 5,68 kJ.mol^{-1}, ou seja, favoreceu o processo de adsorção e, consequentemente, aumentou a capacidade adsortiva do corante.

O sinal positivo de ΔH° mostra que o processo de adsorção do corante é um processo endotérmico, ou seja, é favorecido pelo aumento da temperatura, coerente com os efeitos observados nos planejamentos. O valor positivo de ΔS° (6,57 $J.mol^{-1}.K^{-1}$) indica uma alta tendência à desordem na interface sólido/solução, sugerindo o aumento da remoção de corante.

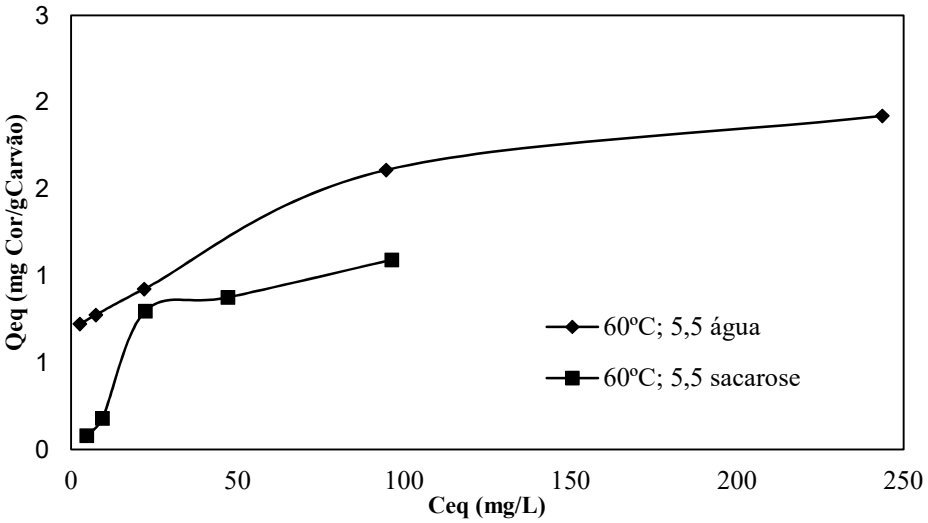
Em relação ao tipo de adsorção, de acordo com Anastopoulos e Kyzas (2016), a adsorção é física quando o calor envolvido no processo é menor que 20 $kJ.mol^{-1}$, e química quando o valor esta entre 80 a 200 $kJ.mol^{-1}$. Neste trabalho, o valor de ΔH° calculado a partir dos paramêtros termodinâmicos, forneceu um valor de 7,86 $kJ.mol^{-1}$, indicando que a adsorção é física.

5.2.5 Ensaios de adsorção com o carvão granulado

A fim de avaliar a capacidade adsortiva do carvão ativado granulado para o corante diluído em água destilada e em solução de sacarose 45 ºBrix, utilizou-se a temperatura de 60 ºC e pH de 5,5 para ambos os testes, pois a partir dos Gráficos de Efeitos Estimados (Figuras 12 e 16) obtidos no planejamento fatorial, observou-se que para ambas as soluções (água ou sacarose) a temperatura apresentou efeito significativo positivo e o pH apresentou efeito significativo negativo para a solução aquosa e não apresentou efeito para a solução de sacarose.

A Figura 18 apresenta as isotermas de adsorção do carvão ativado granulado para o corante diluído em água destilada e em solução de sacarose 45 ºBrix.

Figura 18 - Isotermas de adsorção para o corante diluído em água destilada e em solução de sacarose 45 ºBrix utilizando como adsorvente o carvão granulado.



A Tabela 7 apresenta os valores dos parâmetros calculados para as isotermas de Langmuir e de Freundlich utilizando-se o carvão ativado granulado como adsorvente do corante diluído em água destilada e em solução de sacarose 45 ºBrix.

Tabela 7 - Valores de K e N para a isoterma de Langmuir e k e n para a isoterma de Freundlich para o corante diluído em água destilada e em solução de sacarose 45 ºBrix utilizando como adsorvente o carvão granulado.

	Langmuir			**Freundlich**		
	K ($L.mg^{-1}$)	N ($mg.g^{-1}$)	R^2	k ($L.mg^{-1}$)	n ($mg.g^{-1}$)	R^2
Água destilada	0,04	2,05	0,9706	0,53	4,51	0,8907
Sacarose 45 ºBrix	0,01	3,18	0,9433	0,06	1,54	0,8483

Considerando o fator de correlação ($R^2 > 0,94$) observa-se para ambos as soluções uma maior adequação ao modelo de Langmuir.

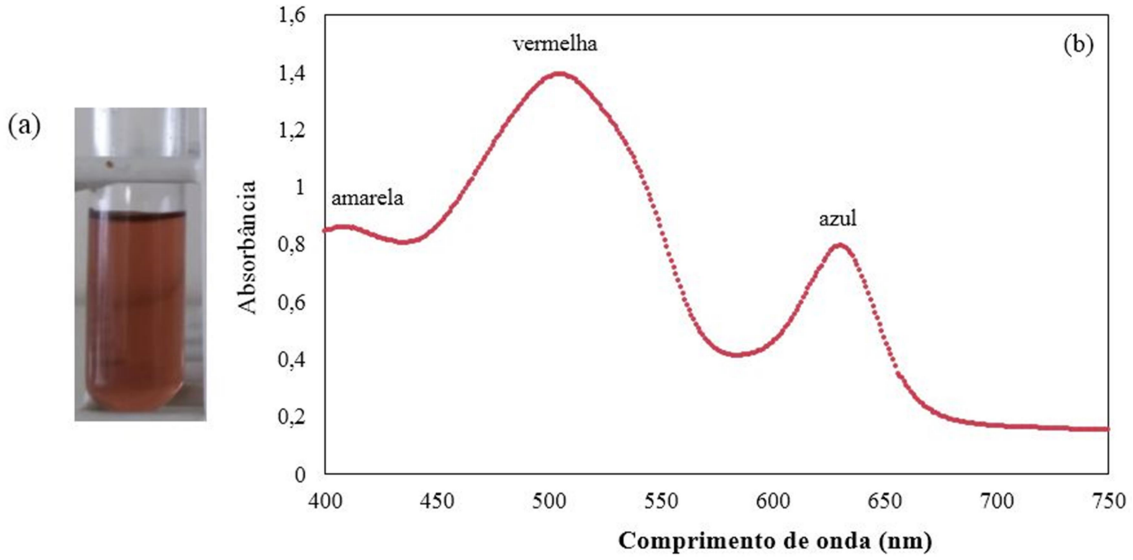
A análise dos dados mostra que o carvão ativado granulado, similar ao carvão ativado em pó, apresentou maior capacidade adsortiva para o corante diluído em solução de sacarose 45 ºBrix, no entanto ela é aproximadamente 32 vezes inferior a capacidade adsortiva, de 103,09 $mg.g^{-1}$, observada para a mesma condição de pH e temperatura empregando o carvão ativado em pó.

5.2.6 Ensaios adsortivos empregando a calda de reprocesso

A calda de reprocesso foi caracterizada quanto ao pH e ºBrix, sendo que os valores encontrados foram 5,3 e 52 ºBrix, respectivamente. A fim de verificar em quais comprimentos de onda a calda de reprocesso absorve, realizou-se seu espectro de

absorbância, que está apresentado na Figura 19. Os corantes presentes na calda de reprocesso da indústria foram relatados como sendo o amarelo tartrazina, o vermelho 40 e o azul brilhante.

Figura 19 - Imagem da calda de reprocesso (calda real) (a) e seu espectro de absorção na região visível do espectro (b).



Com base nos espectros de absorção (Figura 19 (b)), observa-se que a calda de reprocesso apresentou absorbâncias mais intensas nos comprimentos de onda de 400, 505 e 632 nm, sendo estes característicos das cores complementares amarela, vermelha e azul (ALMEIDA et al., 2013). Estes resultados sugerem a existência de mais de um corante na calda de reprocesso, o que esta coerente com a forma de armazenamento da mesma, a qual emprega um mesmo recipiente para caldas de reprocesso oriundas de diferentes bateladas, as quais podem ser produzidas com diferentes corantes.

A Tabela 8 apresenta a cor objetiva (L*, a*, b*, C* e Hº) da calda bruta de reprocesso e da tratada com diferentes quantidades de carvão ativado.

Tabela 8 - Cor objetiva (L*, a*, b*, C* e Hº) da calda filtrada e tratada com diferentes concentrações de carvão ativado em pó.

Concentração de carvão	L*	a*	b*	C*	Hº
0 (g.L^{-1})	37,74^{e}± 0,47	10,49^{a}± 0,35	9,86^{a}± 0,18	14,40^{a}± 0,37	0,73^{ab}± 0,02
0,334 (g.L^{-1})	41,01^{d}± 0,10	9,27^{b}± 0,05	9,74^{a}± 0,10	13,45^{b}± 0,07	0,57^{ab}± 0,02
0,834 (g.L^{-1})	43,59^{c}± 0,04	6,40^{c}± 0,51	8,37^{b}± 0,14	10,54^{c}± 0,21	0,26^{b}± 0,13
1,667 (g.L^{-1})	46,00^{b}± 0,04	1,95^{d}± 0,06	8,05^{c}± 0,03	8,28^{d}± 0,02	0,66^{ab} ± 0,18

3,334 (g.L^{-1})	48,98^{a}± 0,02	0,01^{e}± 0,00	6,64^{d}± 0,02	6,63^{e}± 0,01	1,11^{a}± 0,66

*Média seguida de letras iguais nas colunas indicam não haver diferença significativa a nível de 95% (Teste de Tukey).

Observa-se que o tratamento com carvão ativado em pó aumenta a luminosidade (L*), já que quanto mais próximo a 100 mais clara é a amostra. O tratamento estatístico mostrou que todas as amostras apresentaram diferença significativa ($p<0,05$).

Quanto para o parâmetro de cromaticidade a*, que indica a variação entre as cores verde (-) e vermelho (+), os valores encontram-se na região da cor vermelha, coerente com o pico de absorbância em 505 nm observado no espectro (Figura 19), que correspondente a cor vermelha. Porém, com o aumento da quantidade de carvão, a intensidade da cor vermelha diminui. Avaliando estatisticamente os dados, todas as amostras foram diferentes significativamente ($p<0,05$).

Para a cromaticidade b*, que varia entre as cores azul (-) e amarelo (+), os valores encontram-se na região do amarelo. A calda filtrada e o tratamento com 0,334 g.L^{-1} de carvão ativado em pó não diferiram significativamente, porém apresentaram diferença significativa das demais amostras, e estas entre si ($p<0,05$).

O Hº, que define o atributo qualitativo de cor (tonalidade avermelhada, amarelada, esverdeada, etc.) (PATHARE; OPARA; AL-SAID, 2013), possui seu valor expresso em graus, correspondente ao diagrama tridimensional de cores, onde 0º é vermelho, 90º é amarelo, 180º é verde e 270º é azul (SHEWFELT; THAI; DAVIS, 1988; MCGUIRE, 1992). Os valores de Hº obtidos neste trabalho estão próximos a 0º, indicando tonalidade vermelha. Porém, a amostra tratada com 3,334 g.L^{-1}, afastou-se mais do quadrante do vermelho, sugerindo que parte da cor vermelha foi adsorvida. Em relação ao tratamento estatístico todas as amostras foram diferentes significativamente ($p<0,05$).

O parâmetro C*, que representa a saturação, sendo relacionada diretamente à concentração do elemento corante, representando um tributo quantitativo para intensidade. Assim, quanto maior o valor para o C*, maior será a saturação das cores perceptíveis ao olho humano. Dessa forma, as cores neutras apresentam valores baixos de saturação, enquanto que as cores puras têm alta saturação e são mais brilhantes na percepção humana (SHEWFELT; THAI; DAVIS, 1988; PATHARE; OPARA; AL-SAID, 2013).

A amostra tratada com 3,334 g.L^{-1} de carvão ativado diferiu estatisticamente da amostra tratada com 0,834 g.L^{-1} ($p<0,05$), além disso, observa-se que o valor de C* diminui com o aumento da quantidade de carvão, isso pode ser observado visualmente

na Figura 20, que apresenta o aspecto visual da calda de reprocesso após o tratamento utilizando diferentes proporções de carvão ativado em pó, onde observa-se que há diminuição da intensidade da cor, com o aumento da concentração de carvão.

Figura 20 - Aspecto visual e valores médios de absorbância para a calda filtrada e após o tratamento com diferentes concentrações de carvão ativado em pó.

Parâmetro avaliados	Calda real	0,334 g.L^{-1}	0,834 g.L^{-1}	1,667 g.L^{-1}	3,334 g.L^{-1}
Aspecto visual					
λ (nm)	Absorbância				
505	1,194	0,946	0,591	0,342	0,112
632	0,637	0,529	0,405	0,281	0,126

Em termos visuais, observa-se que a remoção de coloração varia proporcionalmente com a quantidade de carvão, a amostra tratada com 3,334 g.L^{-1} não apresentou coloração aparente e houve uma diminuição nos dois comprimentos de onda acompanhados. Esta diminuição é mais expressiva no comprimento de onda de 505 nm, característico da cor vermelha, sugerindo que o corante vermelho teria maior afinidade com o carvão do que o corante azul, cujo descréscimo não foi tão acentuado.

Este resultado corrobora com Ozsoy e van Leeuwen (2010), que avaliaram a descoloração, utilizando carvão ativado, de soluções de extratos de frutas doces contendo os corantes alimentícios FD&C azul Nº. 1, FD&C vermelho Nº. 40 e FD&C amarelo Nº. 5, além de açúcar e ácidos orgânicos, obtendo como resultado que o carvão ativado foi mais eficaz na remoção da cor vermelha, seguida da amarela e por último da cor azul.

Segundo Gómez, Larrechi e Callao (2007) pode haver competição entre os corantes, com diferentes prioridades na ocupação dos sítios de adsorção do carvão ativado pelos corantes, conduzindo assim a diferentes eficiências de remoção entre os mesmos.

A partir dos valores de absorbância, calculou-se a porcentagem de remoção da pigmentação da calda de reprocesso tratada com 3,334 $g.L^{-1}$ de carvão ativado em pó, obtendo-se os valores de redução de cor de 90,62 e 80,22%, para o comprimento de onda de 505 nm (vermelha) e 632 nm (azul), respectivamente, indicando que este processo nas condições etudadas é eficiente para reduzir a pigmentação de caldas de bala, principalmente, com tonalidade vermelha.

Makiya (1996) estudou a redução de cor em calda de reprocesso a 65 ºBrix e pH de 3,5 após filtração com carvão ativado em pó, acompanhando a remoção da pigmentação através da leitura de cor por unidade de ICUMSA e obtendo a maior redução de cor na ordem de 56%.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho pode-se concluir que, nas condições estudadas, o ozônio não removeu o pigmento do corante azul brilhante e o peróxido de hidrogênio apresentou uma baixa eficiência. Estes mesmos processos, quando aplicados no tratamento da calda de reprocesso, não capazes de remover sua pigmentação, nas condições estudadas.

Em relação aos ensaios adsortivos, observou-se que a granulometria do carvão influenciou na capacidade adsortiva do corante azul brilhante, sendo que o carvão em pó apresentou maior eficiência (61% e 61,6%, para solução aquosa e de sacarose, respectivamente).

O planejamento de experimentos, que avaliou a influência do pH e da temperatura na remoção do corante azul brilhante diluído em solução aquosa e de sacarose, mostrou que a sacarose favoreceu a adsorção do corante e minimizou os efeitos do pH sobre o processo. Já a temperatura apresentou efeito positivo com relação a remoção da pigmentação nos dois tipos de solventes.

Nas linearizações das isotermas de adsorsão, observou-se que a isoterma de Freundlich foi o modelo que melhor ajustou-se com os dados experimentais para o corante azul brilhante diluído em água destilada, assumindo uma cobertura multicamada e distribuição heterôgenea. Entretanto, para o corante diluído em solução de sacarose 45 ºBrix, o modelo mais adequado foi o de Langmuir, indicando uma adsorção monocamada e distribuição homogênea.

Em relação a pigmentação do corante azul brilhante, a condição de temperatura de 60 ºC e pH 5,5, forneceu a melhor capacidade adsortiva (k) e redução de cor, com valores de 26,91 $mg.g^{-1}$ e 51,21%, respectivamente, Já para o corante diluído em solução de sacarose, a maior capacidade adsortiva (N) foi de 103,09 $mg.g^{-1}$e a redução de cor foi de 54,83%, na condição de temperatura de 60 ºC e pH 5,5.

O estudo termodinâmico mostrou que o processo de adsorção do corante azul brilhante diluído em solução de sacarose 45 ºBrix é um processo endotérmico, favorecido pelo aumento da temperatura, coerente com os efeitos observados no planejamento de experimentos.

O tratamento da calda de reprocesso com 3,334 $g.L^{-1}$ de carvão ativado em pó, foi eficiente na remoção da pigmentação, principalmente, para a cor vermelha (505 nm), que apresentou uma redução de 90,62% na intensidade de sua cor.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aplicar diferentes concentrações de calda de reprocesso tratada na elaboração de balas duras;
- Estudar a aplicação de outros carvões ativados com diferente PCz, para a remoção da pigmentação da calda de reprocesso.

REFERÊNCIAS

ABIOYE, A.M; ANI, F.N. Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52, p.1282-1293, 2015.

ALJEBOREE, A.M.; ALSHIRIF, A.N.; ALKAIM, A.F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S3381–S3393, 2017.

ALLEN, S; KOUMANOVA, B. Decolourisation of water/wastewater using adsorption. **The Journal of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 40, n. 3, p. 175–192, 2005.

ALMEIDA, E. et al. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 818-824, 2004.

ALMEIDA, V.V. et al. Análise qualitativa de proteínas em alimentos por meio de reação de complexação do íon cúprico. **Química Nova na Escola**, v. 35, n. 1, p. 34-40, 2013.

AMORIM, C.C.de; LEÃO, M.M.D; MOREIRA, R.F.P.M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.14 n.4, p. 543-550, 2009.

ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G.Z. Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena? **Journal of Molecular Liquids**, v. 218, p. 174–185, 2016.

ARAUJO, F.V.F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L.A.C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H_2O_2/UV. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 11-14, 2006.

ARAÚJO, L.S. et al. Caracterização e avaliação de fatores que determinam a remoção de microcistina-LR em carvão ativado granular produzido a partir de diferentes matérias-primas. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 23, n. 6, p. 1131-1142, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CHOCOLATES, AMENDOIM E BALAS – ABICAB. **Balas & Gomas:** Produção, Consumo Aparente, Exportação e Importação. 2019. Disponível em:http://clientes.focoimg.com.br/abicab/storage/app/public/editor/15586164555ce69987b6026.pdf. Acesso em: 5 jan. 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Carvão ativado pulverizado**: Determinaçãoo do número de iodo. MB-3410. Rio de Janeiro, 1991B.

ATASHI, H.; AJAMEIN, H.; Ghasemian, S. Effect of operational and design parameters on removal efficiency of a pilot-scale UASB reactor in a sugar factory. **World Applied Sciences Journal**, v. 11, n. 4, p. 451-456, 2010.

BENINCÁ, C. et al. Degradation of an azo dye (Ponceau 4R) and treatment of wastewater from a food industry by ozonation. **Ozone Science and Engineering**, v. 35, n. 4, p. 295-301, 2013.

BERNAL, M. et al. Colour removal from beet molasses by ultrafiltration with activated charcoal. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 313–322, 2016.

BESINELLA JUNIOR, E. et al. Efeito da temperatura e do tamanho de partículas na adsorção do corante Remazol Amarelo Ouro RNL em carvão ativado. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 31, n. 2, p. 185-193, 2009.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA. **Resolução RDC nº 265, de 22 de setembro de 2005**. Aprova o "Regulamento técnico para balas, bombons e gomas de mascar". D.O.U. - Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 23 de setembro de 2005. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/394219/RDC_265_2005.pdf/6c0a5666-3676-42e7-ba96-bea78afb8ea1. Acesso em: 5 jan. 2020.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. **Resolução RDC nº 387, de 05 de agosto de 1999**. Aprova o "Regulamento técnico que aprova o uso de Aditivos Alimentares, estabelecendo suas Funções e seus Limites Máximos para a Categoria de Alimentos 5: Balas, Confeitos, Bombons, Chocolates e Similares. Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 09 de agosto de 1999.

BRASIL. Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos – CNNPA. **Resolução CNNPA nº 44, de 1977**. Considera corante a substância ou a mistura de substâncias que possuem a propriedade de conferir ou intensificar a coloração de alimento(e bebida). D.O.U. - Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 01 de fevereiro de 1978. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/391619/RESOLUCAO_CNNPA_44_1977.pdf/b8d43a0d-5c1b-4be1-ba69-67f69cf55446. Acesso em: 4 jan. 2020.

BRITO, N.N; SILVA, V.B.M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **REEC – Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 1, n. 3, p. 36-47, 2012.

BYADGI, S.A. et al. Treatment of sugar industry waste water using zinc electrodes. **International Journal of Engineering Technology Science and Research**, v. 4, n. 6, p. 664-668, 2017.

ÇEÇEN, F. **Activated Carbon**. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, p. 1–34, 2014.

COELHO, G.F. et al. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. **Journal of Agronomic Sciences**, v. 3, n. especial, p. 291-317, 2014.

COLLIVIGNARELLI, M.C. et al. Treatments for color removal from wastewater: State of the art. **Journal of Environmental Management**, v. 236, p. 727–745, 2019.

CONSTANT, P.B.L.; STRINGHETA, P.C.r; SANDI, D. Corantes alimentícios. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 20, n. 2, 2002.

DAKHIL, I.H. Adsorption of methylene blue dye from wastewater by spent tea leaves. **Journal of Kerbala University**, v. 1, p. 5-14, 2013.

DELLE-SITE, A. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. a review. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 30, n. 1, p. 187-437, 2001.

DENG, Y.; ZHAO, R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in wastewater treatment. **Current Pollution Reports**, v. 1, p. 167–176, 2015.

DIAS, F.F. et al. Tratamento de efluente têxtil através de processo oxidativo avançado (H_2O_2/TiO_2/UV). **Revista GEAMA - Ciências Ambientais e Biotecnologia**, v. 4, n. 3, p. 4-9, 2018.

DJILANI, C. et al. Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 53, p. 112–121, 2015.

FAHMI, M. R.; ABIDIN, C. Z. A.; RAHMAT, N. R. Characteristic of colour and COD removal of azo dye by advanced oxidation process and biological treatment. **International Conference on Biotechnology and Environment Management IPCBEE**, v. 18, p. 13-18, 2011.

FISCHER, H.C.V. et al. Estudo da capacidade de adsorção de carvões ativados comerciais *versus* tempo de armazenamento. **Ciência Florestal,** v. 29, n. 3, p. 1090-1099, 2019.

FREUNDLICH, H.; HELLER, W. The Adsorption of cis- and trans-Azobenzene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 61, n. 8, p. 2228-2230, 1939.

GÓMEZ, V.; LARRECHI, M.S.; CALLAO, M.P. Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon. **Chemosphere**, v. 69, p. 1151–1158, 2007.

GRASSI, M. et al. **Removal of Emerging contaminants from water and wastewater by adsortion process.** In: Emerging Compounds Removal from Wastewater: Natural and Solar Based Treatments. Spreinger, 2012.

HAMEED, B.H.; AHMAD, A.L.; LATIFF, K.N.A. Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. **Dyes and Pigments**, v. 75, p. 143-149, 2007.

HASSAN, M.F. et al. Recent trends in activated carbon fibers production from various precursors and applications—A comparative review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 145, p. 104715, 2020.

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

KURBUS, T.; MARECHAL, A.M.L.; VONCINA, D.B. Comparison of H_2O_2/UV, H_2O_2/O_3 and H_2O_2/Fe^{2+} processes for the decolorisation of vinylsulphone reactive dyes. **Dyes Pigments**, v. 58, n. 3, p. 245–252, 2003.

KWIATROWSKI, J.F. **Activated carbon**: classifications, properties and applications. Nova Science Publishers, New York, 2012, p. 555.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LI, W.; MU, B.; Yang,Y. Feasibility of industrial-scale treatment of dye wastewater via bioadsorption technology. **Bioresource Technology**, v. 277, p. 157–170, 2019.

MACHROUHI, A. et al. Statistical optimization of activated carbon from *Thapsia transtagana* stems and dyes removal efficiency using central composite design. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, p. 1-10, 2019.

MADHAVA RAO, M. et al. Removal of some metal ions by activated carbon prepared from *Phaseolus aureus* hulls. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 1006–1013, 2009.

MAKIYA, I. K. **Descoramento de caldas provenientes de descartes de balas duras, visando o reaproveitamento industrial**. 1996. 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas -SP, 1996.

MAQBOOL, F. et al. Confectionary wastewater treatment through upflow microbial fuel cell. **Desalination and Water Treatment**, v. 99, p. 248–254, 2017.

MARMITT, S.; PIROTTA, L.V.; STÜLP, S. Aplicação de fotólise direta e UV/H_2O_2 a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 384-388, 2010.

MARTINS, L.M. et al. Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H_2O_2 no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. **Engenharia Sanitária Ambiental** , v.16, n. 3, p. 261-270, 2011.

McGUIRE, R. G.; Reporting of objective color measurements. **HortScience**, v. 27, n. 12), p. 1254- 1255, 1992.

MENYA, E. et al. Production and performance of activated carbon from rice husks for removal of natural organic matter from water: A review. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 129, p. 271–296, 2018.

MEZOHEGYI, G. et al. Towards advanced aqueous dye removal processes: A short review on the versatile role of activated carbon. **Journal of Environmental Management**, v. 102, p. 148-164, 2012.

MIYAGI, A.; NABETANI, H. NAKAJIMA, M. Decolorization of Japanese soy sauce (shoyu) using adsorption. **Journal of Food Engineering**, v. 116, p. 749-757, 2013.

MORETTO, D. **Avaliação da remoção de pigmentação de calda de indústria de balas utilizando peróxido de hidrogênio promovido com íon hidroxila**. Dissertação (Mestrado Engenharia de Alimentos) – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, URI Erechim, Erechim, 2011.

MÜLLER, C.C.; RAYA-RODRIGUEZ, M.T.; CYBIS, L.F. Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n.1, p. 29-38, 2009.

NASCIMENTO, R.F. et al. **Adsorção**: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

NETTO R. **Dossié Corante**. Food Ingredients Brasil, n. 9, p. 40-59, 2009.

OGATA, F.; IMAI, D.; KAWASAKI, N. Cationic dye removal from aqueous solution by waste biomass produced from calcination treatment of rice bran. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 1476–1485, 2015.

OZSOY, H.D.; VAN LEEUWEN, J. (HANS). Removal of color from fruit candy waste by activated carbon adsorption. **Journal of Food Engineering**, v. 101, p. 106–112, 2010.

PANCHANGAM, S.C.; JANAKIRAMAN, K. Sorptive removal of color from aqueous coffee and tea infusions. **Desalination and Water Treatment**, v. 50, p. 338-347, 2012.

PATHARE, P.B.; OPARA, U.L.; AL-SAID, F.A. Colour Measurement and Analysis in Fresh and Processed Foods: A Review. **Food Bioprocess Technol**. v. 6, p. 36–60, 2013.

PAZZOTI, G.S.O. Utilização de corantes na indústria que processa balas, pirulitos e chicletes. **Revista Científica UNILAGO**, p. 263-270, 2013.

PESTANA, P.M. et al. Avaliação do uso dos processos oxidativos avançados (POAs) de fotólise e fotocatálise para a degradação de corantes - Parte I: Construção de um reator de fotocatálise. **Unisanta Science and Technology**, 2017, v. 6, n. 1, p. 1-5, 2017.

PIROTTA, S.M.; STULP, S. Aplicação de fotólise direta e UV/H_2O_2 a efluente Sintético contendo diferentes corantes alimentícios. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 384-388, 2010.

PRADO M.; GODOY H. Corantes artificiais em alimentos. **Alimentos e Nutrição Araraquara**, v. 14, n. 2, p. 237-250, 2003.

RASHIDI, N.A.; YUSUP, S. A review on recent technological advancement in the activated carbon production from oil palm wastes. **Chemical Engineering Journal**, v. 314, p. 277–290, 2017.

RIBEIRO, A. R. et al. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**, v. 75, p. 33–51, 2015.
ROCHA, A.H.Q. **Aplicação de processo oxidativo avançado (H_2O_2/UV) em efluente de uma indústria de embalagens.** 2010. 90 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Cívil – Saneamento Ambiental) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

SAHU, O. Treatment of sugar processing industry effluent up to remittance limits: suitability of hybrid electrode for electrochemical reactor. **Methods X**, v. 4, p. 172-185, 2017.

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

SANTOS, P.K.dos. et al. Descoloração e degradação do azo corante vermelho grlx-220 por ozonização. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1315-1322, 2011

SHEWFELT, R. L., THAI, C. M.; DAVIS, J. W. Prediction of changes in color of tomatoes during ripening at different constant temperatures. **Journal Food Science**, v. 53, p. 1433-1437, 1988.

SHOKRY, H.; ELKADY, M.; HAMAD, H. Nano activated carbon from industrial mine coal as adsorbents for removal of dye from simulated textile wastewater: operational parameters and mechanism study. **Journal of Materials Research & Technology**, v. 8, n. 5, p. 4477–4488, 2019.

SOLÍS-FUENTES, J.A. et al. Quality improvement of *jaggery*, a traditional sweetener, using bagasse activated carbon. **Food Bioscience**, v. 32, p. 100444, 2019.

SOLOMONS, T.W.G.; FRYHLE, G.B. **Organic Chemistry**. 10 ed. London: John Wiley & Sons, 2009. v. 2.

SPANEMBERG, F.E.M. **Planejamento de experimentos com mistura no estudo da vida útil de balas duras.** 2010. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade Metodista de Piracicaba, Santa Bárbara D'oeste, 2010.

STEWART, M. R.; ZIPSER, M. W.; WATTS, B. M. The use of reflectance spectrophotometry for the assay of raw meat pigments. **Journal of Food Science**, v. 30, n. 3, p. 464-469, 1965.

TANCREDI, N. et al. Phenol adsorption onto powdered and granular activated carbon, prepared from *Eucalyptus* wood. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 279, p. 357–363, 2004.

TANKSALI, A.S. Treatment of sugar industry wastewater by upflow anaerobic sludge blanket reactor. **International Journal of ChemTech Research**, v. 5, p. 1246-1253, 2013.

TORO, C.A.T. **Estudo da descoloração do corante alimentício amarelo crepúsculo por meio da ozonização (catalítica).** 2016. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

YAGUB, M.T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–184, 2014.

ZAJDA, M.; ALEKSANDER-KWATERCZAK, U. Wastewater Treatment Methods for Effluents from the Confectionery Industry – an Overview. **Journal of Ecological Engineering**, v. 20, n. 9, p. 293–304, 2019.

ZHANG, Y. et al. Decolorization of Cheddar cheese whey by activated carbon. **Journal of Dairy Science**, v. 98, n. 5, 2015.

ZHU, W. et al. Ozonation-based decolorization of food dyes for recovery of fruit leather astes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, p. 8198−8206, 2013.

APÊNDICE A

1 Linearizações das isotermas de adsorção para o corante diluído em água destilada

As linearizações das isotermas de adsorção obtidas para o corante diluído em água destilada nas temperaturas de 20, 40 e 60ºC, aos modelos de Langmuir e Freundlich estão apresentadas nas Figura 1 e 2, respectivamente.

Figura 1 - Linearização das isotermas adsorção para o corante diluído em água destilada em diferentes temperaturas e pH, ao modelo de Langmuir.

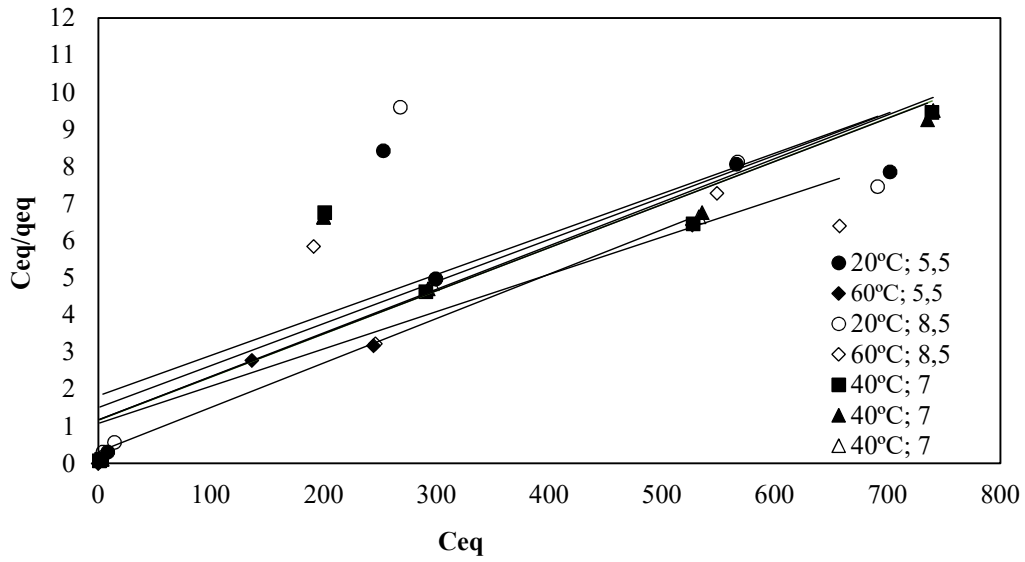
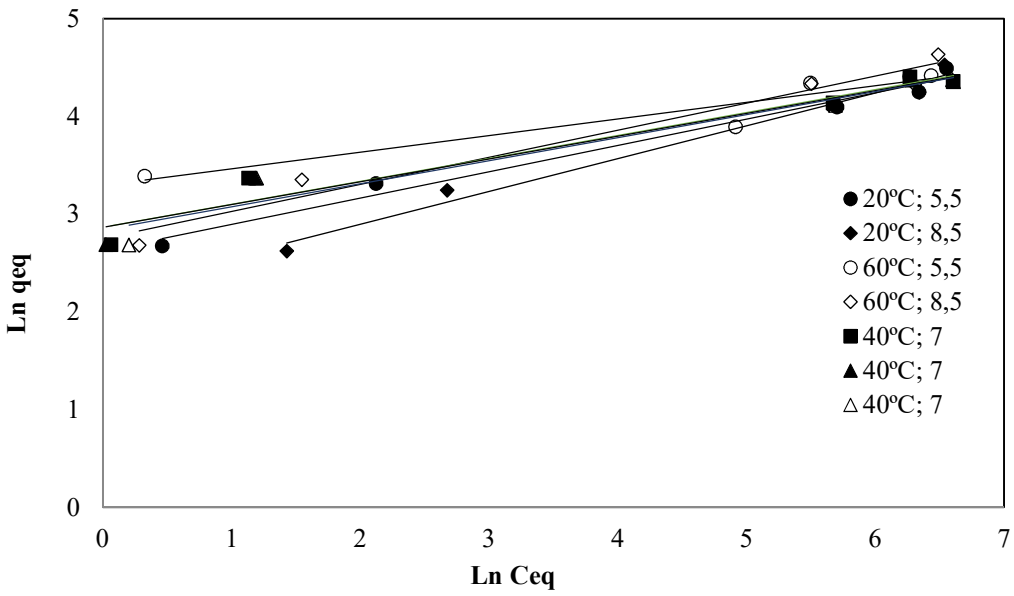


Figura 2 - Linearização das isotermas adsorção para o corante diluído em água destilada em diferentes temperaturas e pH, ao modelo de Freundlich.


5
4
3
2
1
0
0
1
2
3
4
5
6
7
Ln qeq
Ln Ceq
20ºC; 5,5
20ºC; 8,5
60ºC; 5,5
60ºC; 8,5
40ºC; 7
40ºC; 7
40ºC; 7

2 Linearizações das isotermas de adsorção para o corante diluído em solução de sacarose

As linearizações das isotermas de adsorção obtidas para o corante diluído em uma solução de sacarose, nas temperaturas de 20, 40 e 60 ºC, aos modelos de Langmuir e Freundlich estão apresentadas na Figura 3 e 4, respectivamente.

Figura 3 - Linearização das isotermas adsorção para o corante diluído em solução de sacarose 45ºBrix em diferentes temperaturas e pH, ao modelo de Langmuir.

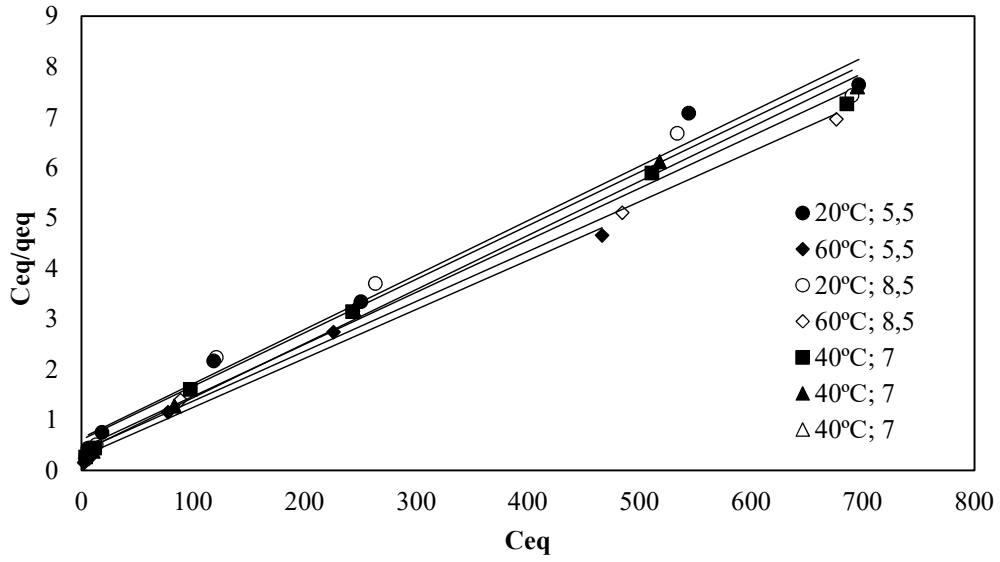
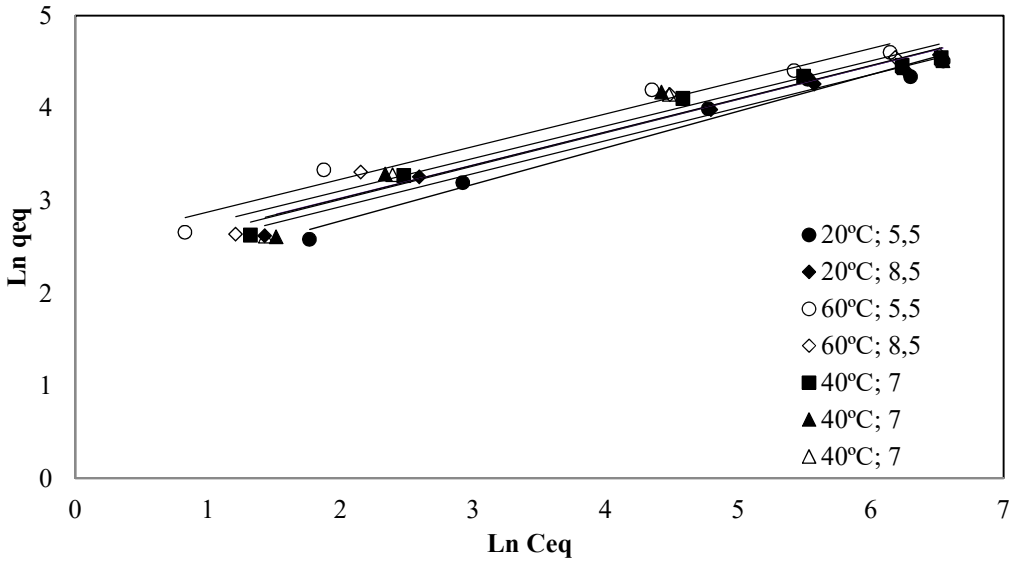


Figura 4 - Linearização das isotermas adsorção para o corante diluído em solução de sacarose 45 ºBrix em diferentes temperaturas e pH, ao modelo de Freundlich.



3 Linearizações das isotermas de adsorção para o carvão ativado granulado

As isotermas de adsorção do modelo de Langmuir e Freundlich obtidas para o corante diluído em água destilada e em solução de sacarose 45 ºBrix utilizando o carvão ativado granulado nas temperaturas de 20, 40 e 60 ºC estão apresentadas na Figura 5 e 6.

Figura 5 - Linearização das isotermas adsorção do carvão granulado para o corante diluído em água e em solução de sacarose 45 ºBrix em diferentes temperaturas e pH, ao modelo de Langmuir.

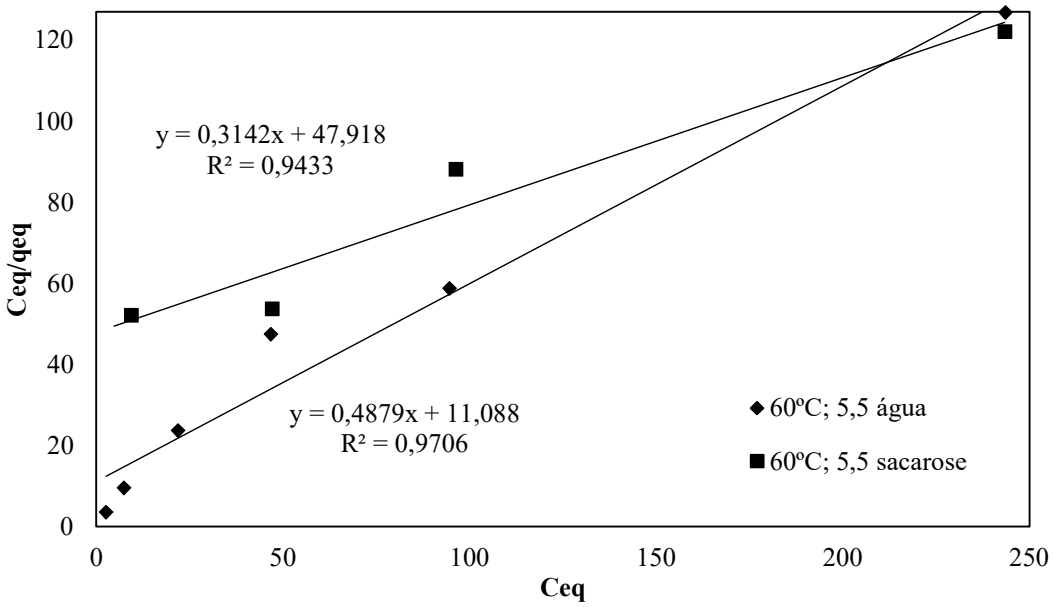
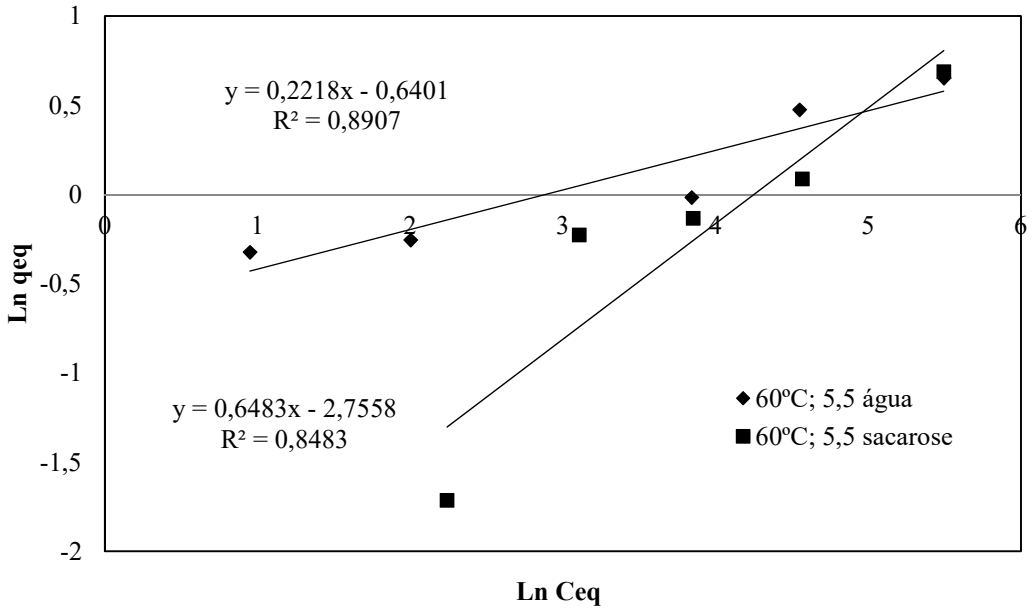


Figura 6 - Linearização das isotermas adsorção do carvão granulado para o corante diluído em água e em solução de sacarose 45 ºBrix em diferentes temperaturas e pH, ao modelo de Freundlich.


y = 0,2218x - 0,6401
R² = 0,8907
y = 0,6483x - 2,7558
R² = 0,8483
60ºC; 5,5 água
60ºC; 5,5 sacarose
Ln qeq
Ln Ceq
1
0,5
0
-0,5
-1
-1,5
-2
0
1
2
3
4
5
6