

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE ALIMENTOS E ENGENHARIA QUÍMICA-DAAEQ
CURSO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

SAMUEL DA SILVA MODESTO

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DO CARVÃO
ATIVADO OBTIDO A PARTIR DO FARELO DE TRIGO NA
REMOÇÃO DO CORANTE AMARELO TARTRAZINA EM SOLUÇÕES
AQUOSAS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**CAMPO MOURÃO
2020**

SAMUEL DA SILVA MODESTO

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DO CARVÃO
ATIVADO OBTIDO A PARTIR DO FARELO DE TRIGO NA
REMOÇÃO DO CORANTE AMARELO TARTRAZINA EM SOLUÇÕES
AQUOSAS**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação,
apresentado à disciplina Trabalho de Conclusão
de Curso II, do Curso Superior de Engenharia
de Alimentos, da Universidade Tecnológica
Federal do Paraná – UTFPR, campus Campo
Mourão, como requisito parcial para obtenção
do título de Engenheiro.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Real Prado

Campo Mourão
2020



TERMO DE APROVAÇÃO

AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DO CARVÃO ATIVADO OBTIDO A PARTIR DO FARELO DE TRIGO NA REMOÇÃO DO CORANTE AMARELO TARTRAZINA EM SOLUÇÕES AQUOSAS

por

SAMUEL DA SILVA MODESTO

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado no dia 03 de maio de 2021 como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Marcelo Real Prado

Profª. Dra. Eliane Sloboda Rigobello

Profª. Dra. Stéphanie Caroline Beneti

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

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que sempre me ajudou e me deu forças para continuar, pelos seus desígnios, que me direcionaram durante toda a minha vida e pela sua bondade e infinita graça, sem a qual, nada podemos fazer.

Agradeço aos meus pais, que sempre me apoiaram e confiaram em mim, pelas suas orações e conselhos que muito me ajudaram, e principalmente, por todo o esforço a fim de proporcionar as condições para a minha formação acadêmica. Agradeço também aos meus familiares, amigos e todos que direta ou indiretamente me ajudaram nessa jornada.

Agradeço a professora Maria Angélica S. D. Barros e pelo seu aluno orientando, Thiago Peixoto de Araújo, pela solicitude e ajuda nos laboratórios da UEM. Agradeço também a professora Micheli Zanetti, pelo auxílio nas análises desenvolvidas nos laboratórios da UNOCHAPECÓ.

Agradeço ao meu professor orientador Marcelo Real Prado, por toda dedicação e empenho, e em especial, pelos ensinamentos recebidos ao longo desta jornada, desde o Estágio Obrigatório até o Trabalho de Conclusão de Curso, que me ajudaram a concluir esta etapa.

RESUMO

O farelo de trigo, subproduto da moagem do trigo e de baixo valor agregado foi utilizado na preparação do carvão ativado com alta área superficial, por meio da ativação química com KOH (Hidróxido de Potássio). A temperatura de ativação de 800 °C e a razão de massa de KOH (1:4) foram aplicados em um forno tubular de escala laboratorial. O ponto de carga zero, a densidade aparente e a massa específica foram utilizados na caracterização do adsorvente. Os dados experimentais dos ensaios de adsorção foram ajustados pelo modelo de isoterma BET e a capacidade adsortiva máxima do composto em monocamada foi de 628,21 mg.g⁻¹. Foram também realizados os estudos de pH, tempo e concentração ideal e a influência desses parâmetros na adsorção do corante amarelo tartrazina. Esses resultados mostram que o farelo de trigo é uma matéria-prima eficaz e sustentável para obtenção de carvão ativado e uma alternativa viável na remoção de corantes aniônicos em águas contaminadas.

Palavras-chave: Adsorção. Isotermas. Corantes. Tartrazina. Farelo de trigo. Carvão Ativado. Águas residuais.

ABSTRACT

Wheat bran is a by-product of wheat milling and has low added value. The product was used in an activated carbon preparation with a high surface area, by a chemical activation with KOH (Potassium Hydroxide). The activation temperature of 800 °C and the KOH mass ratio (1:4) were carried out in a laboratory-scale tubular oven. The zero charge point and the apparent and specific density were used to characterize the adsorbent. Brunauer–Emmett–Teller (BET) isotherm model was applied to adjust the experimental data from the adsorption tests. They were adjusted and the maximum adsorptive capacity of the monolayer compound was 628.21 mg.g⁻¹. The other results like pH, time and ideal concentration, and the influence of these parameters on the adsorption of the yellow dye tartrazine were also carried out. These results showed that wheat bran is an effective and sustainable raw material for obtaining activated carbon and a viable alternative for the anionic dyes removal in wastewaters.

Keywords: Adsorption. Isotherms. Dye. Tartrazine. Wheat bran. Activated Carbon. Wastewater.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Isotermas de Adsorção	19
Figura 2. Processo de Ativação do Carvão a partir do Farelo de Trigo.	21
Figura 3. Valor do pH_{PCZ} do a) Farelo de Trigo, b) Carvão Carbonizado e c) Carvão Ativado.	31
Figura 4. Solução de AT após o ajuste do pH.	32
Figura 5. Remoção do corante em função do pH	33
Figura 6. Remoção do corante em função do Tempo.....	34
Figura 7. Remoção do AT em função da concentração de CA	35
Figura 8. Corante residual após a adsorção em diferentes concentrações de CA a 30 °C.....	36
Figura 9. Modelo de Adsorção de Langmuir e BET	36
Figura 10. Isotermas de adsorção e ajuste do modelo BET do AT em CA em diferentes condições de temperaturas.....	37
Figura 11. Classificação das isotermas proposta por Giles.	38
Figura 12. Espectro UV-Vis da adsorção do efluente em diferentes condições de tratamento.	40
Figura 13. Comparativo do efluente em diferentes condições de tratamento.	41
Figura 14. Curva de Calibração do Amarelo Tartrazina	51
Figura 15. Varedura no espectrofotômetro do corante Amarelo Tartrazina.....	52

INDICE DE TABELAS

Tabela 1. Padrão Sensorial de Potabilidade	15
Tabela 2. Propriedades do Amarelo Tartrazina.	16
Tabela 3. Densidade aparente e massa específica do CA.....	30
Tabela 4. Isotherma de adsorção do AT em CA em diferentes condições de temperatura.	37
Tabela 5. Comparação da capacidade adsortiva máxima do AT em diferentes adsorventes. ...	39
Tabela 6. Comparação entre os diferentes tratamentos para o efluente industrial	39

ABREVIACÕES

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AT	Amarelo Tartrazina
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CA	Carvão Ativado
C_e	Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1})
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
EMR	Erro Médio Relativo
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations
FT	Farelo de Trigo
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
K_1	Constante da Isoterma BET (L.mg^{-1})
K_2	Constante da Isoterma BET (L.mg^{-1})
PCZ	Ponto de Carga Zero
pH	Potencial hidrogeniônico
q_{BET}	Capacidade adsortiva máxima na monocamada
q_e	Capacidade adsortiva no equilíbrio (mg.g^{-1})
pKa	Constante de dissociação
R^2	Coefficiente de Determinação
uH	Unidade Hazen
UV-Vis	Ultravioleta - Visível
$\lambda_{\text{máx}}$	Comprimento de onda de máxima absorvância (nm)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	13
2.1	Objetivo Geral	13
2.2	Objetivos Específicos	13
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
3.1	Contaminação Ambiental	14
3.2	Corantes	15
3.2.1	Amarelo Tartrazina	16
3.3	Métodos para Remoção de Corantes	17
3.4	Adsorção	18
3.4.1	Isotermas de Adsorção.....	18
3.5	Material Adsorvente (Matriz)	19
3.5.1	Farelo de Trigo	20
3.6	Carvão Ativado	20
3.7	Caracterização de Adsorventes	22
3.7.1	Ponto de Carga Zero	22
4	MATERIAL E MÉTODOS	23
4.1	Materiais e Equipamentos	23
4.2	Obtenção do Carvão Ativado	23
4.3	Caracterização do Sólido Adsorvente	24
4.3.1	Determinação da Densidade Aparente e Massa Específica	24
4.3.2	Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ).....	25
4.4	Metodologia de Análise	25
4.4.1	Determinações de pH.....	25
4.4.2	Espectrofotometria UV/Visível	25
4.5	Ensaio de Adsorção em Batelada	26

4.5.1	Preparo da Solução Padrão	26
4.5.2	Determinação do melhor pH de adsorção	26
4.5.3	Determinação do tempo ideal de adsorção	27
4.5.4	Determinação da concentração ideal de sólido adsorvente.....	27
4.5.5	Isotermas de Adsorção	27
4.5.6	Avaliação do carvão ativado na remoção de cor em efluente industrial	29
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1	Obtenção do Carvão Ativado.....	30
5.2	Caracterização do Sólido Adsorvente	30
5.2.1	Densidade Aparente e Específica.....	30
5.2.2	Ponto de Carga Zero (PCZ)	31
5.3	Ensaio de Adsorção	32
5.3.1	pH ideal.....	32
5.3.2	Tempo ideal	33
5.3.3	Concentração ideal.....	34
5.3.4	Isotermas de Adsorção	35
5.3.5	Remoção de cor em Efluente Industrial.....	39
6	CONCLUSÕES	42
	REFERÊNCIAS	43
	APÊNDICE A	51

1 INTRODUÇÃO

Os corantes, muito utilizados nas indústrias alimentícias como aditivos alimentares, estão presentes também nas indústrias de fabricação de papel, tingimento, couro e têxteis, e diariamente liberam efluentes carregados de grandes quantidades de resíduos coloridos (BANERJEE; CHATTOPADHYAYA, 2017). Com uma produção de corantes estimada em 800.000 toneladas por ano, cerca de 50% destes são corantes do grupo azo (GRELUK; HUBICKI, 2011).

Durante os processos industriais, parte destes corantes presentes nas águas residuais são lançados nos corpos d'água, são tóxicos para as espécies aquáticas e perigosos a saúde humana, apresentando potencial carcinogênico e mutagênico, e apesar disso, são permitidos na legislação (VALLADARES *et al.*, 2019).

Dentre os corantes sintéticos, o grupo azo é o mais comum, e estima-se que mais da metade destes corantes sintéticos pertençam a esse grupo (SAHNOUN; BOUTAHALA, 2018). O Amarelo Tartrazina, escolhido neste trabalho para representar o grupo dos azo-corantes (aniônico), possui alta resistência a biodegradação e alta solubilidade em água e mesmo apresentando toxicidade em altas concentrações, é extensivamente utilizado, em baixas concentrações, em diversas aplicações, de medicamentos à aditivos alimentares, sendo um dos corantes sintéticos mais utilizados no mundo (MARTINI *et al.*, 2018).

Os efluentes contendo corantes são difíceis de tratar, devido ao fato de serem moléculas recalcitrantes (possuem elevada resistência à digestão aeróbica e em meio anaeróbio, sua redução gera aminas aromáticas incolores, tendo como desvantagem serem potencialmente tóxicas e cancerígenas) e apresentarem boa estabilidade aos agentes de oxidação. (DOTTO; VIEIRA; PINTO, 2012; MARCHESE, 2017). Diversas técnicas são utilizadas no tratamento de águas para remoção de corantes, como coagulação, floculação, oxidação química, separação por membranas, irradiação ultrassônica, fotocatalise e degradação microbiana, porém a maioria desses apresentam como desvantagem a produção de subprodutos residuais (MARTINI *et al.*, 2018). Neste cenário, a adsorção surge como uma alternativa para a remoção de cor dos efluentes (DOTTO; VIEIRA; PINTO, 2012).

A técnica de adsorção é útil para a remoção de poluentes refratários, devido à alta estabilidade, seletividade, eficiência na remoção e boas condições de trabalho, sendo o carvão ativado o adsorvente mais comum, porém o seu elevado custo limita sua área de aplicação (DONG *et al.*, 2019). Estudos tem utilizado biomassas provenientes de subprodutos do trigo,

como biossorventes para a remoção de metais pesados (CAO *et al.*, 2019), antibióticos contendo tetraciclina (ALI; AHMED; HAMEED, 2018), corantes do grupo azo (ZHANG *et al.*, 2019), azul de metileno (PIRBAZARI; SABERIKHAH; KOZANI, 2014) entre outros, por serem considerados de baixo custo, abundantes e facilmente biodegradáveis (DONG *et al.*, 2019).

Vários subprodutos agrícolas podem ser considerados candidatos em potencial, com base em fontes renováveis e de baixo custo (WONG *et al.*, 2018). Existem muitas pesquisas para preparar o carvão ativado a partir desses subprodutos, como bagaço (LIOU, 2010), sabugo de milho (TSENG, 2006), casca de arroz (SONG *et al.*, 2013) e casca de batata (ARAMPATZIDOU; DELIYANNI, 2016).

Por ser um material poroso, o carvão ativado exibe porosidade desenvolvida, grande área superficial e atividade química inerte (WONG *et al.*, 2018). O carvão ativado é um produto versátil e amplamente aplicado na purificação de água, filtro de gás, suporte de catalisador, eletrodo de supercapacitor e armazenamento de hidrogênio (ZHANG *et al.*, 2019). A produção de carvão ativado pode ser dividida em ativação física e química. A ativação física envolve o processo de oxidação do carvão via vapor d'água, ar ou CO₂, enquanto a ativação química usa ativadores como o KOH e o NaOH, por exemplo (ZHANG *et al.*, 2019).

O farelo de trigo é a casca exterior do grão, obtido como um subproduto agrícola da moagem de trigo, e representa em média 25% do peso do grão (ZHANG *et al.*, 2019). Cerca de 54% do farelo de trigo é constituído de fibras alimentares, que são compostas de pectina, celulose e hemicelulose, muito úteis na adsorção (OGATA; NAKAMURA; KAWASAKI, 2018). A modificação da superfície do farelo de trigo é um método prático e eficaz para aumentar a eficiência de adsorção de corantes (ZHANG *et al.*, 2019).

Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (2019), a produção de trigo no ano de 2018 no Brasil foi de 5,428 milhões de toneladas, e desses, 2,835 milhões de toneladas foram produzidos somente no estado do Paraná, responsável por mais da metade da produção nesse período.

Visto que no Brasil o farelo de trigo é um subproduto abundante e apresenta potencial como biomassa para produção de adsorventes viáveis e de baixo custo, torna-se interessante o estudo do farelo de trigo *in natura* e como matriz para a obtenção do carvão ativado na remoção de corantes.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a capacidade do carvão ativado obtido a partir do farelo de trigo como um adsorvente alternativo na remoção do corante Amarelo Tartrazina, e potencialmente de outros corantes aniônicos do grupo azo.

2.2 Objetivos Específicos

- Obter e caracterizar o carvão ativado a partir do farelo de trigo;
- Determinar a influência do pH na remoção do corante Amarelo Tartrazina em soluções aquosas utilizando o carvão ativado;
- Determinar a influência do tempo de adsorção no processo de remoção do corante Amarelo Tartrazina;
- Determinar a influência das diferentes concentrações de carvão ativado na remoção do corante Amarelo Tartrazina;
- Construir as isotermas de adsorção para determinação das interações adsorvente-adsorvato;
- Avaliar o carvão ativado na remoção de cor em efluente industrial.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Contaminação Ambiental

Descargas industriais contendo produtos tóxicos orgânicos, como corantes, tornam-se um ameaça universal provocando a degradação ambiental, diminuindo a qualidade da água e uma ameaça à saúde pública, tornando a poluição da água uma das questões mais difíceis do nosso tempo (CHERIFI, 2020).

Entre as fontes principais de contaminação dos recursos hídricos estão a descarga de águas residuais das indústrias, águas residuais municipais, atividades agrícolas e as mudanças ambientais e globais. A presença de corantes, micro-organismos e metais tóxicos, mesmo em quantidades mínimas, é muito perigosa para a saúde humana, para os sistemas aquáticos e ao meio ambiente (SINGH *et al.*, 2018).

Durante as últimas décadas, vem aumentando a quantidade de descarte de corantes de vários setores industriais (têxtil, corante alimentar, tingimento, fabricação de papel e etc.) e despertou em todo o mundo uma preocupação pública. Os corantes lançados reduzem a fotossíntese no ambiente aquático, bem como contribuem para a toxicidade da água, ameaçando a saúde humana, por isso, a remoção de corantes das águas residuais é importante para a redução do impacto causado no meio ambiente (FENG *et al.*, 2020).

Dentre os aditivos, os corantes considerados mais genotóxicos (apresentam efeitos tóxicos sobre o material genético), são principalmente aqueles pertencentes ao grupo “azo”, os quais são derivados nitrosos, que no organismo se reduzem a amina aromática, que tem potencial carcinogênico (MOUTINHO; BERTGES; ASSIS, 2007).

No Brasil, com o objetivo de diminuir a contaminação dos recursos hídricos com efluentes industriais, existem as resoluções CONAMA N° 357/2005, que dispõem sobre a classificação de corpos de água, diretrizes gerais para o enquadramento e as condições e padrões de qualidade das águas (BRASIL, 2005), e a resolução CONAMA N° 430/2011, que complementa a resolução CONAMA 357/2015 e dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, e sobre as diretrizes para gestão de efluentes (BRASIL, 2011). Na resolução 357/2005, tanto para águas doces (tipo 1), salobras (tipo 2) e salinas (tipo 3), são proibidos corantes provenientes de fontes antrópicas, ou seja, precisam estar virtualmente ausentes (BRASIL, 2005).

Na Tabela 1, é apresentado o Padrão Sensorial de Potabilidade para as águas de abastecimento. Um dos quesitos estabelecidos para a avaliação é a cor aparente, e seu valor

máximo permitido em água potável é de 15 uH (unidade Hazen – mgPt-Co.L⁻¹) (BRASIL, 2017). Devido a isto, a remoção de contaminantes a partir de técnicas eficazes na fonte geradora, evitando o lançamento inadequado de efluentes nos corpos d'água, é de suma importância.

Tabela 1. Padrão Sensorial de Potabilidade

Parâmetro	CAS	Unidade	VMP(*)
Alumínio	7429-90-5	mg/L	0,2
Amônia (como NH ₃)	7664-41-7	mg/L	1,5
Cloreto	16887-00-6	mg/L	250
Cor Aparente (°)		uH	15
1,2 diclorobenzeno	95-50-1	mg/L	0,01
1,4 diclorobenzeno	106-46-7	mg/L	0,03

Fonte: adaptada de BRASIL (2017).

3.2 Corantes

A origem dos corantes é incerta, porém há indícios de ser usado pelo homem desde as primeiras civilizações. Desde o descobrimento do Brasil os corantes estão relacionados com a sua história. Começando pelo seu nome, que há fortes indícios de estar ligado a madeira "Pau Brasil", do qual um pigmento capaz de tingir tecidos com cores fortes era extraído, como por exemplo o vermelho, rosa ou marrom (DALLAGO; SMANIOTTO; OLIVEIRA, 2005).

Segundo a Resolução CNNPA N°. 44, de 1977, considera-se corante alimentício toda substância ou mistura de substâncias que possui a propriedade de conferir ou intensificar a coloração de um alimento ou bebida (ANVISA, 1977). Segundo Riedel (1987), os corantes artificiais nas bebidas e alimentos são introduzidos apenas com o intuito de fornecer cor. Em âmbito mundial a dosagem segura do consumo de produtos contendo corantes segue as orientações do IDA (Ingestão Diária Aceitável), desenvolvido pelo Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) (CODEX ALIMENTARIUS, 2016).

Segundo a legislação brasileira, existem cinco classificações diferentes de corantes alimentícios: Corante Natural, Corante Orgânico Sintético, Corante Inorgânico, Corante Caramelo e Corante Caramelo obtido pelo processo amônia (ANVISA, 1977).

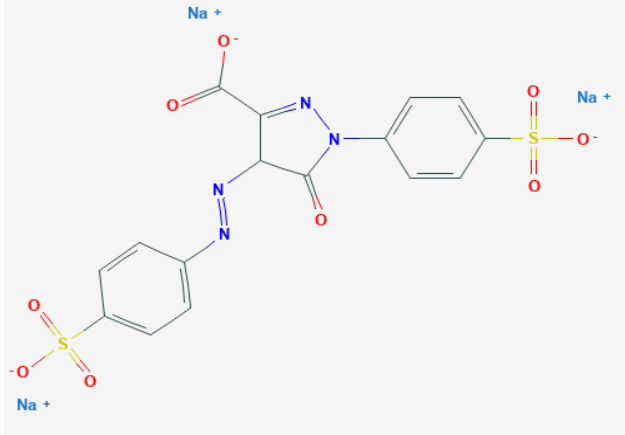
Segundo a CNNPA N°. 44, de 1977, os corantes orgânicos sintéticos artificiais autorizados no Brasil atualmente são: Amarelo crepúsculo, Laranja GGN, Amarelo ácido ou amarelo sólido, Amarelo Tartrazina, Azul brilhante FCF, Azul de idantreno RS ou Azul de alizarina, Indigotina, Bodeaux S ou amaranto, Eritrosina, Escarlata GN, Vermelho sólido E, Ponceau 4 R e Vermelho 40 (ANVISA, 1977).

3.2.1 Amarelo Tartrazina

O corante Tartrazina é um corante sintetizado a partir da tinta do alcatrão de carvão e tem cor laranja amarelado brilhante. Por tratar-se de uma molécula polar, apresenta alta solubilidade em água. Estruturalmente é classificado como um azo-corante, caracterizando-se pela presença do grupamento –N=N– ligado a anéis aromáticos (DALPONTE, 2016).

É um corante considerado estável à luz, oxigênio, variações de pH e possui baixos custos de produção. Recebe o nome químico de sal trissódio de 4,5-dihidro-5-oxo-1-(4-sulfofenil)-4-[4-sulfofenil-azo]-1H-pirazol-3-carboxilato, sendo um corante azoico muito usado para atribuir a cor amarela a uma grande variedade de bebidas, alimentos e suplementos alimentares (BASTAKI *et al.*, 2017). As principais propriedades e características do corante Amarelo Tartrazina (AT) são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades do Amarelo Tartrazina.

Parâmetro	Característica/Valor
Estrutura Molecular	
Fórmula molecular	$C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$
Diâmetro da Molécula	18 Å
Massa molar	534,36 g.mol ⁻¹
Solubilidade	20 g/100 mL, H ₂ O
$\lambda_{m\acute{a}x.}$	426 nm
pKa	9,4

Fonte: adaptado de DOTTO; VIEIRA; PINTO (2012); PUBCHEM (2020).

Analisando a estrutura da molécula de Tartrazina na Tabela 2, observa-se grupos sulfonato, de caráter negativo, dispostos na molécula, facilitando a interação em pH ácido, possuindo também, maior solubilidade em água, caráter atribuído a polaridade desses grupos. O valor do pKa da tartrazina é considerado de um ácido fraco, não estando completamente ionizado em água.

O AT é considerado um aditivo alimentar, mantendo no Brasil a codificação INS 102, nos Estados Unidos FD&C Yellow number 5 e na União Europeia o E102. Aditivo alimentar é compreendido como qualquer ingrediente adicionado intencionalmente aos alimentos com o objetivo de modificar suas características físicas, químicas, biológicas ou sensoriais, sem a finalidade de nutrir (ANVISA, 1977).

A utilização da espectrofotometria pode ser empregada tanto na identificação, como na quantificação do corante Amarelo Tartrazina, pois apresenta alta solubilidade em água. A máxima absorção localiza-se no comprimento de onda próximo a 426 nm (soluções aquosas em pH 7) (DIRETIVA, 1995).

Muitos estudos sobre o corante estão sendo feitos devido à possível toxicidade, tendo registros do seu uso correlacionado com hiperatividade em crianças, genotoxicidade, reações alérgicas, tumor da tireoide, TDAH e urticária (AL-SHABIB *et al.*, 2017).

Segundo Al-Shabib *et al.* (2017), a tartrazina quando em forma catiônica pode provocar a agregação amorfa de proteínas. Ensaio *in vitro* revelaram que, partindo da mioglobina como referencial para a análise (proteína muscular que contém o grupamento heme e apresenta na maior parte da estrutura a conformação em alfa-hélice, em pH 2), a molécula apresentava carga positiva, sendo alvo de interação com a tartrazina, o que proporcionou a agregação amorfa. Segundo os autores, sua toxicidade está relacionada a essa propriedade, pois proteínas com resquícios de aminoácidos que se comportam positivamente tendem a formar aglomerados amorfos, conhecidos como causadores de várias doenças e irregularidades metabólicas.

3.3 Métodos para Remoção de Corantes

Diversas técnicas tem sido utilizadas no tratamento de águas residuárias para remoção de corantes, como fotocatalise, floculação, coagulação, separação por membranas, irradiação ultrassônica, oxidação química e degradação microbiana, porém a maioria desses apresentam como desvantagem a produção de subprodutos residuais (MARTINI *et al.*, 2018).

Entre várias abordagens de remoção de corante, a adsorção é conhecida por ser uma técnica promissora devido ao seu baixo custo, facilidade de operação e versatilidade (FENG *et al.*, 2020). Estudos foram realizados nessa área utilizando diferentes materiais na remoção do AT por adsorção, como carvão ativado obtido a partir de vagens de flamboyant (VARGAS *et al.*, 2012), pérolas de vidro revestidas com quitosana (VIEIRA *et al.*, 2018), compostos de quitosana/polianilina (SAHNOUN; BOUTAHALA, 2018), sementes de *Moringa oleífera* (RECK *et al.*, 2018), entre outros.

3.4 Adsorção

A adsorção é uma técnica na qual o soluto é retirado de uma fase e acumula-se na superfície da segunda fase. O material adsorvido é o adsorvato, e o material que realiza a remoção é chamado de adsorvente e pode-se classificar a adsorção em dois tipos de processos, distinguindo-os de acordo com as forças envolvidas: a adsorção física e adsorção química. (KOUYOUMDJIEV, 1992).

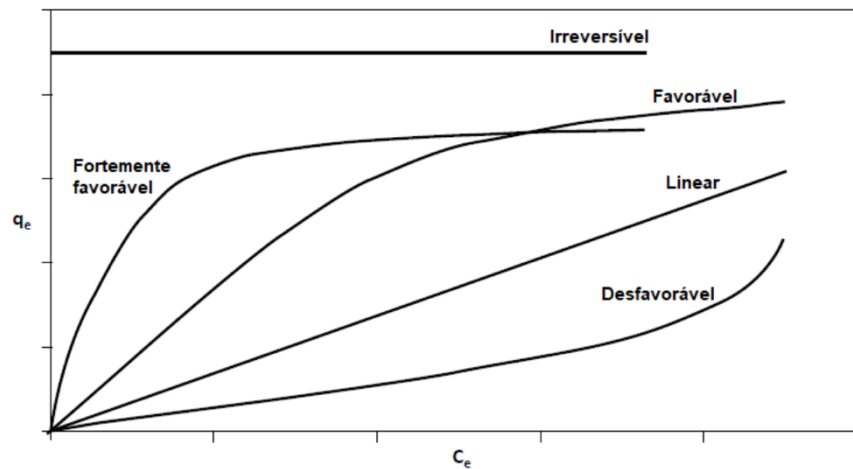
A adsorção física envolve as forças fracas de Van der Waals, bem como a possibilidade de uma multicamada, onde as moléculas adsorvidas são retidas na superfície do sólido adsorvente. Na adsorção química, há o desenvolvimento de uma monocamada entre as moléculas, átomos ou íons, na superfície do sólido adsorvente, por ligações químicas (COSTA *et al.*, 2018).

O equilíbrio de adsorção é imprescindível para a extração de informações dos processos de adsorção e das análises de um projeto de separação. Quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons (em processos de remoção por troca iônica) tendem a se deslocar da fase líquida para a superfície do sólido adsorvente, até que a concentração do soluto na fase líquida permaneça constante. Tendo isso ocorrido, diz-se que se alcançou o estado de equilíbrio e, então, pode-se determinar a capacidade de adsorção (AZEVEDO *et al.*, 2019).

3.4.1 Isotermas de Adsorção

A isoterma de adsorção é imprescindível na obtenção de informações e dados importantes no projeto e viabilidade de um processo de separação por adsorção. A concentração na fase fluida em relação a concentração na superfície adsorvente em equilíbrio a uma dada temperatura é representada pela isoterma de adsorção. As isotermas de adsorção em fase líquida, de forma geral, se dividem em cinco grupos: irreversível, fortemente favorável, favorável, linear e desfavorável, conforme demonstrado na Figura 1 (RUTHVEN, 1984).

Figura 1. Isotermas de Adsorção



Fonte: Adaptado de McCabe, Smith e Harriot (1993).

De acordo com McCabe, Smith e Harriot (1993), a isoterma irreversível descreve um processo de adsorção favorável, no qual a quantidade adsorvida independe da concentração de adsorvato na fase fluida. As isotermas convexas para cima também correspondem a processos favoráveis, porém, nestes, mesmo em concentrações baixas de adsorvato na fase fluida, apresentam alta quantidade adsorvida.

A isoterma linear passa pela origem, e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração no fluido. A isoterma que é côncava para cima é considerada desfavorável, necessitando de altas concentrações de adsorvato na fase fluida para que seja considerável a quantidade adsorvida (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 1993).

3.5 Material Adsorvente (Matriz)

Os sólidos utilizados como adsorventes possuem um amplo conjunto de estruturas superficiais geométricas e formas químicas, e dentre estes, os mais comuns são o carvão ativado, sílica gel, zeólitas sintéticas, alumina e diversas argilas (FOUST *et al.*, 1982).

Segundo Crini (2006), os adsorventes podem ser classificados em convencionais e não convencionais. Dentre os convencionais estão, carvões ativados comerciais, resinas de troca iônica e materiais inorgânicos, já os não convencionais incluem materiais naturais, resíduos agrícolas e subprodutos industriais. Uma das principais características e muito importantes de um adsorvente é a quantidade de adsorvato que pode acumular, que é geralmente calculado através das isotermas da adsorção.

Tem sido propostos sólidos adsorventes de baixo custo na remoção de uma infinidade de produtos químicos tóxicos em efluentes. Os materiais naturais, resíduos ou subprodutos de

indústrias ou materiais sinteticamente preparados, são chamados de adsorventes de baixo custo, pelo fato de poderem ser utilizados como tal e custarem menos (GUPTA, V. K.; SUHAS, 2009). Devido a isso, diversos resíduos sólidos como folhas, fibras, cascas, bagaços de frutas, sementes entre outros, têm sido pesquisados como novos adsorventes.

3.5.1 Farelo de Trigo

O farelo de trigo é a casca externa do grão trigo e onde se encontram a maior parte dos nutrientes. No processamento de trigo em farinha, o farelo é geralmente removido e seus principais usos são na produção de farinha de "trigo integral" e ração animal (FARAJZADEH; MONJI, 2004). Segundo Xiao *et al.* (2019), o farelo de trigo é uma matriz sustentável, com uma produção anual de 187 milhões de toneladas no mundo, mas é usado principalmente como subproduto de baixo valor agregado.

O farelo de trigo representa cerca de 25% do peso do grão. Em relação a estrutura, consiste em camadas de pericarpo externo, pericarpo interno, testa e hialina e aleurona. Os constituintes principais do farelo de trigo incluem celulose (32,1%), hemicelulose (29,2%), lignina (16,4%) e extrativos (22,3%). O farelo de trigo pode ser usado como um adsorvente para a remoção de materiais perigosos (ZHANG, 2019).

O farelo de trigo é composto por aproximadamente 8 a 12% de umidade, 13 a 18% de proteína, 36 a 57% de carboidratos (normalmente 40% de fibras alimentares e 10% de amido), 5 a 6% de cinzas, 4 a 5,5% de gordura e 1% de fenóis ácidos. No entanto, existe um grande interesse em estratégias inovadoras para a valorização desse resíduo por sua transformação em biomoléculas de valor agregado (FERRI, 2020).

Zhang *et al.* (2019), constatou que, para corantes aniônicos, o farelo de trigo exibe baixa eficiência de adsorção devido a numerosos grupos hidroxila que existem nas estruturas de celulose, hemicelulose e lignina. Porém a modificação da superfície do farelo de trigo é uma prática eficaz para aumentar sua eficiência na adsorção de corantes aniônicos.

3.6 Carvão Ativado

A aplicação do carvão ativado na adsorção é amplamente utilizada no processo de obtenção de água potável, bem como no tratamento avançado de águas residuais para remover micropoluentes orgânicos, compostos farmacêuticos (que são refratários a tratamentos biológicos), entre outros, antes da reutilização ou descarga em ecossistemas aquáticos. Podem ser usados diversos tipos de carvão ativado com diferentes granulometrias, porém o carvão

ativado em pó (CAP) e o carvão ativado granular (CAG) são os mais utilizados (GUILLOSSOU *et al.*, 2020).

Os CAs são altamente atraentes devido às suas excelentes propriedades, como alta condutividade, bom desempenho mecânico, alta área superficial específica, entre outros. O carvão ativado é um material adsorvente com alta porosidade, grande capacidade de adsorção e alta reatividade superficial (DU *et al.*, 2020).

O CA é um adsorvente útil para remoção de corantes. Anteriormente, o CA era destacado com diversas aplicações práticas, principalmente na descontaminação de sistemas de água, no entanto, devido ao alto valor do CA convencional tem-se buscado novas opções. Um método promissor é obter o CA derivado de biomassa ou resíduos industriais (CHIANG; CHEN; LIN, 2020). Na Figura 2 pode-se observar os processos de obtenção do Carvão Ativado a partir do Farelo de Trigo.



Primeiramente tem-se a carbonização da biomassa (FT), seguido pela ativação do carvão, que pode ser efetuada através de ativadores ácidos ou básicos, a depender do corante que se pretende remover. Após a ativação do carvão, o sólido se torna altamente poroso, possuindo uma grande área superficial, ideal para processos de adsorção.

Embora diversas aplicações tenham sido exploradas, o entendimento das propriedades do CA e a adsorção de poluentes ainda está incompleto. Destes, o CA obtido a partir de biomassa é importante. O uso de matéria-prima renovável, como por exemplo, resíduos agrícolas, biomassa lenhosa e lodo de esgoto, receberam atenção considerável, não apenas por serem baratos, renováveis e disponíveis em grandes quantidades, mas também por causa de resíduos agrícolas e florestais terem alto teor de carbono e baixo teor de cinzas (0,2% a 10% em peso) (DU *et al.*, 2020).

3.7 Caracterização de Adsorventes

3.7.1 Ponto de Carga Zero

As cargas superficiais podem ser positivas, neutras ou negativas como resultado das interações entre os grupos funcionais do adsorvente e a solução. As condições de solução sob as quais a densidade de carga da superfície é igual a zero é denominado PCZ, e pode-se determinar por titulação potenciométrica, encontrando o ponto em que a densidade de carga da superfície aparente, na presença de um eletrólito inerte, não é dependente da força iônica (TRAN *et al.*, 2017).

Para valores de pH abaixo do PCZ, o material adsorvente terá um comportamento de cargas superficiais carregadas positivamente, e para valores de pH acima do PCZ o material adsorvente terá cargas superficiais negativas (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017).

Segundo Farooq (2010), biossorventes, em geral, e especificamente o FT, são apontados como contendo vários grupos funcionais, como hidroxila, carboxila, sulfidril, etc. Com a mudança no pH da solução, o comportamento de cada um desses grupos funcionais muda. Em pHs altamente ácidos, estes são protonados e agem como espécies carregadas positivamente. A desprotonação desses grupos funcionais ocorre com o aumento do pH e estes se comportam como porções carregadas negativamente. À medida que o pH aumenta da região altamente ácida para a região levemente ácida, o caráter positivo da biomassa é convertido em negativo, por isso a importância de se estudar o efeito do pH na adsorção.

A análise do PCZ é frequentemente empregada para avaliar a interação adsorvato-adsorvente, a fim de verificar se o adsorvato escolhido para o processo de adsorção terá uma maior ou menor interação pelo adsorvente, dado que cada molécula possui sua polaridade e distribuição de cargas.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Materiais e Equipamentos

Foram utilizados os seguintes materiais e equipamentos para os experimentos de adsorção em batelada e em escala laboratorial:

- Corante alimentício Amarelo Tartrazina: adquirido de Corin Corantes (Jaçanã, São Paulo, Brasil), com pureza de 89,6%;
- Farelo de trigo: obtido via comércio eletrônico (Catahu, Grande Moinho Cearense);
- Ácido Clorídrico (HCl): Labsynth, concentração de 37%;
- Hidróxido de Sódio (NaOH): ECIBRA, Cetus, pureza mínima 97%;
- Hidróxido de Potássio (KOH): Labsynth, pureza mínima 85%;
- Balança Analítica Bioscale FA-2204;
- Balança semi-analítica Shimadzu, com capacidade máx. de 620g;
- Mufla Solab SL-100;
- pHmetro digital Gehaka PG2000;
- Incubadora Shaker Tecnal TE-4200;
- Forno Tubular Sanchis Modelo Bipartido Vertical;
- Espectrofotômetro Global Analyzer – Modelo GTA-97.

4.2 Obtenção do Carvão Ativado

O carvão ativado (CA) foi obtido baseado na metodologia proposta por Zhang *et al.* (2019), a partir das amostras de Farelo de Trigo *in natura* obtidas via comércio eletrônico, por não possuírem nenhum tratamento químico anterior e ser o mais próximo do que seria obtido nas indústrias de moinho de trigo. Todo o procedimento foi realizado no Departamento de Engenharia Química da UEM (Universidade Estadual de Maringá) em parceria com UTFPR-CM. Segue o procedimento realizado para a obtenção do Carvão Ativado:

Separou-se as sujidades e materiais grosseiros. Posteriormente fez-se o peneiramento e separação do pó de farelo de trigo, a fim de evitar a interrupção da vazão de gás no forno de pirólise e então pesou-se 75g de Farelo de Trigo em uma balança analítica;

Colocou-se a amostra no reator do Forno Tubular Sanchis Modelo Bipartido Vertical. Fixou-se a vazão do gás de N₂ a 150 mL.min⁻¹. Fixou-se a rampa de temperatura do forno, aumentando 10 °C por minuto até 450 °C acrescido de mais 1h em 450 °C. Após a conclusão da primeira batelada, repetiu-se o experimento para a obtenção da segunda.

Após transformar todo o farelo de trigo em carvão carbonizado em duas bateladas, tratou-se o carvão carbonizado com KOH (Hidróxido de Potássio) com proporção de 1:4 (4 g de KOH para cada 1 g de carvão carbonizado). Em um béquer, dissolveu-se o KOH em água destilada e em seguida adicionou-se o carvão carbonizado, e aqueceu-se a mistura em um agitador magnético à 300 °C em baixa rotação;

Para a ativação do carvão carbonizado, fixou-se a vazão do gás N₂ em 150 mL.min⁻¹. Fixou-se a rampa de temperatura do forno aumentando em 10 °C por minuto até 800 °C acrescido de mais 1h a 800 °C;

Após a obtenção do CA, fez-se a lavagem do mesmo. Foram realizadas 10 lavagens em um Béquer de 1L com água destilada; a filtração fez-se utilizando uma bomba à vácuo e papel filtro 80g. A secagem para a retirada de umidade do CA foi realizada em uma estufa à uma temperatura de 105 °C por 24h. A granulometria do CA não foi mensurada por ele ser mais fino que a abertura da peneira (Série Tyler) disponível com o maior mesh (200).

4.3 Caracterização do Sólido Adsorvente

4.3.1 Determinação da Densidade Aparente e Massa Específica

Baseado nos experimentos de Di Bernardo (2002), utilizou-se a metodologia para determinar a densidade aparente e a massa específica da amostra de carvão ativado, realizando em triplicata, para avaliar a variabilidade entre as medidas.

Para determinar a densidade aparente do carvão ativado, pesou-se uma proveta de 50 mL; colocou-se um volume de amostra na proveta, até atingir 50 mL; pesou-se a proveta novamente. Fez-se a diferença entre os dois pesos e determinou-se a densidade aparente dividindo a massa do farelo pelo volume da proveta. A massa e a densidade aparente foram calculadas conforme as equações 1 e 2:

$$m = P_2 - P_1 \quad (\text{Eq. 1})$$

onde: P₁ é o peso da proveta vazia; P₂ é o peso da proveta adicionado o adsorvente; m é a massa de adsorvente (g).

$$d_a = \frac{m}{V} \quad (\text{Eq. 2})$$

onde: d_a é a densidade aparente (g.cm⁻³) e V é o volume da proveta (mL).

A metodologia para a determinação da massa específica do carvão ativado foi realizada utilizando diferentes massas (0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 g), e calculando-se a média dos valores encontrados. Colocou-se água em uma proveta de 50 mL até a medida de 25mL (V_1); adicionou-se determinada quantidade de sólido adsorvente (m) e obteve-se um novo volume (V_2). Assim, a massa específica, foi calculada dividindo a massa do farelo pela diferença dos volumes, conforme a equação 3:

$$\rho = \frac{m}{V_2 - V_1} \quad (\text{Eq. 3})$$

onde: m é a massa do sólido adicionado (g); V_2 é o volume após a adição do sólido (mL); V_1 é o volume inicial (mL) e ρ é massa específica do sólido adsorvente (g.cm^{-3});

4.3.2 Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)

Para a determinação do ponto de carga zero, também conhecido como experimento dos 11 pontos, foi adaptada a metodologia de Regalbuto *et al.* (2014). Primeiramente, pesou-se 25 mg de para cada um dos sólidos adsorventes (farelo de trigo, carvão carbonizado e carvão ativado) e adicionou a um Erlenmeyer de 125 mL com 25 mL de solução aquosa para cada condição de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12) ajustados com solução de HCl e NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Os frascos de Erlenmeyer ficaram 24 horas sob agitação na incubadora shaker a 150 rpm e $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Após as 24 horas, retirou-se as amostras da incubadora shaker para realizar a medição do pH final com o auxílio de um pHmetro digital calibrado com as soluções padrão de pH 4 e 7. Em seguida foram plotados os gráficos da diferença entre o pH final e o pH inicial (ΔpH) versus pH inicial, em que $\text{pH}_f - \text{pH}_i = 0$ é o PCZ. A análise foi realizada em duplicata e o resultado médio relatado.

4.4 Metodologia de Análise

4.4.1 Determinações de pH

A determinação do pH das soluções de AT foram realizadas utilizando um pHmetro digital. Calibrou-se inicialmente o equipamento utilizando soluções tampão de pH 4 e 7.

4.4.2 Espectrofotometria UV/Visível

O método analítico escolhido para realizar a quantificação do AT em solução aquosa foi a espectrofotometria na região do UV/Vis. O método utiliza-se como referência o estudo

realizado por Dotto (2010) adotando o comprimento de onda de 426 nm para o corante AT. O comprimento de onda de máxima absorção, obtido na literatura, foi confirmado através da varredura de comprimento de onda realizado na solução de AT (Apêndice A), utilizando um Espectrofotômetro Global Analyzer – Modelo GTA-97.

4.5 Ensaios de Adsorção em Batelada

Os experimentos foram realizados em batelada, utilizando uma Incubadora Shaker Tecnal, modelo TE-4200, Frascos Erlenmeyer de 125 mL contendo 25 mL de solução do corante AT (1 g.L^{-1}) e foram agitados a 150 rpm, nos valores de pH, concentrações, tempo e temperaturas desejadas. As amostras foram filtradas utilizando papel filtro 80 g, e as concentrações dos filtrados foram determinadas por espectrofotometria UV-Vis no Espectrofotômetro Global Analyzer, modelo GTA-97. A varredura do comprimento de onda e a curva de calibração para o corante encontra-se no Apêndice A.

4.5.1 Preparo da Solução Padrão

Baseado no experimento de Vargas *et al.* (2012), preparou-se uma solução mãe de corante AT com concentração inicial de 1 g.L^{-1} . Todos os estudos realizados utilizaram a mesma concentração, e a partir desta foram obtidas as demais soluções, variando apenas o volume de acordo com o experimento realizado: Melhor pH de adsorção, Tempo Ideal, Concentração Ideal e Isotermas de adsorção. Para os estudos realizados, utilizou-se a água destilada na preparação das soluções de AT.

4.5.2 Determinação do melhor pH de adsorção

Baseado nos experimentos de Chakraborty (2011), foram realizados ensaios com diferentes condições de pH (2, 4, 6, 8 e 10) para ajustar o melhor pH do processo de adsorção do corante AT com o farelo de trigo *in natura* e o CA. Os estudos foram realizados em duplicata.

Adicionou-se 25 mL de solução de AT (1 g.L^{-1}) e 25 mg de sólido adsorvente nos frascos Erlenmeyer 125 mL para as 5 diferentes condições de pH. O pH inicial da solução foi ajustado com o auxílio de um pHmetro digital, antes do início dos experimentos, utilizando as soluções de HCl 0,1M e NaOH 0,1M.

Os frascos de Erlenmeyer foram mantidos sob agitação constante por 24h em uma incubadora shaker e após o término foram analisadas as soluções por espectrofotometria UV/Vis no comprimento de onda de 426 nm.

4.5.3 Determinação do tempo ideal de adsorção

Baseado no experimento de Vargas *et al.* (2012), os estudos de tempo de remoção do AT por adsorção foram realizados após a determinação do melhor pH. Preparou-se a solução de 250 mL (1 g.L⁻¹) contendo 250 mg de adsorvente (CA) e pH ajustado com auxílio das soluções de HCl 0,1M e NaOH 0,1M utilizando o melhor pH, definido na etapa anterior. Os estudos foram realizados em duplicata.

Os frascos de Erlenmeyer ficaram por 23h sob agitação na incubadora shaker e em tempos pré-determinados (5, 15, 30, 45, 60, 90, 150, 240, 330, 420, 1020, 1200 e 1380 min) foram retiradas amostras com uma pipeta automática de 1 ml para realizar a quantificação de AT residual em solução. As amostras foram analisadas por espectrofotometria UV/Vis no comprimento de onda de 426 nm.

4.5.4 Determinação da concentração ideal de sólido adsorvente

Baseado no experimento de Vargas *et al.* (2012), utilizou-se diferentes concentrações para o sólido adsorvente CA (0,2; 0,6; 1,0; 1,4; 1,8; 2,8 e 4,0 g.L⁻¹) em 25 mL de solução com concentração de 1 g.L⁻¹ de AT, na realização dos ensaios de adsorção. Os estudos foram realizados em triplicata.

O pH desta etapa foi ajustado conforme os resultados obtidos anteriormente. Consequente, agitou-se os frascos de Erlenmeyer contendo a solução e o adsorvente por 24 horas em uma incubadora shaker, e por fim, analisou-se a concentração por espectrofotometria UV/Vis no comprimento de onda de 426 nm.

A Remoção Percentual R (%) de AT foi calculada usando a Equação 4 (KUMAR; JENA, 2016):

$$R(\%) = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (\text{Eq. 4})$$

onde C_o e C_e são as concentrações iniciais e de equilíbrio de AT (mg.L⁻¹), respectivamente.

4.5.5 Isotermas de Adsorção

Baseado nos experimentos de Vargas *et al.* (2012), as isotermas de adsorção do AT sobre o CA foram obtidas utilizando 9 diferentes concentrações de CA (0,2; 0,4; 0,6; 1,0; 1,4; 1,8; 2,2; 2,8 e 4,0 g.L⁻¹) em 25 mL de solução com concentração de 1 g.L⁻¹ de AT a 30, 40 e 50

°C. O melhor pH obtido anteriormente foi utilizado. Neste experimento as amostras ficaram 24 horas sob agitação constante em uma incubadora shaker. Os estudos de adsorção foram realizados em triplicata.

Na literatura foram desenvolvidos diferentes modelos teóricos e empíricos para descrever o equilíbrio de adsorção, de forma a interpretar os fenômenos que ocorrem na interface sólido/fluido. O modelo BET considera que o adsorvato pode ser adsorvido com formação de múltiplas camadas sobre o adsorvente. Portanto é assumido que a distribuição das partículas adsorvidas ocorre de forma aleatória. A forma não-linear do modelo BET é dada pela equação 5:

$$q_e = \frac{q_{BET} K_1 C_e}{(1 - K_2 C_e) (1 - K_2 C_e + K_1 C_e)} \quad (\text{Eq. 5})$$

onde, q_{BET} é a capacidade máxima de adsorção na formação da monocamada (mg.g^{-1}) e K_1 e K_2 (L.mg^{-1}) são as constantes de equilíbrio para a adsorção na superfície livre do adsorvente e em um camada de moléculas de adsorvato, respectivamente (ROSSATTO *et al.*, 2020; PICCIN *et al.*, 2013).

4.5.5.1 Metodologias Matemáticas

O critério de escolha do melhor ajuste ao modelo matemático e da adequação das regressões lineares aos dados experimentais foi determinado a partir do Coeficiente de Determinação (R^2) e do Erro Médio Relativo (EMR), detalhados nas equações 6 e 7, respectivamente.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_i (y_i - f_i)^2}{\sum_i (y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{Eq. 6})$$

onde que y_i é os “i” y dados, f a frequência prevista de y_i e \bar{y} a média.

$$\text{ERM} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - \hat{y})}{y_i} \quad (\text{Eq. 7})$$

onde que y_i é os “i” y, n é o número de observações experimentais e \hat{y} é o valor estimado pelo modelo. Para os experimentos das isotermas de adsorção, todos os cálculos matemáticos foram efetuados utilizando o software Origin® 8.0.

4.5.6 Avaliação do carvão ativado na remoção de cor em efluente industrial

Devido à dificuldade de acesso a indústria alimentícia na região, foi utilizado um efluente recolhido na indústria têxtil Sajama Malhas, localizada em Campo Mourão, Paraná. A Sajama utiliza mais de cem corantes têxteis diferentes, sendo a maioria corantes reativos ou dispersivos, dentre eles, vários pertencentes ao grupo azo, objeto de estudo deste trabalho.

Os ensaios de adsorção com o efluente industrial foram realizados em batelada e ficaram 24 horas sob agitação em uma incubadora shaker a 150 rpm. O CA foi adicionado em um frasco de Erlenmeyer de 125 mL contendo 25 mL de efluente, previamente filtrado em um papel filtro de 80g para a retirada das sujidades, em 4 condições diferentes: 12,5 mg sem ajuste de pH, 25 mg sem ajuste de pH, 12,5 mg em pH 2 e 25 mg em pH 2. O ajuste de pH foi realizado com HCl 0,1 M e os ensaios de adsorção foram realizados em triplicata.

Foi utilizada a varredura eletrônica no Espectrofotômetro UV-Vis para comparar a remoção de cor nas 4 diferentes condições em relação ao efluente industrial sem tratamento. Os dados obtidos nas varreduras, no intervalo do comprimento de onda compreendido entre 350 e 700 nm, foram plotados em um gráfico utilizando o software OriginPro® 8.0.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Obtenção do Carvão Ativado

Neste presente trabalho, o CA obtido a partir do farelo de trigo foi ativado à temperatura de 800 °C e o ativador utilizado foi o KOH com proporção de 1:4.

Baseado nos resultados de Zhang *et al.* (2019), a temperatura de 800 °C com proporção de 1:4 de ativador foi a que melhor obteve resultados na ativação do carvão de farelo de trigo. Em temperaturas acima de 800 °C a capacidade adsorptiva diminuía e em proporções maiores que 1:4 de ativador havia uma redução acentuada de microporos no CA, sendo composto majoritariamente de mesoporos e macroporos (> 50nm), e em proporções menores havia um maior número de microporos, porém ocorria a redução da área superficial. Portanto, o CA obtido neste estudo segue os melhores resultados obtidos na literatura.

5.2 Caracterização do Sólido Adsorvente

5.2.1 Densidade Aparente e Específica

A Tabela 3 contém os resultados obtidos nos estudos de densidade aparente e massa específica para o CA. A fim de comparar os resultados, Zanella (2012) obteve uma densidade aparente de 0,619 g.cm⁻³ e uma massa específica de 1,138 g.cm⁻³ para o carvão ativado comercial.

De acordo com Brinques (2005), a massa específica é uma variável importante, principalmente no projeto de colunas de adsorção, pois geralmente, carvões com altas massas específicas não necessitam serem regenerados tão frequentemente, devido a capacidade de adsorverem maiores concentrações de adsorvato por unidade de volume, diminuindo o custo global do processo de adsorção. A matriz escolhida (farelo de trigo) se demonstrou adequada para a obtenção do CA, possuindo uma massa específica próxima do carvão ativado comercial.

Tabela 3. Densidade aparente e massa específica do CA

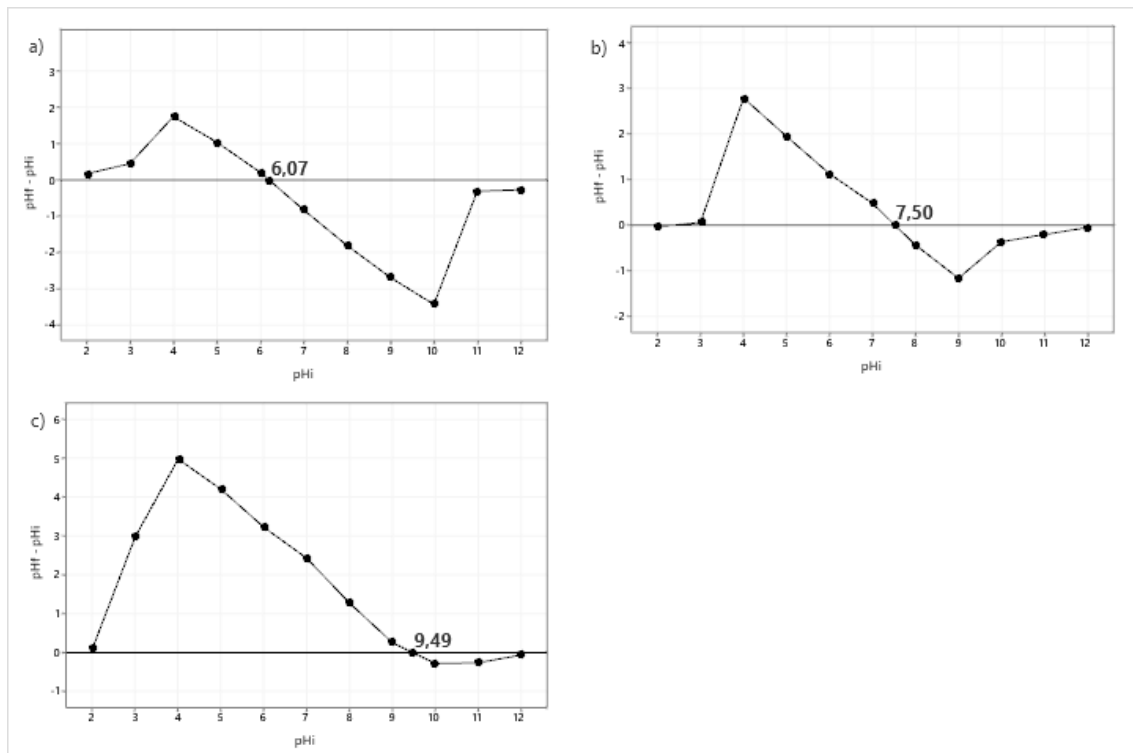
Material	Densidade aparente (d_a) [g.cm ⁻³]	Massa específica (ρ) [g.cm ⁻³]
Carvão Ativado	0,209	0,970

Fonte: Autoria própria.

5.2.2 Ponto de Carga Zero (PCZ)

Na análise do PCZ, os resultados mostraram que o FT obteve um pH_{PCZ} de 6,07, como podemos ver na Figura 3, podendo ser considerado como um adsorvente neutro. Essas características superficiais neutras são importantes para uma maior versatilidade do adsorvente, podendo ser utilizado tanto em adsorvatos ácidos como básicos.

Figura 3. Valor do pH_{PCZ} do a) Farelo de Trigo, b) Carvão Carbonizado e c) Carvão Ativado.



Fonte: Autoria própria.

Antes do carvão carbonizado ser tratado com KOH, uma pequena parte foi separada para a realização da análise do PCZ, a fim de analisar o comportamento das cargas na superfície do mesmo e compará-lo com o CA, sendo este completamente lavado com água destilada para remover os resíduos de KOH e possíveis impurezas do processo de ativação.

Podemos notar que houve um grande aumento no valor do pH_{PCZ} do Carvão Ativado em relação ao carvão carbonizado, isso se deu fundamentalmente devido ao uso do ativador KOH na ativação do CA, evidenciando a mudança das cargas presentes na superfície do mesmo.

Os resultados mostraram que o CA obtido a partir do FT obteve um pH_{PCZ} de 9,49 (Figura 3-C), portanto, quando em soluções com pH menor que o ponto de carga zero, será favorecido a adsorção de ânions. Porém, devido ao seu alto PCZ, ele possui pouca versatilidade, tendo sua principal aplicação na remoção de compostos aniônicos. Em pHs baixos, pode-se

constatar uma maior remoção do corante AT, devido ao seu caráter aniônico, evidenciando uma maior interação adsorvato-adsorvente, o que vai de encontro com a literatura.

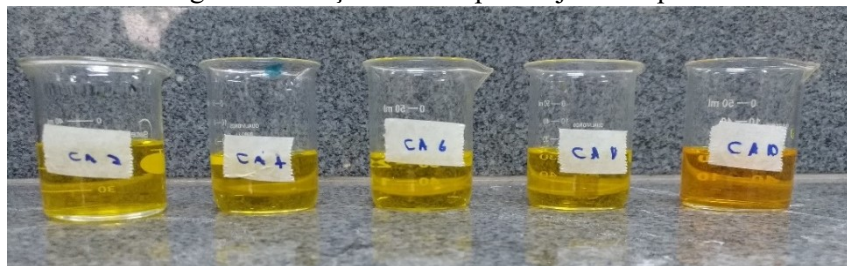
Ogata, Nakamura e Kawasaki (2018), obtiveram nos estudos realizados por eles, um pH_{PCZ} de 6,19 para o farelo de trigo, semelhante ao encontrado neste trabalho (6,07). No trabalho realizado pelos autores o farelo de trigo foi utilizado para a remoção de Molibdênio (Mo) e segundo os autores, devido o farelo ser constituído por fibras alimentares, proteínas, lipídios, sacarídeos e outros, os grupos hidroxila (OH) presentes na superfície são os principais grupos funcionais na adsorção. Resultados mostraram que à medida que o pH do meio aquoso se tornava neutro, a quantidade de Mo adsorvida era quase zero, porque, em pH neutro, o local de adsorção (grupos hidroxila) é carregado negativamente, o que aumentava a repulsão eletrostática entre as espécies de Mo e a superfície do FT. Resultado análogo foi evidenciado nos experimentos para a remoção do corante AT descritos neste trabalho.

5.3 Ensaio de Adsorção

5.3.1 pH ideal

Os testes de adsorção em batelada mostraram que a maior quantidade de AT adsorvida foi em pH 2, representando uma remoção de 76,1% do corante para o CA e 17,9% para o Farelo de Trigo. Na Figura 4 pode-se analisar a influência do pH na solução de AT, e evidencia-se a forte estabilidade do corante em grandes variações de pH, apresentando alteração de cor somente em pH próximo ou superior a 10.

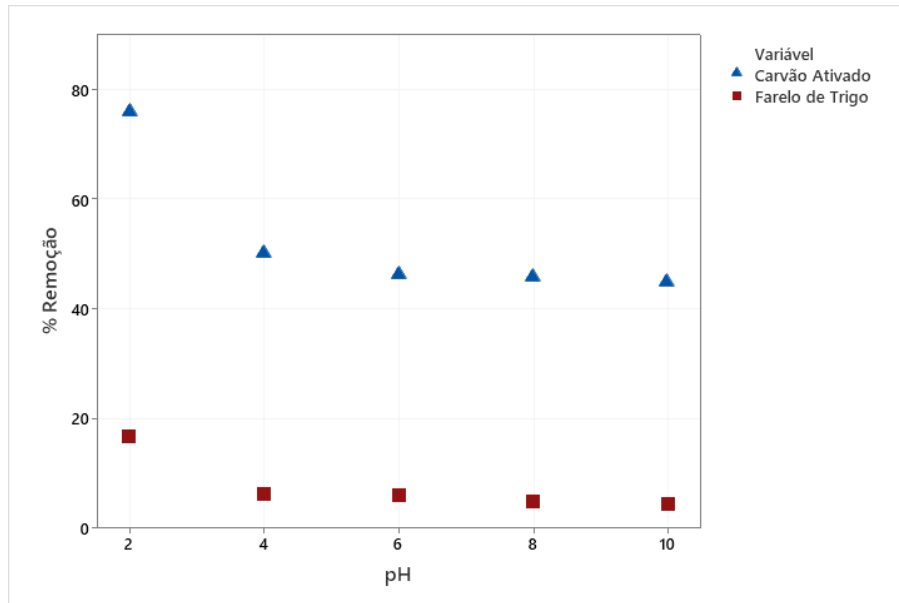
Figura 4. Solução de AT após o ajuste do pH.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 5 podemos observar que tanto o CA quanto o Farelo de Trigo obtiveram uma remoção de corante superior quando em soluções com pH 2, quando comparado com soluções em pH maiores. O experimento foi realizado em duplicata, com 25 mL de solução à uma concentração de 1g.L^{-1} de AT e 25 mg de adsorvente. Isto mostra que para cada 1g de sólido adsorvente, obteve uma remoção média de 760,1 mg de corante em CA e 179,0 mg em Farelo de Trigo em pH 2.

Figura 5. Remoção do corante em função do pH



Fonte: Autoria própria.

Já em pH 4, o segundo melhor resultado, obteve uma remoção média de 514,9 mg de corante em CA e 63,9 mg em Farelo de Trigo, o que representa uma remoção inferior para ambos os adsorventes em pH 4 quando comparados com o pH 2, evidenciando a grande influência do pH e do tipo de adsorvente na remoção do corante.

Segundo Zhang *et al.* (2019), quando o $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$, a superfície adsorvente exibi cargas negativas para adsorver cátions; enquanto que em $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$, o adsorvente exibi cargas positivas para adsorver ânions. Como o grupo N-N do corante tartrazina é negativamente carregado, isso faz com que estes corantes que apresentam caráter aniônico sejam removidos com maior facilidade em meio ácido, o que se confirmou nos experimentos realizados, seguindo como previsto na literatura, justificando o porquê em pHs baixos o corante AT possui uma maior afinidade ao sólido adsorvente.

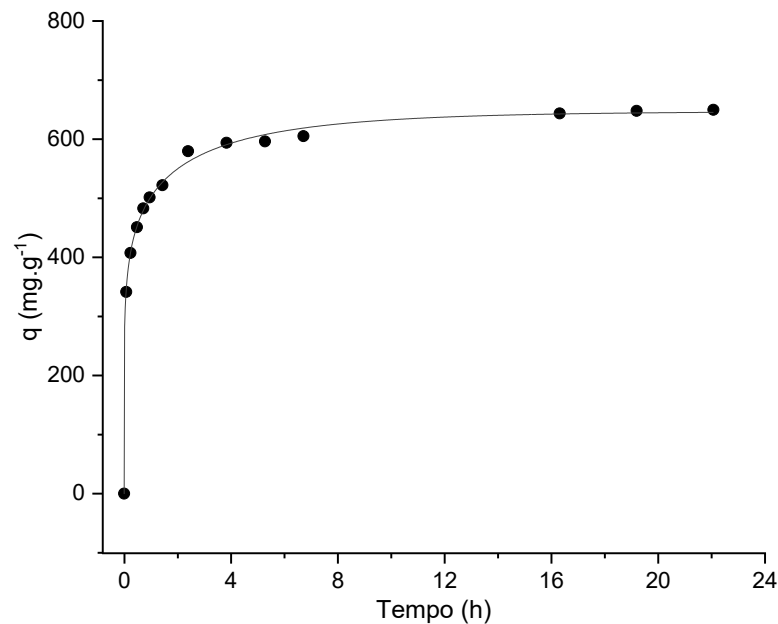
5.3.2 Tempo ideal

Este estudo foi feito com o objetivo de determinar o tempo que o carvão ativado leva para entrar em equilíbrio de adsorção, pois no estudo de um novo sistema adsorvato-adsorvente, a informação extraída é importante para estimar a quantidade total de adsorvente necessária para certo processo e, conseqüentemente, no dimensionamento dos equipamentos a serem utilizados em tal sistema.

Nos ensaios de adsorção foi utilizado o pH 2, como determinado nos ensaios anteriores. A porcentagem de remoção do corante AT, utilizando o carvão ativado em função do tempo de

experimento, está representado na Figura 6. Pode-se verificar que, no decorrer do experimento, a maior parte do AT foi removido nas duas primeiras horas e meia, e decorrido esse tempo, houve um leve incremento na remoção do corante até as primeiras 7 horas, estabilizando-se o processo após esse tempo, finalizando o processo após 23h sob agitação.

Figura 6. Remoção do corante em função do Tempo



Fonte: Autoria própria.

O período de 150 minutos foi escolhido como o tempo ideal para o processo de remoção do AT, sendo necessário decorrer esse período de tempo para uma remoção de aproximadamente 90% da remoção total do corante AT quando comparado com o sistema em equilíbrio de adsorção, que foi alcançado após 7 horas de operação.

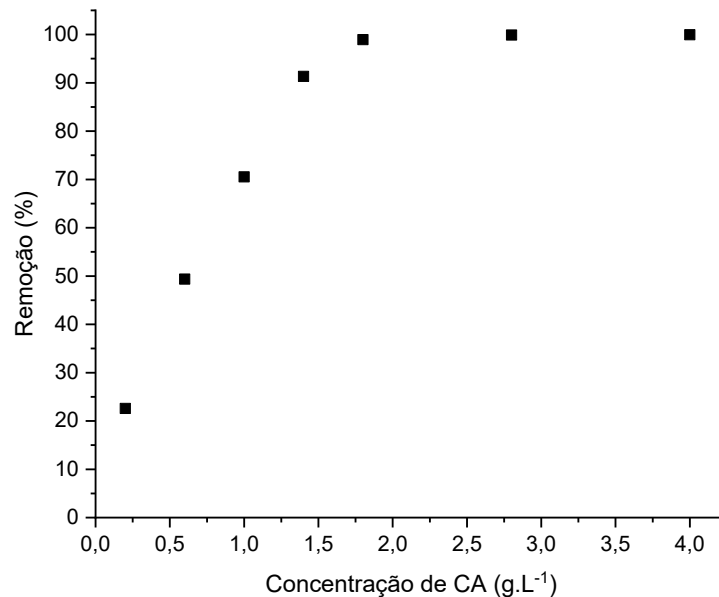
5.3.3 Concentração ideal

A influência da concentração de CA sobre a eficiência de remoção do corante AT em solução (1 g.L⁻¹) foi realizada em pH 2 e ficou 24h sob agitação. Foram adicionadas 7 diferentes concentrações de CA (0,2; 0,6; 1,0; 1,4; 1,8; 2,8 e 4,0 g.L⁻¹) em 25 mL de solução com concentração de 1 g.L⁻¹ de AT.

A Figura 7 mostra a concentração de adsorvente na solução em relação a remoção percentual do corante. Claramente nota-se o efeito do aumento da concentração de adsorvente, devido ao aumento gradual na remoção do AT. Em concentrações superiores a 1800 mg.g⁻¹ de CA por AT, há uma remoção final superior a 99% de corante na solução.

Os resultados obtidos na remoção do AT podem ser demonstrados pela análise do comportamento da área superficial. Conforme aumenta-se a quantidade de sólido adsorvente no sistema, aumenta-se a área superficial de adsorção, desta forma, o teor residual de AT diminui. Pode-se verificar na Figura 7 que em proporções de 1:1 de CA sobre AT, obteve-se uma remoção de corante superior a 70%.

Figura 7. Remoção do AT em função da concentração de CA



Fonte: Autoria própria.

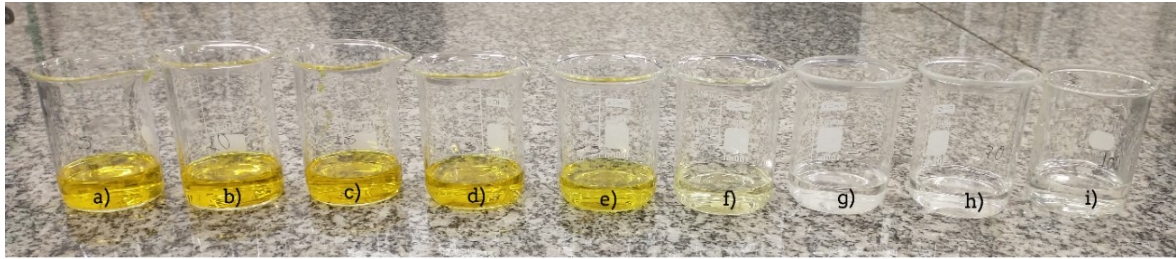
Estes dados obtidos são relevantes, pois, a partir destas informações é possível fazer a estimativa da concentração de sólido adsorvente a ser utilizado para remoção de AT, a partir da determinação da concentração do corante no efluente, podendo ser utilizado em diversos sistemas, tanto de leito fixo quanto em batelada.

5.3.4 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção foram construídas utilizando as temperaturas de 30, 40 e 50 °C. Foram adicionadas 9 diferentes concentrações de CA (0,2; 0,4; 0,6; 1,0; 1,4; 1,8; 2,2; 2,8 e 4,0 g.L⁻¹) em 25 mL de solução com concentração de 1 g.L⁻¹ de AT, em pH 2 e ficaram 24h sob agitação.

Na Figura 8 pode-se observar a mudança da coloração de acordo com o corante residual na solução após o processo de adsorção em batelada à temperatura de 30 °C, bem como a concentração de CA utilizada no experimento.

Figura 8. Corante residual após a adsorção em diferentes concentrações de CA a 30 °C.

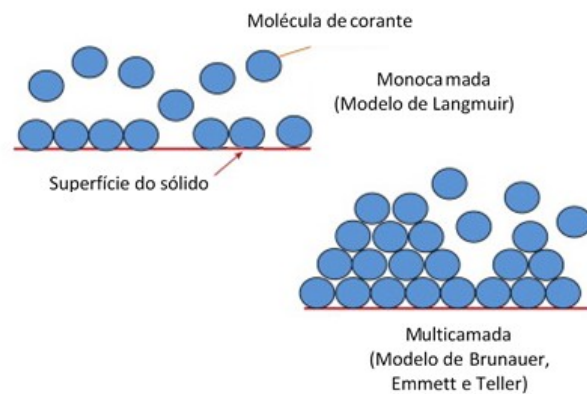


Concentração (g.L⁻¹) de CA utilizada no experimento: a) 0,2; b) 0,4; c) 0,6; d) 1,0; e) 1,4 f) 1,8; g) 2,2; h) 2,8 e i) 4,0.

Fonte: Autora própria.

As isothermas experimentais foram ajustadas ao modelo BET, que foi desenvolvido originalmente para adsorção em fase gasosa, mas foi adaptado para adsorção em fase líquida. Ao assumir o mesmo mecanismo de adsorção de Langmuir, algumas hipóteses simplificadas são incluídas, considerando a possibilidade de que as forças envolvidas na adsorção física sejam semelhantes às envolvidas na liquefação - forças de Van der Waals. Além disso, o modelo assume que a adsorção não se limita à formação de monocamada, mas se estende e forma multicamadas na superfície adsorvente (uma camada tem a capacidade de produzir sítios de adsorção gerando uma camada sobreposta a outra), como demonstrado na Figura 9 (ROSSATTO *et al.*, 2020).

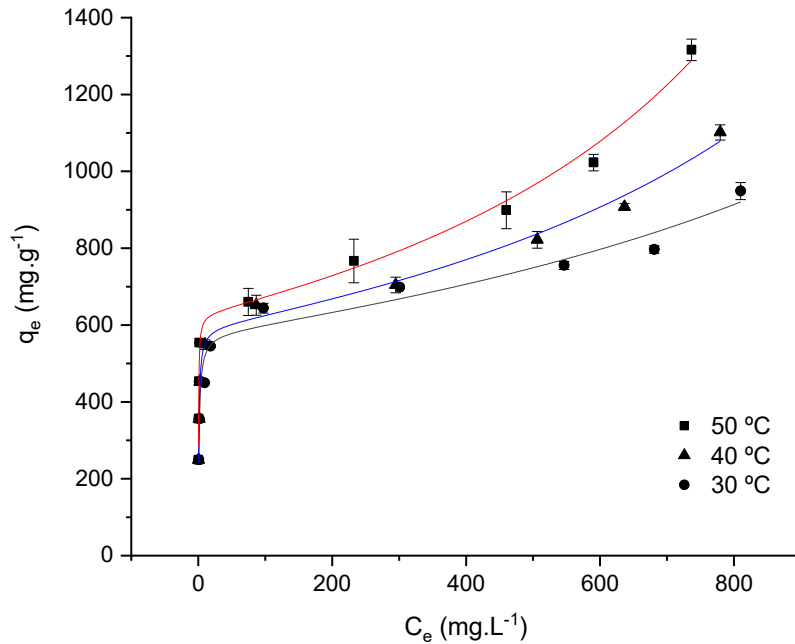
Figura 9. Modelo de Adsorção de Langmuir e BET



Fonte: adaptado de FLORES (2014).

Quando a interação adsorvato-adsorvato aumenta ocorre a formação de multicamadas devido à adsorção secundária em um determinado local. Essa formação de multicamadas pode ocorrer devido a uma mudança na forma organizacional das moléculas de corante que estão dispostas na superfície do adsorvente, no alinhamento horizontal para vertical ou devido à redução da solubilidade causada por interações hidrofóbicas superficiais entre o adsorvato e o adsorvente (VIEIRA *et al.*, 2018; PICCIN *et al.*, 2013). Na figura 10 podemos observar as isothermas experimentais para a remoção de AT em CA a temperatura de 30, 40 e 50 °C.

Figura 10. Isotermas de adsorção e ajuste do modelo BET do AT em CA em diferentes condições de temperaturas.



Fonte: Autoria própria.

Analisando a Figura 10, podemos verificar a influência da temperatura no equilíbrio de sorção. O aumento da temperatura favoreceu um aumento na capacidade adsorptiva máxima na monocamada q_{BET} de $577,59 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para $628,21 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, conforme podemos observar na Tabela 4. Segundo PICCIN *et al.* (2013), conforme ocorre o aumento da temperatura o volume livre também aumenta e a interação entre os solventes e as superfícies dos sólidos diminuem, expondo assim um maior número de sítios de adsorção, favorecendo a adsorção.

Tabela 4. Isoterma de adsorção do AT em CA em diferentes condições de temperatura.

Isoterma BET	Temperatura		
	30 °C	40 °C	50 °C
$q_{\text{BET}} \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$577,59 \pm 25,71$	$593,16 \pm 14,06$	$628,21 \pm 20,78$
$K_1 \text{ (L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$0,85 \pm 0,21$	$1,20 \pm 0,15$	$2,72 \pm 0,43$
$K_2 \text{ (L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$4,61^{-4} \pm 5,08^{-5}$	$5,78^{-4} \pm 2,41^{-5}$	$6,96^{-4} \pm 3,09^{-5}$
R^2	0,97	0,99	0,99
EMR (%)	4,99	2,52	4,38

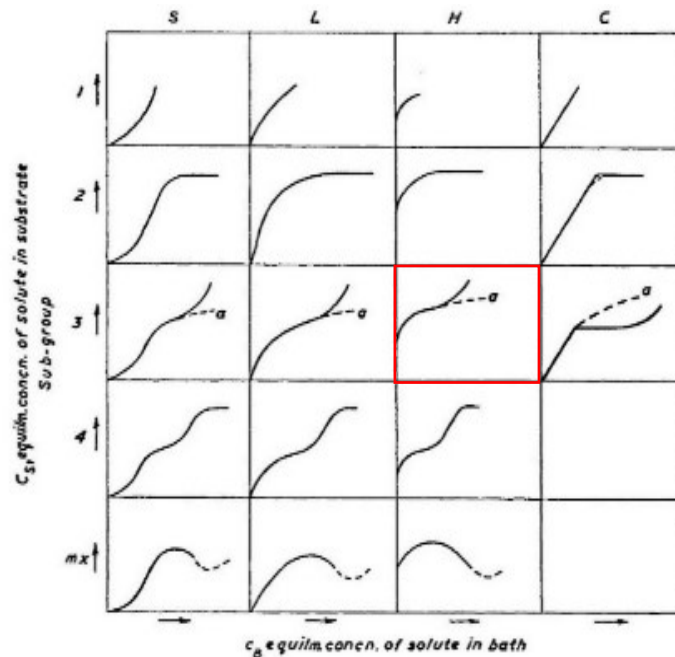
Fonte: Autoria própria.

A Tabela 4 mostra para as diferentes temperaturas os parâmetros das isotermas do modelo BET e a qualidade do ajuste dos dados experimentais, e de acordo com os valores calculados para o modelo BET ajustado ($R^2 > 0,95$ e $\text{EMR} < 5\%$) pode-se inferir que este modelo

foi adequado para representar os dados experimentais no equilíbrio. De acordo com VIEIRA *et al.* (2018), o modelo BET é o mais indicado para representar as isotermas do tipo II, de acordo com a classificação da IUPAC.

As isotermas apresentaram um formato sigmoide, sendo caracterizadas por um aumento gradativo na capacidade de adsorção, e podem ser melhor descritas com base na classificação de Giles, sendo classificada como H3, um caso especial e pouco comum na literatura, que indica uma alta afinidade entre o adsorvato e o adsorvente. A quantidade remanescente de adsorvato na solução é completamente adsorvida ou não mensurável, e a curva no equilíbrio caracteriza-se pela parte inicial vertical. O subgrupo 3 (destacado na Figura 11) indica que após a tendência de formar um patamar (linha tracejada), há a tendência de formação de uma multicamada (GILES *et al.*, 1960).

Figura 11. Classificação das isotermas proposta por Giles.



Fonte: adaptado de GILES *et al* (1960).

A Tabela 5 mostra a comparação entre diversos adsorventes em relação à capacidade adsorvativa máxima do corante AT. Os dados mais relevantes estão relacionados ao adsorvente de carvão ativado obtido a partir da erva daninha *Alternanthera philoxeroids*, um adsorvente alternativo e de baixo custo, porém com uma capacidade máxima de remoção bem inferior ao CA obtido neste estudo.

Tabela 5. Comparação da capacidade adsortiva máxima do AT em diferentes adsorventes.

Adsorventes	Capacidade adsortiva máxima na monocamada (mg.g ⁻¹)	Condições	Referências
Carvão Ativado a partir de farelo de trigo	628,21	pH 2,0; 50 °C	Estudo atual
<i>Moringa oleifera</i>	91,27	pH 3,0; 15 °C	Reck <i>et al.</i> (2018)
Carvão Ativado a partir de <i>Alternanthera philoxeroides</i>	183,4	pH 2,0; 50 °C	Gautam <i>et al.</i> (2015)
Cu-DTO MOFs	320,8	pH 2,0; 50 °C	Gautam <i>et al.</i> (2017)
Composto quitosana-polianilina	584,0	pH 7,2; 25 °C	Sahnoun; Boutahala, (2018)
Fe ₃ O ₄ -(GO-MWCNTs)	775,19	pH 2,0; 30 °C	Hu <i>et al.</i> (2017)

É importante ressaltar que o CA obtido neste estudo aumenta a sua capacidade adsortiva conforme aumenta a temperatura, enquanto que o composto quitosana-polianilina e o composto de ferro funcionalizado com poli-l-lisina Fe₃O₄-(GO-MWCNTs) apresentam altas capacidades de adsorção em temperatura ambiente. Contudo, estas observações contribuem para considerar o CA obtido a partir do farelo de trigo como um adsorvente natural promissor para o tratamento de águas residuárias.

5.3.5 Remoção de cor em Efluente Industrial

Foram realizados 4 tratamentos diferentes, variando a concentração de CA e o pH da solução. Conforme esperado, ao aumentar a concentração de CA, diminuiu a absorvância (evidenciando menores concentrações de corante na solução), como pode-se ver na Tabela 6.

Tabela 6. Comparação entre os diferentes tratamentos para o efluente industrial

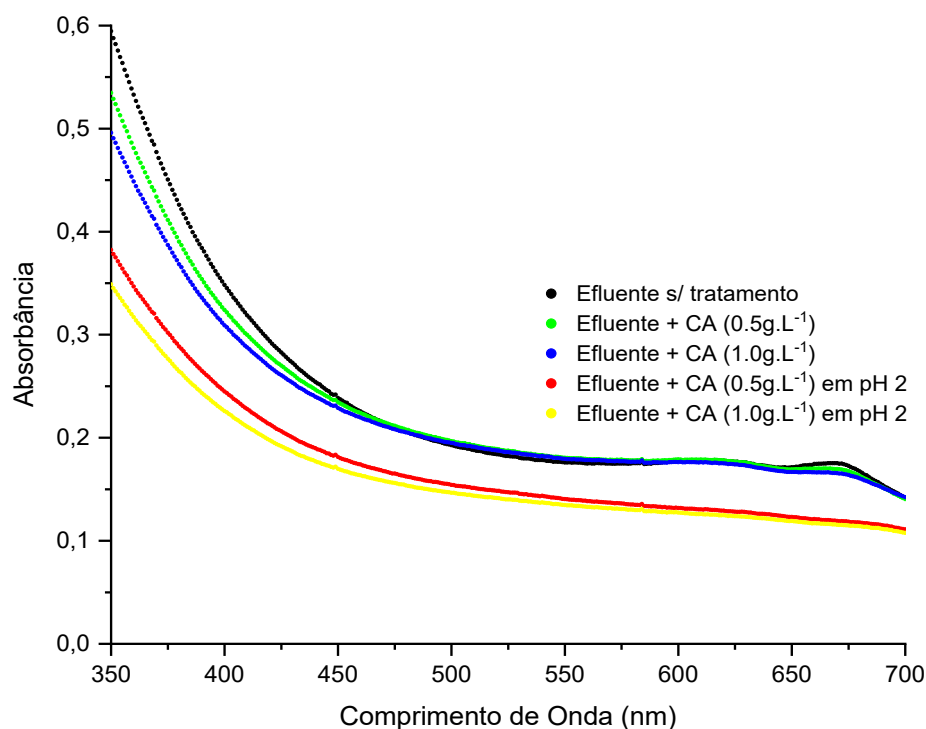
Tratamento	Concentração de CA	pH	Absorvância / 400 nm
Efluente sem tratamento	-	9,54	0,3483
Tratamento 1	0,5 g.L ⁻¹	9,54	0,32405
Tratamento 2	1,0 g.L ⁻¹	9,54	0,30915
Tratamento 3	0,5 g.L ⁻¹	2,0	0,24485
Tratamento 4	1,0 g.L ⁻¹	2,0	0,2259

Fonte: Autoria própria.

A diminuição do pH mostrou-se mais efetivo que o aumento da concentração, obtendo uma redução da coloração na amostra, quando comparados. Para exemplo de comparação, na Tabela 6 mostra que o tratamento 3, que possui metade da concentração de CA em relação ao tratamento 2, obteve uma remoção de cor maior, indicado pela redução da absorbância.

Na figura 12, pode-se observar o espectro na região de comprimento de onda da luz visível antes e após a adsorção, e é possível notar a remoção de cor para a mistura de corantes comprando a intensidade do espectro antes e após a adsorção.

Figura 12. Espectro UV-Vis da adsorção do efluente em diferentes condições de tratamento.

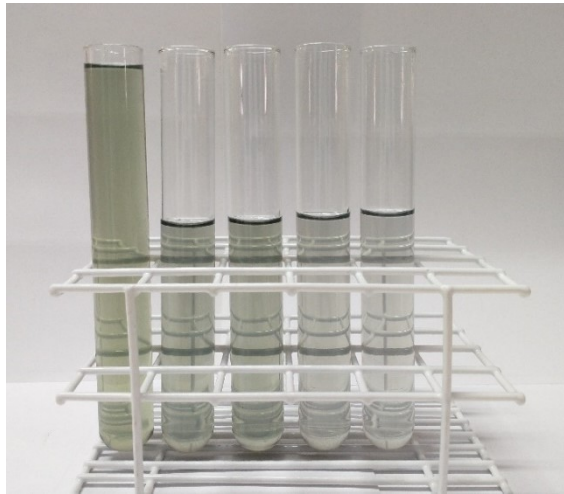


Fonte: Autoria própria.

A amostra recolhida de efluente industrial apresentava caráter básico, com um pH 9,54. Como evidenciado na análise do PCZ, o CA possui um pH_{PCZ} de 9,49, portanto favorece-se a adsorção de ânions em valores de pH abaixo do pH_{PCZ} , fazendo com que o CA possua pouca versatilidade, e como pode-se perceber, os resultados obtidos sem o ajuste de pH foram inferiores aos resultados com o ajuste.

Na Figura 13 estão as amostras de efluentes após o processo de adsorção em diferentes condições de tratamento, sendo, da esquerda para a direita: Efluente sem tratamento, e tratamento 1, 2, 3 e 4.

Figura 13. Comparativo do efluente em diferentes condições de tratamento.



Fonte: Autoria própria.

De acordo com Reck *et al.* (2018), nos experimentos realizados comparando a semente de *Moringa oleífera* com carvão ativado de osso e carvão ativado de coco de babaçu para a remoção de corantes aniônicos, os melhores resultados conseguidos foram com a diminuição do pH, e nos experimentos com efluentes industriais, onde havia a mistura de diferentes corantes, o aumento da concentração de sólido adsorvente, diminuição do pH e da temperatura foram os parâmetros que mais influenciaram. Nota-se também que, para as sementes de *Moringa oleífera*, a adsorção é favorecida com a diminuição da temperatura, enquanto para o CA desenvolvido neste trabalho, é favorecida com o aumento da temperatura.

Pode-se observar com esses resultados que o CA apresenta boa capacidade de remoção do corante AT e possivelmente de corantes aniônicos em geral, e pode ser utilizado como adsorvente em condições reais de processo. Apesar de apresentar pouca versatilidade, em condições ótimas de pH e temperatura, possui boa capacidade de adsorção.

6 CONCLUSÕES

Neste estudo o farelo de trigo foi utilizado como matriz para a produção de carvão ativado e foi estudada a sua viabilidade como adsorvente para o corante amarelo tartrazina. O modelo de isoterma BET foi escolhido como melhor ajuste aos dados experimentais e a capacidade adsorptiva máxima do composto em monocamada e multicamada a 50 °C foram de 628,21 e 1317,38 mg.g⁻¹, respectivamente. Pode-se verificar que a remoção do corante é altamente dependente do pH e da temperatura, sendo o pH 2 e o aumento da temperatura os fatores que melhor favoreceram a adsorção.

Os estudos de tempo ideal mostraram que decorridos 150 minutos, a concentração apresenta uma remoção superior a 90% em relação a concentração do sistema em equilíbrio. Os estudos de concentração ideal de sólido adsorvente mostraram que para concentrações superiores a 1800 mg.g⁻¹ de CA por AT, há uma remoção final superior a 99% de corante na solução. Nos estudos com efluente real, apesar do efluente apresentar caráter básico, o CA obteve bons resultados.

Enquanto que a utilização do farelo de trigo *in natura* apresentou baixa capacidade de remoção, a adsorção utilizando o carvão ativado mostrou-se efetiva para a remoção do corante AT e possivelmente de outros corantes aniônicos, podendo ser considerado um sólido adsorvente promissor para a remoção de corantes aniônicos.

Como sugestões para trabalhos futuros são propostos os seguintes estudos:

- Caracterizar o CA com as análises de MEV e FTIR;
- Construir os modelos cinéticos e termodinâmicos de adsorção;
- Avaliar a viabilidade econômica da obtenção do carvão ativado a partir de farelo de trigo como adsorvente.

REFERÊNCIAS

- AL-SHABIB, Nasser Abdulatif *et al.* Synthetic food additive dye “Tartrazine” triggers amorphous aggregation in cationic myoglobin. **International journal of biological macromolecules**, v. 98, p. 277-286, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141813016319791>. Acesso em: 17 maio 2020.
- ALI, MM Mohammed; AHMED, M. J.; HAMEED, B. H. NaY zeolite from wheat (*Triticum aestivum* L.) straw ash used for the adsorption of tetracycline. **Journal of cleaner production**, v. 172, p. 602-608, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652617324873>. Acesso em: 25 maio 2020.
- ANVISA, Agencia Nacional de Vigilância Sanitária. **Portaria nº 540 de 27 de outubro de 1997**. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/legislacao-1/biblioteca-de-normas-vinhos-e-bebidas/portaria-no-540-de-27-de-outubro-de-1997.pdf/view>. Acesso em: 12 maio 2020.
- ANVISA, Agencia Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução no 44 de 1977**. Brasília, DF: Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos, 1977. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/391619/RESOLUCAO_CNNPA_44_1977.pdf/. Acesso em: 12 maio 2020.
- ARAMPATZIDOU, Anastasia C.; DELIYANNI, Eleni A. Comparison of activation media and pyrolysis temperature for activated carbons development by pyrolysis of potato peels for effective adsorption of endocrine disruptor bisphenol-A. **Journal of colloid and interface science**, v. 466, p. 101-112, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979715303878>. Acesso em: 27 abr. 2020.
- AZEVEDO, Paulo Henrique Alves de *et al.* **Avaliação do potencial do bagaço de caju como adsorvente na remoção de corantes em efluentes industriais**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Ciência e Tecnologia) - Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufersa.edu.br/handle/prefix/4254>. Acesso em: 05 abr 2020.
- BANERJEE, Sushmita; CHATTOPADHYAYA, M. C. Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low-cost agricultural by-product. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S1629-S1638, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S187853521300169X>. Acesso em: 15 fev. 2020.
- BASTAKI, M. *et al.* Lack of genotoxicity *in vivo* for food color additive Tartrazine. **Food and Chemical Toxicology**, Amsterdam, v. 105, p. 278-284, 25 abr. 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0278691517302119>. Acesso em: 23 maio 2020.

BONILLA-PETRICIOLET, Adrián; MENDOZA-CASTILLO, Didilia Ileana; REYNEL-ÁVILA, Hilda Elizabeth. Adsorption processes for water treatment and purification. Cham: **Springer International Publishing**, 2017. v. 45.

Brasil, Ministério da Saúde. **Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017: Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de Saúde do Sistema Único de Saúde**. Diário Oficial da União. 05 de Set de 2017. Disponível em: <https://portalarquivos2.saude.gov.br/images/pdf/2018/marco/29/PRC-5-Portaria-de-Consolida----o-n---5--de-28-de-setembro-de-2017.pdf>. Acesso em: 11 maio 2020.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Brasília, DF: Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2005. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso em: 5 maio 2021.

_____. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Brasília, DF: Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2011. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 5 maio 2021.

BRINQUES, Graziela Bruschi. **Adsorção de tolueno de solução aquosa em leito de carvão ativado em planta piloto**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/4826>. Acesso em: 23 fev. 2021.

CAO, Yaoyao *et al.* Carbonization and ball milling on the enhancement of Pb (II) adsorption by wheat straw: Competitive effects of ion exchange and precipitation. **Bioresource technology**, v. 273, p. 70-76, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852418314974>. Acesso em: 17 maio 2020.

CHAKRABORTY, Sagnik; CHOWDHURY, Shamik; SAHA, Papita Das. Adsorption of crystal violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 4, p. 1533-1541, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0144861711005285>. Acesso em: 18 abr. 2020.

CHERIFI, Zakaria *et al.* Preparation of new nanocomposite poly (GDMA)/mesoporous silica and its adsorption behavior towards cationic dye. **Reactive and Functional Polymers**, p. 104611, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1381514820301103>. Acesso em: 22 jan. 2020.

CHIANG, Chih-Hao; CHEN, Jian; LIN, Jarrn-Horng. Preparation of pore-size tunable activated carbon derived from waste coffee grounds for high adsorption capacities of organic dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 103929, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343720302773>. Acesso em: 19 maio 2020.

CODEX ALIMENTARIUS. **JOINT FAO/WHO FOOD STANDARDS PROGRAMME CODEX COMMITTEE ON FOOD ADDITIVES**. Rome - Italy: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2016. Disponível em: www.codexalimentarius.org. Acesso em: 22 maio 2020.

CONAB. Conab: Companhia Nacional de Abastecimento, 2019. **Safra Brasileira de Grãos: Boletim da Safra de Grãos**. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos>. Acesso em: 02 de jun. de 2019.

COSTA, Andréa Fernanda S. *et al.* Color removal from industrial dyeing and laundry effluent by microbial consortium and coagulant agents. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 118, p. 203-210, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S095758201830051X>. Acesso em: 13 jan. 2020.

CRINI, Grégório. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in Polymer Science**, v. 30, n. 1, jan. 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007967000400125X>. Acesso em: 05 abr. 2021.

DALPONTE, Ithiara. **Degradação Fotocatalítica De Tartrazina Com Tio₂ Imobilizado Em Esferas De Alginato**. 2015. Dissertação (Mestrado Profissional) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/41365#:~:text=A%20imobiliza%C3%A7%C3%A3o%20do%20TiO2%20se,confeccionadas%20atingiram%2027%25%20de%20efici%C3%Aa>. Acesso em: 24 jun. 2020.

DALLAGO, Rogério M.; SMANIOTTO, Alessandra; OLIVEIRA, Luiz C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422005000300013&script=sci_arttext. Acesso em: 27 jan. 2020.

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO, P. L. **Ensaio de Tratabilidade da Água e dos Resíduos Gerados em Estações de Tratamento de Água**. São Carlos, RIMA, 2002.

DIRETIVA 95/45/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 26 de Julho de 1995. **Diário Oficial das Comunidades Europeias**, p.1 , L 226 de 22 de setembro de 1995.

DONG, Jiajia *et al.* Adsorption of copper ion from solution by polyethylenimine modified wheat straw. **Bioresource Technology Reports**, v. 6, p. 96-102, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2589014X19300489>. Acesso em: 20 maio 2020.

DOTTO, Guilherme L.; VIEIRA, Mery L. G; PINTO, Luiz A. A. Kinetics and mechanism of tartrazine adsorption onto chitin and chitosan. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 51, n. 19, p. 6862-6868, 2012. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie2030757>. Acesso em: 15 abr. 2020.

DU, Haijuan *et al.* Red dye extracted sappan wood waste derived activated carbons characterization and dye adsorption properties. **Diamond and Related Materials**, v. 102, p. 107646, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S092596351930679X>. Acesso em: 23 jun. 2020.

FARAJZADEH, Mir Ali; MONJI, Akbar Boviery. Adsorption characteristics of wheat bran towards heavy metal cations. **Separation and Purification Technology**, v. 38, n. 3, p. 197-207, 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1383586603002776>. Acesso em: 17 maio 2020.

FAROOQ, Umar *et al.* Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents—a review of the recent literature. **Bioresource technology**, v. 101, n. 14, p. 5043-5053, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852410003019>. Acesso em: 12 jun. 2020.

FENG, Chuting *et al.* Facile synthesis of trimethylammonium grafted cellulose foams with high capacity for selective adsorption of anionic dyes from water. **Carbohydrate Polymers**, p. 116369, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0144861720305439>. Acesso em: 29 abr. 2020.

FERRI, Maura *et al.* Advances in combined enzymatic extraction of ferulic acid from wheat bran. **New biotechnology**, v. 56, p. 38-45, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S187167841930113X>. Acesso em: 19 mar. 2020.

FLORES, R. M. Chapter 4 Coalification, gasification, and gas storage. **Coal and coalbed gas**, p. 167-233, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123969729000045>. Acesso em: 13 fev. 2021.

FOUST, S.A *et al.* **Princípios das Operações Unitárias**. 2a ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 1982.

GAUTAM, Pavan Kumar *et al.* Preparation of activated carbon from Alligator weed (*Alternanthera philoxeroids*) and its application for tartrazine removal: isotherm, kinetics and spectroscopic analysis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 4, p. 2560-2568, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343715002055>. Acesso em: 07 fev. 2020.

GAUTAM, Ravindra Kumar *et al.* Synthesis of copper coordinated dithiooxamide metal organic framework and its performance assessment in the adsorptive removal of tartrazine from water. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 5, n. 1, p. 328-340, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343716304535>. Acesso em: 21 fev. 2020.

- GILES, C. H. *et al.* 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 3973, 1960.
- GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2313–2342, jun. 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479708003290>. Acesso em: 03 mar. 2020.
- GRELUK, Magdalena; HUBICKI, Zbigniew. Efficient removal of Acid Orange 7 dye from water using the strongly basic anion exchange resin Amberlite IRA-958. **Desalination**, v. 278, n. 1-3, p. 219-226, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0011916411004358>. Acesso em: 22 jun. 2020.
- GUILLOSSOU, Ronan *et al.* Benefits of ozonation before activated carbon adsorption for the removal of organic micropollutants from wastewater effluents. **Chemosphere**, v. 245, p. 125530, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653519327705>. Acesso em: 19 maio 2020.
- HU, Dan *et al.* Synthesis of water-dispersible poly-l-lysine-functionalized magnetic Fe₃O₄-(GO-MWCNTs) nanocomposite hybrid with a large surface area for high-efficiency removal of tartrazine and Pb (II). **International journal of biological macromolecules**, v. 105, p. 1611-1621, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141813017307857>. Acesso em: 25 jan. 2020.
- KOUYOUMDJIEV, M.S. **Kinetics of Adsorption from Líquid Phase on Activated Carbon**. Thesis of doctor at the Eindhoven University of technology, 1992.
- KUMAR, Arvind; JENA, Hara Mohan. Removal of methylene blue and phenol onto prepared activated carbon from Fox nutshell by chemical activation in batch and fixed-bed column. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, p. 1246-1259, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652616310733>. Acesso em: 26 abr. 2020.
- LIU, Tzong-Horng. Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, n. 2, p. 129-142, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S138589470900850X>. Acesso em: 23 mar. 2020.
- MARCHESE, Rafael de Sousa. **Biodegradação anaeróbia de gelatina e resíduos sólidos de curtumes**. 2017. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/165616>. Acesso em: 08 jun. 2020.

MARTINI, Bibiana Karling *et al.* Methyl orange and tartrazine yellow adsorption on activated carbon prepared from boiler residue: Kinetics, isotherms, thermodynamics studies and material characterization. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 5, p. 6669-6679, 2018. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343718306213>. Acesso em: 15 maio 2020.

MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5ª ed. New York: McGraw-Hill International, 1993.

MOUTINHO, I. L. D.; BERTGES, L. C.; ASSIS, R. V. C. Prolonged use of the food dye tartrazine and its effects on the gastric mucosa of wistar rats. **Brazilian journal of biology**, 2007. v. 67, n. 1, p. 141– 145. Disponível em:

http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1519-69842007000100019&lng=en&tlng=en. Acesso em: 17 maio 2020.

OGATA, Fumihiko; NAKAMURA, Takehiro; KAWASAKI, Naohito. Adsorption capability of virgin and calcined wheat bran for molybdenum present in aqueous solution and elucidating the adsorption mechanism by adsorption isotherms, kinetics, and regeneration.

Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 6, n. 4, p. 4459, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343718303579>. Acesso em: 04 fev. 2020.

PICCIN, Jeferson S. *et al.* Dye adsorption by leather waste: mechanism diffusion, nature studies, and thermodynamic data. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, n. 4, p. 873-882, 2013. Disponível em: <https://pubs-acsc-org.ez48.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1021/je301076n>. Acesso em: 17 jan. 2021.

PIRBAZARI, A. Ebrahimian; SABERIKHAH, E.; KOZANI, SS Habibzadeh. Fe₃O₄–wheat straw: preparation, characterization and its application for methylene blue adsorption. **Water Resources and Industry**, v. 7, p. 23-37, 2014. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221237171400033X>. Acesso em: 19 maio 2020.

PUBCHEM. **Tartrazine yellow database**. Disponível em:

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/164825>. Acesso em: 10 maio 2020.

RECK, Isabela Maria *et al.* Removal of tartrazine from aqueous solutions using adsorbents based on activated carbon and Moringa oleifera seeds. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 85-97, 2018. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652617322497>. Acesso em: 21 jan. 2021.

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

RIEDEL, G. **Controle sanitário dos alimentos**. São Paulo: Loyola, 1987.

ROSSATTO, D. L. *et al.* Highly efficient adsorption performance of a novel magnetic geopolymer/Fe₃O₄ composite towards removal of aqueous acid green 16 dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 3, p. 103804, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343720301524>. Acesso em: 24 abr. 2020.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. Chichester: John Wiley and Sons Ltd, 1984. v. 19.

SAHNOUN, Sousna; BOUTAHALA, Mokhtar. Adsorption removal of tartrazine by chitosan/polyaniline composite: Kinetics and equilibrium studies. **International journal of biological macromolecules**, v. 114, p. 1345-1353, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141813017330131>. Acesso em: 19 maio 2020.

SINGH, N.B. *et al.* Water purification by using Adsorbents: A Review. **Environmental Technology & Innovation**, v. 11, p. 187–240, ago. 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2352186417302663>. Acesso em: 08 jan. 2020.

SONG, Xiaolan *et al.* The Langmuir monolayer adsorption model of organic matter into effective pores in activated carbon. **Journal of colloid and interface science**, v. 389, n. 1, p. 213-219, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979712009940>. Acesso em: 21 jan. 2020.

TRAN, Hai Nguyen; YOU, Sheng Jie; CHAO, Huan Ping. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 2671–2682, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343716301786>. Acesso em: 30 mar. 2020.

TSENG, Ru-Ling. Mesopore control of high surface area NaOH-activated carbon. **Journal of colloid and interface science**, v. 303, n. 2, p. 494-502, 2006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979706007399>. Acesso em: 03 fev. 2020.

VALLADARES, C. *et al.* Study of the adsorption of dyes employed in the food industry by activated carbon based on residual forestry. *In: Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 2019. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1173/1/012009>. Acesso em: 02 mar. 2020.

VARGAS, A. M. M. *et al.* Kinetic and equilibrium studies: Adsorption of food dyes Acid Yellow 6, Acid Yellow 23, and Acid Red 18 on activated carbon from flamboyant pods. **Chemical Engineering Journal**, v. 181–182, n. 0, p. 243-250, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894711014732>. Acesso em: 19 set. 2019.

VIEIRA, Mery LG *et al.* Azo dyes adsorption in fixed bed column packed with different deacetylation degrees chitosan coated glass beads. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 3233-3241, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343718302355>. Acesso em: 19 set. 2020.

WONG, Syieluing *et al.* Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: a short review. **Journal of Cleaner Production**, v. 175, p. 361-375, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S095965261732989X>. Acesso em: 14 set 2019.

XIAO, Yaqing *et al.* Cellulose nanocrystals prepared from wheat bran: Characterization and cytotoxicity assessment. **International journal of biological macromolecules**, v. 140, p. 225-233, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141813019331332>. Acesso em: 12 jun 2020.

ZANELLA, O. **Sorção de Nitrato em Carvão Ativado Tratado com CaCl₂: Estudo de Ciclos de Sorção/Regeneração**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/56640>. Acesso em: 14 fev. 2021.

ZHANG, Ying *et al.* Utilization of wheat bran for producing activated carbon with high specific surface area via NaOH activation using industrial furnace. **Journal of cleaner production**, v. 210, p. 366-375, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652618334413>. Acesso em: 23 set. 2019.

APÊNDICE A

Foi necessário construir uma curva de calibração para o corante amarelo tartrazina utilizado nos experimentos, afim de realizar a leitura das concentrações remanescentes do corante nos processos de adsorção em batelada realizado nos experimentos.

Primeiramente, realizou-se uma varredura das amostras, para confirmar o comprimento de onda (λ) de máxima absorvância do corante (Figura 15). Para o AT, o λ máximo encontrado foi de 426 nm.

A curva padrão foi realizada a partir das diluições da solução padrão de 1000 mg/L do corante AT, observando que a máxima absorvância não passasse de 1,5 (para evitar desvios da lei Lambert-Beer).

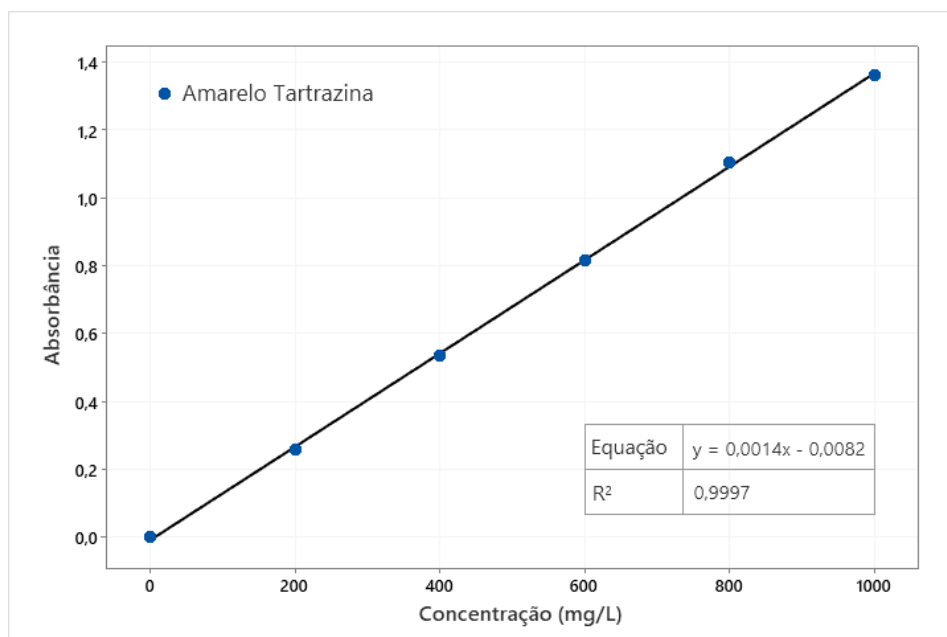
A curva padrão para o AT, está apresentada na Figura 14. O gráfico apresentou uma boa linearidade, indicado pelo coeficiente de determinação ($R^2 > 0,99$).

A equação de calibração foi obtida pela regressão linear do AT (equação 8).

$$\text{Abs} = -0,0082 + 0,0014 * C \quad (\text{Eq. 8})$$

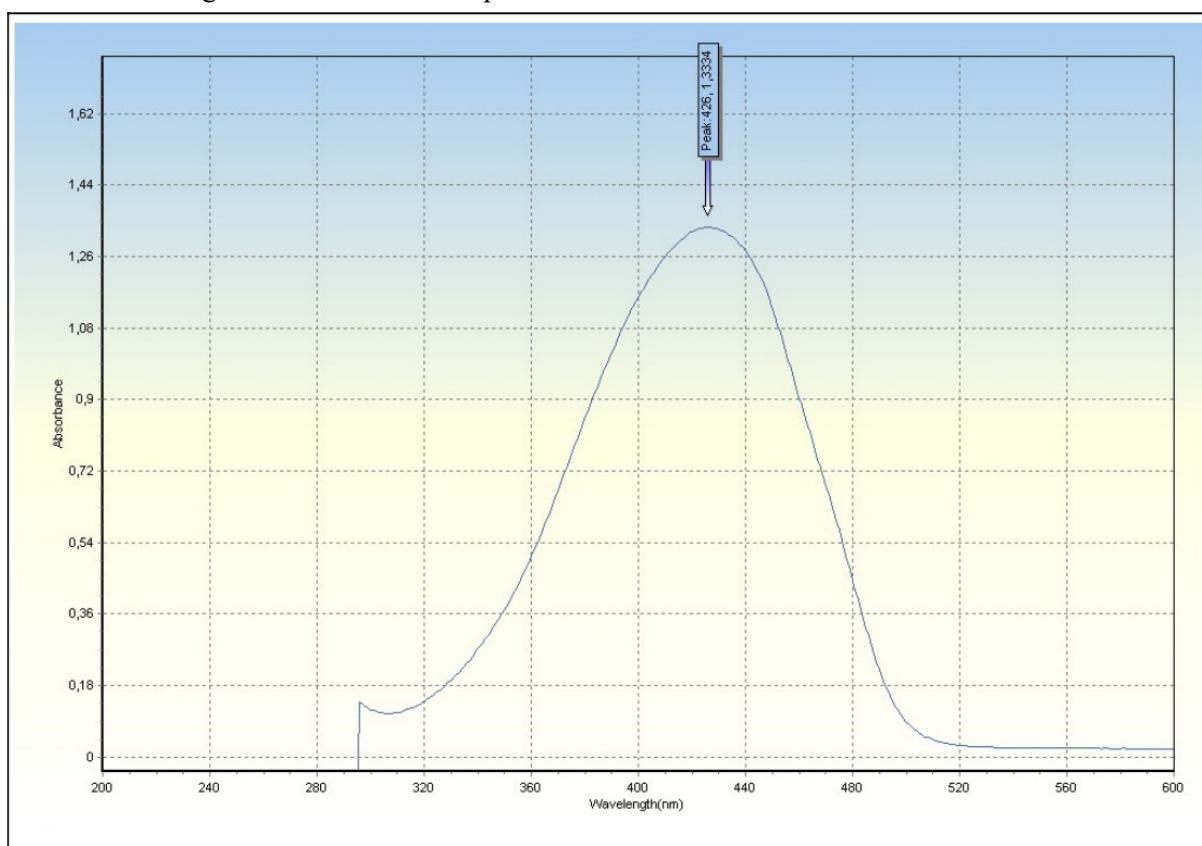
em que Abs é a absorvância lida no espectrofotômetro e C (mg.L^{-1}) a concentração da solução calculada.

Figura 14. Curva de Calibração do Amarelo Tartrazina



Fonte: Autoria própria.

Figura 15. Varedura no espectrofotômetro do corante Amarelo Tartrazina.



Fonte: Autoria própria.