



Adsorção do corante de repolho roxo através de carvão da casca de pequi (*Caryocar brasiliense*)

*Adsorption of red cabbage dye through of coal from pequi bark (*Caryocar brasiliense*)*

Mariana Ferreira Ávila¹, Luciana Costa Lima² e Toni Jefferson Lopes³

¹Bacharelado em Engenharia de Alimentos, , Instituto de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Mato Grosso, Barra do Garças, MT, Brasil

²Doutorado em Horticultura , Instituto de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Mato Grosso, Barra do Garças, MT, Brasil.

³Doutorado em Engenharia Química, Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Santo Antônio da Patrulha, RS, Brasil.

Resumo

A adsorção é um fenômeno de superfície que envolve o contato de um sólido com um fluido, ocasionando uma transferência de massa da fase fluida para a superfície do sólido. O carvão apresenta-se como uns dos materiais mais utilizados para esta finalidade. Alguns resíduos agrícolas, devido à existência de carbono em sua composição, podem ser usados para esse efeito, evitando seu descarte no ambiente. O carvão de pequi, por exemplo, pode ser utilizado como adsorvente, possibilitando uma agregação tecnológica e de valor a este subproduto. O presente trabalho teve como objetivo estudar a adsorção de antociáninas do repolho roxo através do carvão da casca de pequi. Os principais resultados obtidos foram: na análise por DSC e TGA o pico exotérmico foi de aproximadamente 440°C e obteve-se um valor residual de 3,173% de compostos inorgânicos. Nos ensaios de cinética o tempo de equilíbrio foi de 150 minutos para as diferentes concentrações de corante testadas e com a determinação dos parâmetros das isotermas, o melhor ajuste foi obtido com o modelo Freundlich. Conclui-se, pelo conjunto dos resultados obtidos, que o carvão da casca de pequi pode ser uma alternativa para a separação de corante de repolho roxo para fins alimentícios.

Palavras-chave: Resíduo agrícola. Antociánina. Adsorção. Isotermas. DSC/TGA.

Abstract

Adsorption is a surface phenomenon operation involves a contact between fluid and solid phases, as a result, a mass transfer from the fluid phase to the solid surface. The charcoal is one of the most utilized materials for this purpose. Some agricultural and industrial waste, due to the common existence of carbon in its composition, can be used for this purpose, avoiding its disposal on the environment. As an example, the 'Pequi' rind could be used as an alternative charcoal adsorbent, allowing a technology aggregation and value for this by-product. The present work aimed to study the anthocyanins adsorption from red cabbage extract through the charcoal made from 'Pequi' rind. The results obtained were: The DSC and TGA characterization, the peak of the exothermic sample was around 440 °C and it was obtained a residual amount of inorganic compounds of 3.173%. In the tests of the kinetic, the equilibrium time was 150 minutes for different concentrations of dye and the determination of Langmuir and Freundlich isotherms parameters, the best results were obtained using the Freundlich model. As a conclusion from the overall results, the 'Pequi' rind could be used as an alternative for red cabbage dye separation (red cabbage anthocyanins) of sugar for food purposes.

Keywords: Agricultural waste. Anthocyanins. Adsorption. Isotherms. DSC / TGA.

1 Introdução

Os corantes artificiais são comumente utilizados nas indústrias alimentícias para dar cor, um atributo sensorial de extrema importância, pois está associado a expectativas de sabor e qualidade. No entanto, devido a sua toxicidade, as progressivas restrições impostas pela legislação brasileira e a procura dos consumidores por alimentos chamados “naturais”, pesquisas por corantes oriundos de fontes naturais estão sendo impulsionadas.

Dentre os corantes oriundos dessas fontes naturais, podem-se citar as antocianinas, que são uma classe de pigmentos flavonóides que confere cor a diversas flores, frutas e folhas que vão do vermelho ao azul (BOBBIO e BOBBIO, 2001; RIBEIRO e SERAVALLI, 2007) e podem substituir alguns corantes artificiais (OZELA, 2004). As antocianinas são solúveis em meio aquoso e sofrem mudanças de cor em função do pH (FOSSEN et al., 1998), temperatura, luz, oxigênio, entre outros fatores.

O repolho roxo (*Brassica oleracea*) é uma importante fonte de antocianinas, e o seu extrato representa uma fonte econômica e relativamente rica deste corante (BRIDLE e TIMBERLAKE, 1997), quando se comparada a outros extratos antociânicos. Devido a essa procura por corantes naturais, consequentemente, ocorre o desenvolvimento de pesquisas na área de métodos de extração, separação e purificação de pigmentos. Dentro dos processos de separação, se destaca a adsorção, que é um processo de operação simples e não requer custos elevados, devida à baixa (ou não) necessidade de energia e a possibilidade de reuso do adsorvente via sua regeneração (INCE e APIKYAN, 2000). Sendo este um fenômeno de superfície que ocorre quando um soluto gasoso ou líquido se acumula na superfície de um sólido ou líquido formando um filme atômico ou molecular.

O uso de adsorventes alternativos, geralmente advindos de resíduos industriais ou da agricultura, como por exemplo, a casca do pequi poderia ser utilizada na produção de um carvão adsorvente alternativo, o que possibilita uma agregação de valor a este subproduto, sendo este de baixo custo, eficaz e com possibilidade de reuso.

O pequizeiro (*Caryocar brasiliense*) é uma árvore nativa do cerrado brasileiro cujo fruto possui uma ampla aplicação na culinária da região Centro-Oeste. A casca do pequi se apresenta como um resíduo de pouca aplicação tecnológica (PATIAS, 2012), e corresponde à parte de maior proporção em massa (76,7%) da fruta com a polpa do pequi correspondendo a apenas 8,5% (VERA et al., 2005).

O presente trabalho estudou a aplicação do carvão oriundo da casca do pequi em processo de adsorção de antocianinas presentes no repolho roxo (*Brassica oleracea*) com a finalidade de contribuir como fonte de conhecimento sobre a purificação de corante natural e agregação de valor a subprodutos do cerrado do Brasil.

2 Material e Métodos

2.1 Preparo das matérias-primas para ensaios e análises

2.1.1 Cascas de pequi

A matéria-prima para a obtenção do carvão foram cascas de pequi (*Caryocar brasiliense*) coletadas do descarte de feiras livres no município de Barra do Garças-MT e Aragarças-GO no período de dezembro de 2013 à março de 2014.

As cascas de pequi foram examinadas cuidadosamente e submetidas a uma pré-seleção, assegurando a ausência de impurezas. Em seguida, foram cortadas de modo que retirasse qualquer parte indesejável, como talos e caroços. Finalmente, passaram por redução padronizada de seu tamanho para formato retangular com dimensões de 5 mm de altura e largura e 10 mm de comprimento. Após este processo os fragmentos foram armazenados sob refrigeração na temperatura de 7°C até o instante dos ensaios para produção do carvão.

2.1.2 Repolho roxo

A matéria-prima para a obtenção do extrato do repolho roxo foi adquirida no comércio do município de Barra do Garças-MT, no período de dezembro de 2013 a março de 2014, assegurando-se de que fossem provenientes do mesmo fornecedor.

Para a produção do extrato, o repolho foi completamente desfolhado, desprezando-se apenas as folhas menores do interior do vegetal e o talo central, retirando-se a nervura central de cada folha. Em seguida foram introduzidas em bêquer previamente tarados, e adicionado água destilada, em proporções conhecidas. Posteriormente, inseriu-se o sistema em banho-maria (Temperatura de 100°C) até que fosse observada a descoloração total das folhas de repolho. Após este processo o extrato foi filtrado com o auxílio de um funil e algodão, e mantido a temperatura de 30°C até o momento do ensaio.

2.2 Composição centesimal das matérias-primas *in natura*

As amostras de cascas de pequi e de repolho roxo foram maceradas e homogeneizadas para a realização das determinações efetuadas em triplicata. Sendo realizadas as seguintes determinações: umidade, lipídeos, cinzas de acordo com as normas descritas pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). A determinação dos sólidos solúveis (°Brix) e do índice de refração do extrato de repolho roxo foi realizada diretamente por refratômetro modelo 2WAJ da marca Biobrix. E a determinação de açúcares redutores do extrato de repolho roxo foi realizada pelo método Lane-Eynon teve como objetivo avaliar a quantidade deste que foi adsorvido após o ensaio em batelada do carvão da casca de pequi.

2.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA)

Para averiguar eventuais mudanças na morfologia da casca de pequi durante o processo de carbonização, realizaram-se as análises (TGA/DSC) utilizando o equipamento TGA/DSC 1 STAR System da marca Mettler Toledo, para a observação do pico exotérmico e evolução mássica da casca de pequi. A amostra foi submetida a uma temperatura de até 1000°C a uma taxa de 20°C/min.

2.4 Obtenção do carvão da casca de pequi

Com a finalidade de encontrar uma alternativa de aproveitamento tecnológico para a casca de pequi, Patias (2012) realizou a otimização do processo de carvão oriundo deste resíduo, obtendo-se uma faixa ótima para produção do carvão que vai de 375 a 400°C para a temperatura e de 66,15 a 75g para a massa de casca de pequi, foi escolhido a condição de operação de 400°C e 66,15g. Posteriormente, foi realizada a carbonização da casca de pequi em um forno mufla produzido pela Ind. Com. Fornos Magnu's Ltda.

O carvão produzido foi manipulado para ter uma geometria próxima de uma esfera e passou ainda por uma etapa de imersão em água, para que as cinzas contidas neste não interferissem no processo de leitura das amostras de extrato de repolho roxo no espectrofotômetro. A próxima etapa foi realizada à secagem do carvão em estufa a 105°C por 24 horas.

2.5 Ensaios de Batelada

Os ensaios em batelada foram realizados em recipientes de vidro tipo erlenmeyer de 125 mL, adicionando-se 100 mL de solução de corante de repolho roxo “*in natura*” de concentração inicial conhecida e uma determinada massa de carvão.

Os frascos foram introduzidos em Câmara Incubadora com agitação Modelo MA-830, fabricada por Marconi Equipamentos e calibração para Laboratórios, a temperatura de 30°C e velocidade de agitação de 100 rpm para facilitar a interação entre o adsorvente e o corante. Após certo período de tempo, interrompeu-se a agitação, e uma alíquota do conteúdo sobrenadante foi retirada para se determinar a concentração de corante, através da medida da absorbância em espectrofotômetro digital

com faixa UV e visível de 190-1000 nm Mod. IL-592 da marca Kazuaki, a 550 nm e pH 3,0, de acordo com as diretrizes para obtenção de máxima absorbância dadas por Sondheimer e Kertesz (1948). A padronização da solução em pH 3,0 foi realizada através da utilização da solução tampão de McIlvaine que foi preparada a partir da mistura de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) 0,1 M e fosfato dissódico (Na_2HPO_4) 0,1 M (MORITA e ASSUMPCÃO, 2007). Nos ensaios cinéticos para verificar a evolução da adsorção de corante pelo carvão do pequi, a amostragem foi realizada a 0, 5, 10, 20, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, e 300 minutos.

2.6 Determinação dos parâmetros dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich

Posteriormente, procurou-se descrever o conjunto de valores experimentais obtidos, através de modelos de mecanismos simultâneos de difusão no interior da partícula e de convecção na superfície externa da mesma. A Equação 1 representa o balanço diferencial de massa na partícula incluindo a parcela de adsorção sobre a fase sólida, dada pelo segundo termo do membro esquerdo.

$$\epsilon_p \frac{\partial C_i}{\partial t} + \rho_d \frac{\partial q_i}{\partial t} = D_{ef} \epsilon_p \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) \quad (1)$$

Condição inicial: $t=0 ; C_i=0 ; q_i=0$ (1.a)

Condição de contorno:

No centro da partícula: $r=0$;

$$\frac{\partial C_i}{\partial r} = 0 \quad (1.b)$$

Na superfície externa: $r=R$;

$$\frac{\partial C_i}{\partial r} = \frac{k_{conv}}{D_{ef}} (C^\infty(t) - C_i) \quad (1.c)$$

Onde:

ϵ_p = porosidade da partícula; C_i = concentração de corante na fase líquida no interior dos poros da partícula (mg/cm^3); ρ_d = massa específica da partícula (g/cm^3); q_i = concentração de corante na fase sólida (mg/g); D_{ef} = coeficiente de difusão efetivo (cm^2/s); t = tempo (s); r = coordenada radial (cm); C^* = concentração de corante na fase líquida no interior dos poros da partícula em equilíbrio ao final de um processo de adsorção (mg/cm^3); R = raio da partícula (cm); k_{conv} = coeficiente convetivo de transferência de massa (cm/s); $C^\infty(t)$ = concentração “bulk” na fase líquida externa à partícula (mg/cm^3);

Dois modelos foram testados para a isotermia de adsorção:

$$\text{Freundlich : } q_i = k C_i^n \quad (2)$$

Com k e n = constantes do modelo a serem ajustados aos dados experimentais.

$$\text{Langmuir: } q_i = \frac{q_0 b C_i}{1 + b C_i} \quad (3)$$

Com q_0 = quantidade máxima adsorvida na fase sólida; $1/b$ = constante de equilíbrio; sendo q_0 e b também ajustados aos dados experimentais.

Como os dados experimentais de concentração ao longo do tempo são obtidos como uma média na fase líquida fora da partícula, os resultados do modelo devem ser expressos segundo uma concentração média calculada a partir da integração dos perfis de concentração no interior da partícula.

Para modelo de Freundlich:

$$\bar{C}(t) = C_0^\infty - \frac{3}{R^3} \int_0^R \left(\varepsilon_P + \rho_d k n C_i^{n-1}(t) \right) C_i(t) r^2 dr \quad (4)$$

Para o modelo de Langmuir:

$$\bar{C}(t) = C_0^\infty - \frac{3}{R^3} \int_0^R \left(\varepsilon_P + \frac{q_0 b}{(1+b C_i(t))^2} \right) C_i(t) r^2 dr \quad (5)$$

onde: C_0^∞ é a concentração *bulk* na fase externa à partícula no tempo t=0.

As equações e condições que compõem o modelo foram resolvidas, no software *Mathematica* versão 5.1®, pelo método de diferenças finitas, observando-se critérios de unicidade de solução, convergência numérica e fechamento de balanço de massa (QUADRI, 2001).

3 Resultados e Discussão

3.1 Determinação da umidade, lipídeos e cinzas da casca de pequi *in natura*

Na Tabela 1 se encontram os valores obtidos na determinação de umidade, lipídeos e cinzas da casca de pequi *in natura*. Os resultados das análises foram expressos através da média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV).

Tabela 1 - Resultados das determinações de umidade, lipídeos e cinzas da casca de pequi *in natura*, expressos em g/ 100g de matéria seca, exceto umidade.

Componentes	Quantidade (g/100g de matéria seca)	CV(%)
Umidade (%)	79,62 ± 0,27	0,34
Lipídeos	0,91 ± 0,18	20,41
Cinzas	2,30 ± 0,04	1,88

O teor de umidade encontrado na casca foi de 79,62%, relativamente acima do valor mencionado por Ferreira et al. (1988) e Oliveira et al. (2008), que encontraram um valor de 71,0% e de Patias (2012), que encontrou 74,15% para a casca de pequi *in natura*.

O valor da quantidade de lipídeos detectado no presente trabalho foi de 0,91 g/100g de matéria seca e o relatado por Ferreira et al. (1988) e Oliveira et al. (2008) foi de 1,31 g/100g de matéria seca, e de Patias (2012), foi de 0,98g/100g. O conteúdo de cinzas detectado foi de 2,30g/100g de matéria seca e o encontrado pelos autores referidos anteriormente foi de 4,0 g/100g e 3,02g/100g de matéria seca.

3.2 Determinação da umidade, lipídeos e cinzas do repolho roxo *in natura*

Na Tabela 2 se encontram os valores obtidos na determinação de umidade, lipídeos e cinzas do repolho roxo *in natura*. Os resultados das análises foram expressos através da média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV).

Tabela 2- Resultados das análises de determinação de umidade, lipídeos e cinzas do repolho roxo *in natura*, expressos em g/100g de matéria seca, exceto umidade.

Componentes	Quantidade (g/100g de matéria seca)	CV(%)
Umidade (%)	93,83 ± 0,20	0,02
Lipídeos	0,54 ± 0,16	29,45
Cinzas	4,31 ± 0,23	2,7713

Os resultados mostram que o repolho roxo in natura possui um alto teor de umidade, 93,83%, relativamente próximo ao valor mencionado por Santos et al. (2013), que encontraram um valor de 90,90%. O valor da quantidade de cinzas detectado foi de 4,31 g/100g de matéria seca, e o encontrado por Coutinho (2002), foi de 5,76 g/100g de matéria seca.

3.3 °Brix e índice de refração

Realizou-se, também, análise do °Brix e do índice de refração do extrato do repolho roxo, como apresentado na Tabela 3. Em relação ao teor de sólidos solúveis expressos em °Brix, o valor encontrado foi superior ao relatado por Coutinho (2002) que obteve 6,6 para o do extrato de repolho roxo, não centrifugado e Santos et al. (2013), encontrou um valor de sólidos solúveis de 8,10, valor superior ao encontrado nessa pesquisa.

Santos et al. (2004) afirma que o teor de sólidos solúveis pode variar devido a fatores climáticos, variedade, solo e adição de água durante o processamento, causando a diminuição dos teores de sólidos solúveis. Já em relação ao índice de refração, o valor encontrado foi de 1,3335, um valor relativamente próximo ao referido por Coutinho (2002) que obteve 1,3420 para o do extrato de repolho roxo não centrifugado.

Tabela 3 – Resultados da determinação do °Brix e do Índice de refração.

Propriedade	Valor obtido
°Brix	7,30
Índice de refração	1,3335

3.4 Açúcares redutores

Os resultados da análise do extrato com concentração de 0,25 mg de corante de repolho roxo/mL são apresentados na Tabela 4. Os resultados das análises foram expressos através da média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV).

Tabela 4 – Resultados da determinação de açúcares redutores pelo método Lane-Eynon, para solução com 0,25 mg de corante/mL.

Ensaio em batelada	Concentração de açúcares redutores (mg/mL)	CV (%)
Antes da adsorção	32,80 ± 7,86	0,24
1,0 g de carvão	30,06 ± 6,90	0,23
5,0 g de carvão	16,03 ± 1,52	0,0095

O teor de açúcares redutores encontrado no extrato do repolho roxo de concentração de 0,25 mg de corante/mL de extrato antes do ensaio em batelada foi de 32,80 mg/mL, relativamente próximo ao valor mencionado por Coutinho (2002), que encontrou o valor de 34,83 mg/mL. Após o processo de adsorção com 1,0 g de carvão observou-se uma pequena redução, resultando em 30,06 mg/mL, o que seria uma redução equivalente a 8,35% do teor de açúcar inicial. Já quando se realizou o processo de adsorção com 5,0 g de carvão observou-se uma redução que resultou em 16,03 mg/mL, sendo este valor equivalente a uma redução de 51,13% do teor de açúcar inicial.

A redução do teor de açúcares através de processos adsortivos contribui significativamente para o aumento da estabilidade frente aos processos que causam a degradação das antocianinas (LOPES, 2002), e a presença de açúcares pode contribuir para acelerar a degradação do extrato. Devido a estes fatores, o carvão oriundo da carbonização da casca de pequi apresentou resultados significativos quanto ao seu poder adsortivo para redução do teor de açúcares.

3.5 Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA)

Os resultados das determinações DSC e TGA para a obtenção do carvão de pequi encontra-se na Figura 1.

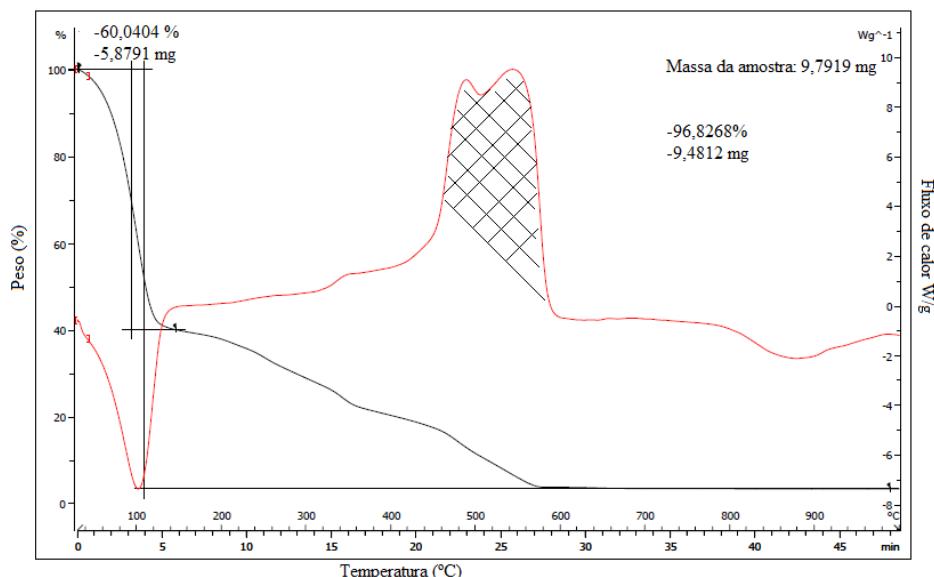


Figura 1 – Análise de DSC e de TGA de amostra de casca de pequi.

A análise de DSC teve por objetivo o controle da amostra, que é relacionado ao pico exotérmico apresentado na Figura 1. Este começa a aproximadamente 440°C e se estende até 600°C por aproximadamente 10 minutos, ocupando a área marcada. Observa-se que é neste momento que ocorre o consumo da matéria orgânica da amostra.

Agora analisando a curva de TGA na Figura 5.1, pode-se verificar que há uma queda acentuada, com uma alta taxa, até a temperatura de aproximadamente 150°C, que consome 60,0404% da amostra, devido à grande concentração inicial de umidade na amostra de casca de pequi. A partir desta temperatura é observada uma região com decréscimo relativamente uniforme até aproximadamente 580°C, ocasionando no limite de perda mássica de 96,826%, sendo possível observar que a amostra apresentou 3,173% de compostos inorgânicos, compostos estes que não se degradam no meio ambiente.

A partir dessas determinações foi possível observar que o pico exotérmico do consumo da matéria orgânica da amostra *in natura* de casca de pequi foi aproximadamente 440°C, valor próximo ao parâmetro determinado por Patias (2012), na elaboração do carvão oriundo da carbonização da casca de pequi, valor este que foi adotado no presente trabalho para a obtenção do carvão.

No intuito de obter uma aplicação tecnológica para a casca de pequi, notou-se que a aplicação é de grande valia devido à porcentagem de compostos inorgânicos remanescentes na amostra, evidenciando não se tratar de um produto completamente biodegradável.

3.6 Cinética de adsorção

A cinética experimental de adsorção foi realizada em três concentrações de extrato diferentes para três massas de carvão diferentes, conforme observado nas Figuras 2, 3 e 4.

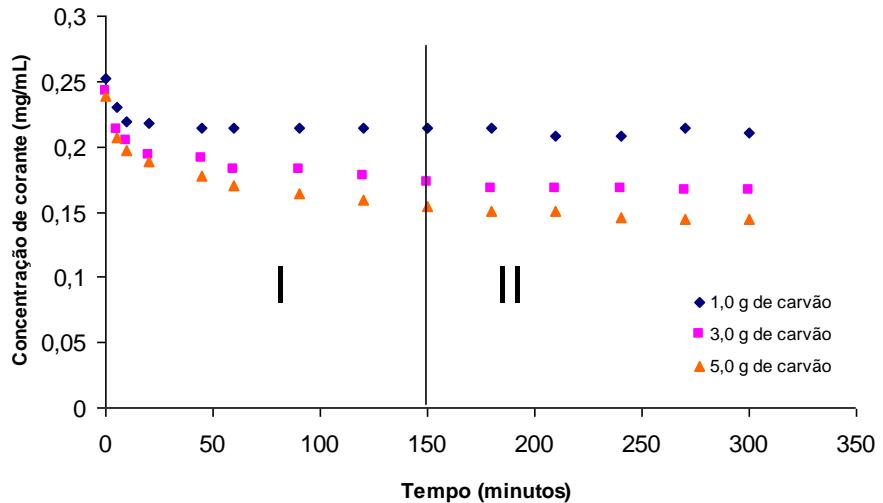


Figura 2 - Cinética de adsorção em batelada a concentração 0,25 mg de corante/mL de extrato de repolho roxo.

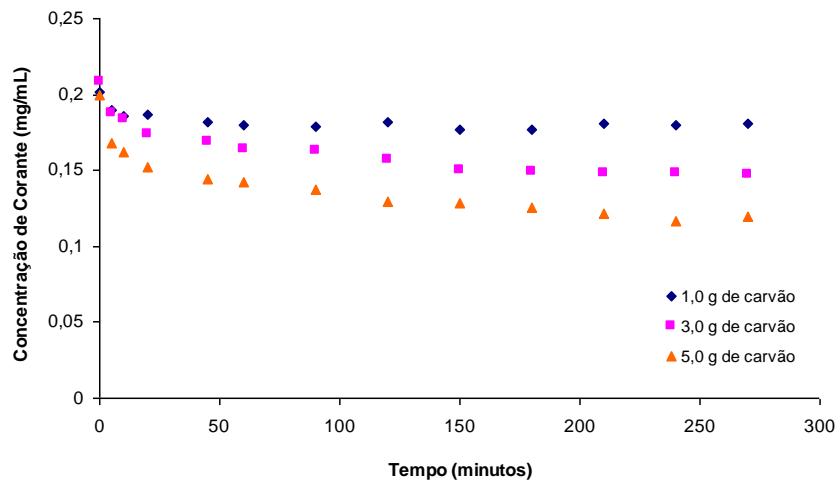


Figura 3 - Cinética de adsorção em batelada a concentração 0,20 mg de corante/mL de extrato de repolho roxo.

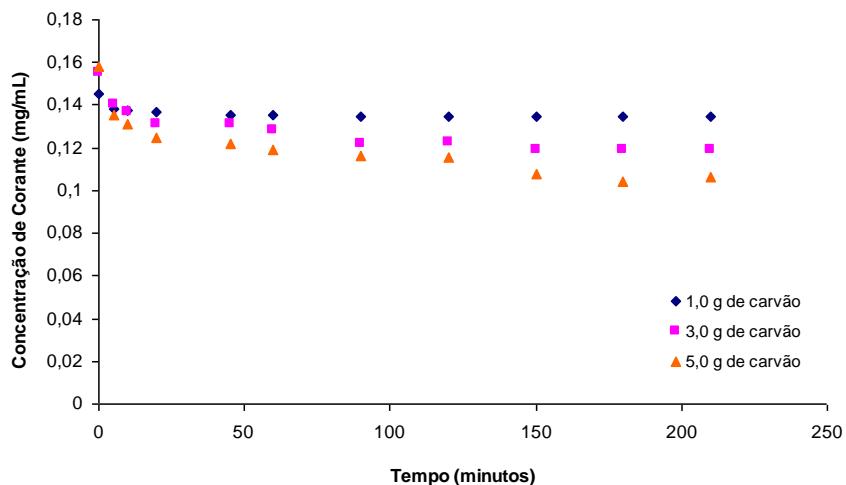


Figura 4 - Cinética de adsorção em batelada a concentração 0,15 mg de corante/mL de extrato de repolho roxo.

Nota-se, na Figura 2, 3 e 4, que as curvas de cinética seguem um comportamento similar e dividem o gráfico em duas regiões distintas. Na região I observa-se a queda brusca da concentração inicial do corante no sobrenadante nos primeiros instantes de contato, ou seja, há uma velocidade maior de adsorção. Na região II o equilíbrio é alcançando, num tempo de aproximadamente 150 minutos, para as três diferentes concentrações de corante estudadas.

Lopes et al. (2006) observaram que em pHs mais baixos (pH 3,0) acentuam consideravelmente a eficácia do processo de adsorção do corante de repolho roxo pela argila (Tonsil Terrana 580FF). Sendo, que após 1 minuto de processo, ocorreu uma redução de aproximadamente 40% da concentração inicial de corante presente em solução (1 mg/mL) e ao atingir o equilíbrio (30 minutos) um percentual superior a 80% de separação do corante. Este incremento no desempenho do processo adsorptivo é provavelmente devido ao aumento do nível de ionização do meio quando o pH diminui, o que pode favorecer a adsorção (GERMÁN-HEINS e FLURY, 2000; HARRIS et al., 2001). Porém, mesmo utilizando um pH igual a 3,0 para melhorar a adsorção, o carvão de pequi, não apresentou a mesma performance, obtendo valores de remoção inferiores a 40% de remoção do corante do extrato de repolho roxo.

Alguns aspectos podem ser considerados para a melhoria do rendimento de separação. Como o observado por Tramontin et al. (2011), que utilizando carvão ativado, obteve rendimentos de 95 a 96 %, tendo tratado o carvão por fluxo de CO₂ para eliminação de teores de oxigênio nos poros, enquanto o carvão não tratado teve um rendimento de 58%.

3.7 Determinação dos parâmetros dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich

As isotermas de adsorção serão modeladas segundo Freundlich ou Langmuir de acordo com o melhor ajuste dos pontos experimentais. Na Tabela 5 são apresentados os valores obtidos ajustando os dados experimentais em batelada da adsorção do corante in natura de repolho roxo utilizando como meio adsorvente carvão de Pequi (massa = 3 e 5g).

Tabela 5–Ajuste de parâmetros das isotermas para o processo de adsorção em batelada.

	Massa de Carvão = 3g Adsorção de repolho roxo	Massa de Carvão = 5g Adsorção de repolho roxo
PARAMETROS AJUSTADOS DA ISOTERMA DE FREUNDLICH		
k	6,7196	5,7559
n	0,8763	0,7190
Variança	0,0008399	0,01067
Correlação	0,9977	0,9696
PARAMETROS AJUSTADOS DA ISOTERMA DE LANGMUIR		
q ₀	57,6469	5,9383
b	0,1497	2,2093
Variança	0,0029458	0,0141
Correlação	0,9978	0,9687

Pelo exame da Tabela 5, verifica-se que, para as duas isotermas de adsorção experimentais, o melhor ajuste foi obtido com modelo de isoterma de Freundlich. Sendo que os coeficientes de correlação são praticamente idênticos, porém, os valores de variância para o ajuste dos valores experimentais ao modelo de Freundlich foram menores para as duas massas de carvão de pequi testadas.

Nas Figuras 5 a 8, apresentam-se os ajustes para os modelos de Freundlich e Langmuir para 3g de carvão de pequi e posteriormente, para 5 g de carvão de pequi, respectivamente.

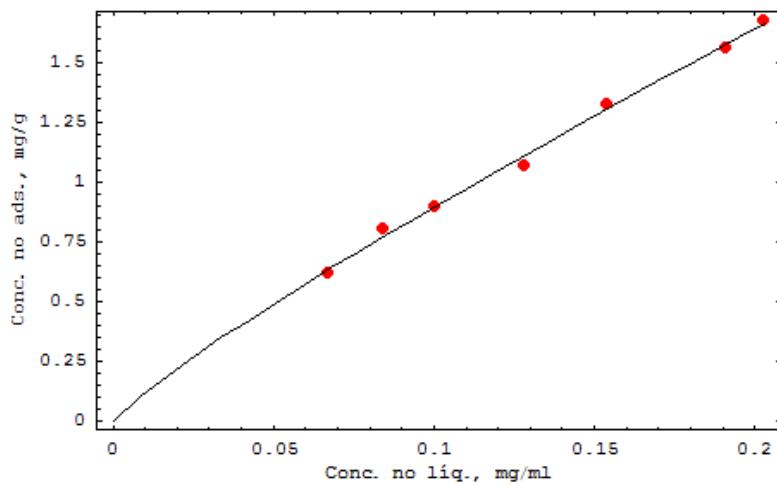


Figura 5 - Isoterma experimental e modelo de Freundlich para adsorção de corante de repolho roxo em 3 g de carvão de pequi.

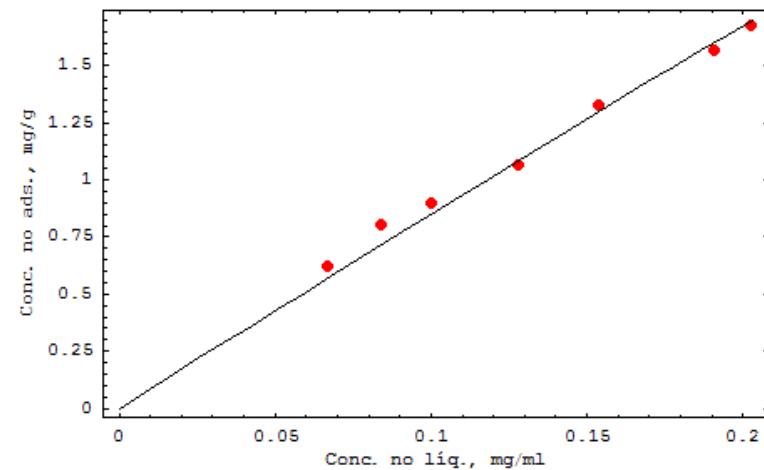


Figura 6 - Isoterma experimental e modelo de Langmuir para adsorção de corante de repolho roxo em 3 g de carvão de pequi.

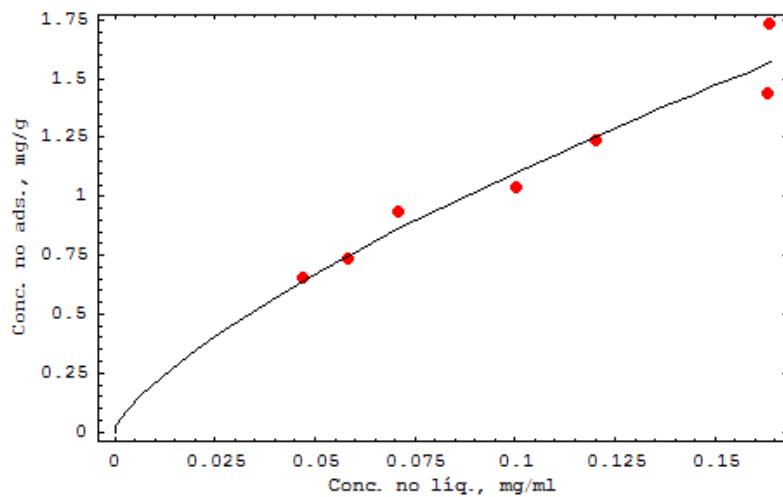


Figura 7 - Isoterma experimental e modelo de Freundlich para adsorção de corante de repolho roxo em 5 g de carvão de pequi.

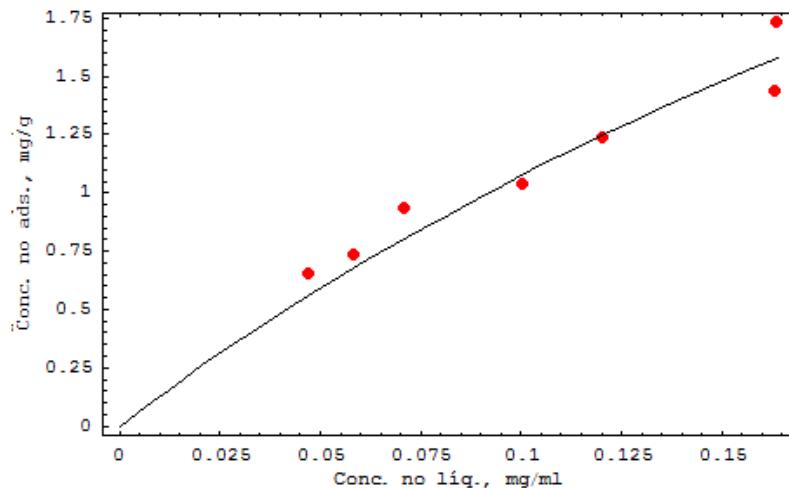


Figura 8 - Isoterma experimental e modelo de Langmuir para adsorção de corante de repolho roxo em 5 g de carvão de pequi.

Entre as Figuras 5 e 8 para os ajustes ao modelo de Freundlich, verifica-se que a declividade reduzida (valor de k) em relação à primeira, evidenciando o decréscimo do poder adsorptivo. Este comportamento atesta que com o aumento da massa de adsorvente no meio, para a mesma concentração de corante, este se distribui, reduzindo a concentração do corante no sólido, no ponto de equilíbrio. Os valores de n de Freundlich próximos de 1 (um), indicam a quase linearidade da isoterma para o corante comercial (TREYBAL, 1980).

4 Conclusões

Inicialmente, determinou-se umidade, lipídeos e cinzas, da casca de pequi e do repolho roxo in natura, obtendo-se valores relativamente próximos ao encontrado literatura, assim como as análises de °Brix e índice de refração para o extrato do repolho roxo.

Na análise do teor de açúcares redutores presentes no extrato do repolho roxo antes e após a adsorção com diferentes massas de carvão, este se mostrou relativamente eficiente, apresentando uma redução de 51,13% do teor de açúcar inicial.

A caracterização da casca de pequi in natura por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA) apresentou o pico exotérmico da amostra de aproximadamente 440°C e se estende até 600°C, momento este onde ocorre o consumo da matéria orgânica. A amostra apresentou um limite de perda mássica de 96,8268%, sendo possível observar um valor residual de 3,1732% de compostos inorgânicos.

O carvão mostrou-se eficiente na adsorção do equivalente ao corante comercial de repolho roxo apresentando as seguintes características no processo de adsorção:

- O tempo de equilíbrio foi de aproximadamente 150 minutos para as três diferentes concentrações de corante inicial testadas, demonstrando que as diferenças das concentrações iniciais utilizadas não afetaram este parâmetro, porém a massa de carvão sim.

- Para as duas isotermas de adsorção experimentais, o melhor ajuste foi obtido com modelo de isoterma de Freundlich. Sendo que os coeficientes de correlação são praticamente idênticos, porém, os valores de variância para o ajuste dos valores experimentais ao modelo de Freundlich foram menores para as duas massas de carvão de pequi testadas.

Conclui-se, pelo conjunto dos resultados obtidos, que o carvão da casca de pequi pode ser uma alternativa para a separação de corante de repolho roxo de outros componentes do extrato de repolho roxo, como os açúcares na obtenção de produtos para fins alimentícios.

Referências

- BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. Química do processamento de alimentos. 3. ed. São Paulo: Varela, 143 p. 2001.
- BRIDLE, P.; TIMBERLAKE, C. F. Anthocyanins as natural food colours – selected aspects. **Food Chemistry**, v.58, n.1-2, p. 103-109, 1997.
- COUTINHO, M. R. Obtenção de antocianinas presentes no repolho roxo (*Brassica oleracea*). 2002. 80f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2002.
- FERREIRA, F. R.; BIANCO, S.; DURIGAN, J.F.; BELINGIERI, P.A. Caracterização física e química de frutos maduros de pequi. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA, Campinas, Anais. Campinas: Sociedade Brasileira de Fruticultura, v. 2, p. 643-646, 1988.
- FOSSEN, T.; CABRITA, L.; ANDERSEN, O. M. Colour and stability of pure anthocyanins influenced by pH including the alkaline region. **Food Chemistry**, v. 63, n.4, p. 435-440, 1998.
- GERMÁN-HEINS, J.; FLURY, M. Sorption of Brilliant Blue FCF in soils as affected by pH and ionic strength. **Geoderma**, v. 97, p. 87-101, 2000.
- HARRIS, R. G.; WELLS, J. D.; JOHNSON, B. B. Selective adsorption of dyes and other organic molecules to kaolinite and oxide surfaces, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 180, p. 131-140, 2001.
- INCE, N. H.; APIKYAN, I. G. Combination of activated carbon adsorption with light-enhanced chemical oxidation via hydrogen peroxide. **Water Research**, v.34, n.17, p. 4169-4176, 2000.
- LOPES, T.J., Adsorção de antocianinas do repolho roxo em argilas. 2002. 121f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2002.
- LOPES, T.J.; QUADRI, M.G.N.; QUADRI, M.B. Estudo Experimental da Adsorção de Antocianinas Comerciais de Repolho Roxo em Argilas no Processo em Batelada **Brazilian Journal of Food Technology**, v.9, n.1, p. 49-56, 2006.
- LUTZ, INTITUTO ADOLFO. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. São Paulo: ANVISA, 2008.
- MORITA, T; ASSUMPÇÃO, R. M. V., Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização, preparação, purificação com indicadores de segurança e de descarte de produtos químicos, 2^a. edição. São Paulo: Editora Blucher, 2007.
- OLIVEIRA, M. E. B.; GUERRA, N. B.; BARROS, L. M.; ALVES, R. E. Aspectos agronômicos e de qualidade do pequi. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 32 p. Documentos, 113, 2008.
- OZELA, E. F. Caracterização de flavonóides e estabilidade de pigmentos de frutos de bortalha (*Basella rubra*, L.). 2004. 88 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2004.

PATIAS, S.G.O. Obtenção de carvão adsorvente oriundo da casca de pequi (*Caryocar brasiliense*) com aplicação no tratamento de efluente através do processo de adsorção. 2012. 89f. Monografia (Bacharelado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal do Mato Grosso, Barra do Garças, MT, 2012.

QUADRI, M.B., 2001. Comunicação pessoal. E-mail: m-quadri@enq.ufsc.br

RIBEIRO, E. P., SERAVALLI, E. A. G. Química de alimentos. 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2007.

SANTOS, F. A.; SALLES, J. R. J.; CHAGAS FILHO, E.; RABELO, R. N. Análise qualitativa das polpas congeladas de frutas produzidas pela SUFRUTS, MA. Revista Higiene Alimentar, São Paulo, v. 18, n. 119, p.14-22, 2004.

SANTOS, G. R. ; Dias, S.S.; CONSTANT, P.B.L.; SANTOS, J.A.B., Caracterização físico-química do repolho roxo (*Brassica oleracea*). Anais do Simpósio Internacional de Inovação Tecnológica-SIMTEC, v. 1, n. 1, p. 763-765. 2013.

SONDHEIMER, E.; KERTESZ, Z. I. The Anthocyanin of Strawberries, Journal of the American Chemical Society, v. 70, n. 3476, 1948.

TRAMONTIN, D. P.; PETERSON, M.; PIZZOLO, J. P.; PIZZOLO J. P.. Adsorção do corante básico (azul de metileno) por carvão ativado preparado a partir de finos de carvão. III Congresso Brasileiro De Carvão Mineral. Gramado, RS. 2011.

TREYBAL, R. E. Mass Transfer Operations. McGraw-Hill Book Company, New York, 1980.

VERA, R.; NAVES, R. V.; NASCIMENTO, J. L.; CHAVES, L. J.; LEANDRO, W. M.; SOUZA, E. R. B., Caracterização física de frutos do pequizeiro (*Caryocar brasiliense Camb.*) no estado de Goiás. Pesquisa Agropecuária Tropical, Goiânia, v. 35, n.2, p.71-79, 2005.