

TONI JEFFERSON LOPES

ADSORÇÃO DE ANTOCIANINAS DO REPOLHO
ROXO EM ARGILAS

Dissertação apresentada como requisito
parcial à obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química.

Curso de Pós-graduação em Engenharia
Química.

Departamento de Engenharia Química.

Universidade Federal de Santa Catarina.

Orientador: Prof. Dr. Marinho Bastos
Quadri.

Co-orientador: Prof^a. Dr.^a Regina de Fátima
Peralta Muniz Moreira.


FLORIANÓPOLIS
2002

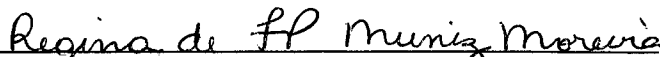
Adsorção de Antocianinas do Repolho Roxo em Argilas


Por

Toni Jefferson Lopes

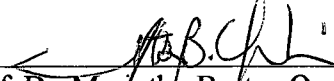
Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de concentração **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

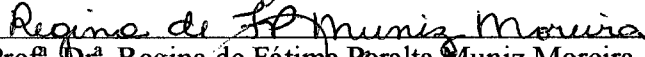

Prof. Dr. Marinho Bastos Quadri
Orientador

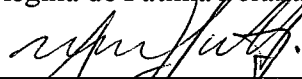

Prof.ª Dr.ª Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira
Co-orientadora


Prof.ª Dr.ª Selene M. A. Guelli Ulson de Souza
Coordenadora do CPGENQ

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Marinho Bastos Quadri


Prof.ª Dr.ª Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira


Prof. Dr. Antonio Augusto Ulson de Souza


Prof.ª Dr.ª Mara Gabriela Novy Quadri


Prof. Dr. Carlos Prentice-Hernandez

Florianópolis, 26 de Fevereiro de 2002

No meio da dificuldade, está a oportunidade.

-Albert Einstein-

Dedicatória

A todas as pessoas que passaram ou se encontram em minha vida, que contribuíram de alguma forma para a realização deste sonho, eu dedico este trabalho. Dedico em especial a minha família que mesmo distante fisicamente, neste período de minha vida, nunca deixaram em nenhum momento de me apoiar e ajudar, em tudo que busco para mim. Aos meus pais: Donald e Geanete; aos meus irmãos: Ciei e Cristiane.

AGRADECIMENTOS

A Deus, porque sem ele nada seria possível realizar na vida.

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina e seus professores, pela oportunidade de realização deste trabalho no curso de pós-graduação.

Ao Professor Marinho Bastos Quadri, pela orientação de forma dedicada durante todo o mestrado, bem como os ensinamentos transmitidos.

A Professora Regina F.P.M. Moreira, pela co-orientação, e pelos conhecimentos transmitidos durante este período.

A Professora Mara G. Novy Quadri, pelos conhecimentos transmitidos durante o transcorrer deste período.

Aos Professores Antônio Augusto Ulson de Souza e Carlos Prentice-Hernández, pelas correções e contribuições atribuídas a este trabalho.

A Adriane por estar ao meu lado, neste período de minha vida a qual, tive que enfrentar muitos desafios e problemas. Apoiou-me, me ajudou e principalmente me mostrou um novo lado da vida.

Aos colegas de mestrado de engenharia química pela amizade e companheirismo.

Ao grupo de Estrutura e Atividades do departamento de Química - UFSC, pela realização das análises cromatográficas contidas neste trabalho.

Ao Técnico Administrativo Edvilson Silva, pela atenção e colaboração durante todo o período do mestrado.

Ao Centro de Tecnologia em Cerâmica de Criciúma-SC, pelas análises química e granulométrica realizadas.

A CHR HANSEN Ind. e Com. Ltda. pelo fornecimento do corante de repolho roxo para pesquisa, em especial a Isabel Delgado, que sempre auxiliou no envio das amostras de corante para o estudo.

A SÜD CHEMIE DO BRASIL Ltda. pelo fornecimento das argilas que foram utilizadas neste estudo, em especial a Elza Kimie Aoki, do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento e Garantia da Qualidade.

A UltraChem Ind e Com de Produtos Químicos Ltda pelo fornecimento da Amberlite® XAD-7 HP.

A CAPES pelo suporte financeiro para realização deste estudo.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xii
SIMBOLOGIA	xiv
RESUMO	xvi
ABSTRACT	xviii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 ANTOCIANINAS	5
2.1.1 Absorção Molecular das Antocianinas	7
2.1.2 Fatores que Interferem na estabilidade das Antocianinas	9
2.1.2.1 pH.....	10
2.1.2.2 Influência de Copigmentação.....	10
2.1.2.3 Luz.....	11
2.1.2.4 Temperatura.....	11
2.1.2.5 Efeito de Metais.....	12
2.1.2.6 Oxigênio.....	13
2.2 ARGILA ESMECTÍCA	13
2.2.1 Interação entre Corante e Argila	15
2.2.2 Inchamento da Argila	17
2.3 ADSORÇÃO	18
3. MATERIAL E MÉTODOS	22
3.1 - CARACTERIZAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS UTILIZADAS	22
3.1.1 – MEIOS ADSORVENTES.....	22
3.1.1.1 - Areia de duna.....	22
3.1.1.2 - Argilas.....	23
3.1.1.3 Meio composto por areia de duna e argila.....	26
3.1.1.4 – Amberlite.....	26
3.1.2- Corantes.....	27
3.2 ENSAIOS EM BATELADA	29
3.2.1 Determinação da Entalpia Aparente da Adsorção de Corante Comercial de Repolho Roxo por Argila.....	29
3.2.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	30
3.3 ENSAIOS EM COLUNA	33
3.4 ANÁLISES QUANTITATIVAS	38
3.4.1 Medidas da Concentração do Corante de Repolho Roxo.....	39

3.4.2 Açúcar Invertido (DNS).....	40
3.5 ANÁLISE QUALITATIVA	41
3.5.1 Análise de Antocianinas Durante o Processo de Adsorção em Argilas em Cromatografia de Camada Delgada.	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	45
4.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	55
4.3 DETERMINAÇÃO DA ENTALPIA APARENTE DA ADSORÇÃO DE CORANTE COMERCIAL DE REPOLHO ROXO POR ARGILA EM BATELADA.....	56
4.4 ESTUDO DA ADSORÇÃO EM BATELADA DE AÇÚCARES DO EXTRATO “in natura” DE SUCO DE REPOLHO ROXO EM ARGILA.	57
4.5 ENSAIOS COM AS COLUNAS DE ADSORVENTE.....	58
4.5.1 Curvas de Ruptura e Eluição para Colunas de Areia de Duna.....	59
4.5.2 Estudo de soluções usadas durante a dessorção.....	61
4.5.3 Curvas de ruptura e eluição para o corante comercial de repolho roxo em colunas com 2,5% de argila e 97,5% de areia.	62
4.5.6 Variação da Vazão com o Transcorrer dos Experimentos em Coluna.	67
4.5.7 Estudo da adsorção de corante comercial de repolho roxo, realizado em dois ciclos, sem a substituição do recheio da coluna.....	70
4.5.8 Estudo comparativo entre coluna contendo Amberlite e coluna de argila Tonsil Terrana 580 FF.	74
4.5.9 Adsorção em argila do Extrato de Repolho Roxo “in natura”.....	75
4.5.9.1 Estudo da Adsorção de Açúcares pela Argila Tonsil Terrana 580 FF.	76
4.5.9.2 Curvas de Ruptura e Eluição do corante “in natura” de repolho roxo.....	77
4.6 CARACTERIZAÇÃO DE ALTERAÇÕES DO CORANTE DE REPOLHO ROXO DURANTE A ADSORÇÃO E DESSORÇÃO.....	79
5. MODELAGEM DOS DADOS EXPERIMENTAIS EM BATELADA E EM COLUNAS	84
5.1 MODELAGEM DOS DADOS EXPERIMENTAIS EM BATELADA.....	84
5.2 SIMULAÇÃO DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS EM COLUNA.....	93
5.2.1 O Modelo para a Coluna com Termo de Fixação Irreversível	94
5.2.2 O Programa Simulador	98
6. CONCLUSÃO.....	111
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Transformação estrutural das antocianinas em função do pH.....	7
Figura 2.2: Representação diagramática de um cristal de argila silicatada.....	14
Figura 2.3: Estrutura em camadas das Esmectitas.....	15
Figura 2.4: Estrutura de alguns corantes catiônicos.....	16
Figura 3.1: Distribuição do tamanho das partículas da argila Tonsil Terrana 580 FF.....	25
Figura 3.2 : Estrutura Química da Amberlite SAD7HP adsorvente polimérico.	27
Figura 3.3: Repolho Roxo " <i>in natura</i> ".....	28
Figura 3.4: Esquema do dispositivo experimental dos ensaios em coluna.....	33
Figura 3.5: Coluna de Adsorção.....	35
Figura 3.6: Representação gráfica do calculo da massa adsorvida de corante de repolho roxo.....	38
Figura 3.7: Espectro de varredura para o corante comercial de repolho roxo..	39
Figura 3.8: Curva padrão de corante comercial.....	40
Figura 3.9: Curva padrão de glicose.....	41
Figura 4.1: Curvas de nível para os fatores pH e Concentração inicial de corante comercial em solução.....	50
Figura 4.2: Gráfico de Pareto.....	52
Figura 4.3: Gráfico dos Valores preditos e Valores observados.....	52
Figura 4.4: Curvas de nível para os fatores pH e Concentração inicial de corante comercial em solução (2ª otimização).....	53
Figura 4.5: Gráfico da Cinética de Adsorção em Batelada.....	55
Figura 4.6: Isotermas de Adsorção de Corante Comercial de repolho roxo em argila.....	56
Figura 4.7: Adsorção de açúcares pela Argila Tonsil Terrana 580 FF do extrato de suco de Repolho Roxo, com concentração inicial de corante de 2,22 mg mL ⁻¹	57

Figura 4.8: Curvas Experimentais de ruptura e eluição em coluna composta por areia de duna.....	60
Figura 4.9 : Curvas Experimentais de ruptura e eluição para diferentes soluções utilizadas na dessorção do corante de repolho roxo, com concentração inicial de 5 mg mL ⁻¹	62
Figura 4.10 : Curvas Experimentais ruptura e eluição do corante comercial de repolho roxo em diversas concentrações para colunas de argila e areia	63
Figura 4.11: Variação do Percentual de Restituição do corante retido em coluna contendo argila com o tempo decorrido para realização do experimento.....	66
Figura 4.12a : Variação da vazão com o tempo na coluna de argila e areia com solução de alimentação de 1 mg mL ⁻¹ de corante comercial de repolho roxo...67	67
Figura 4.12b: Variação da vazão com o tempo na coluna de argila e areia com solução de alimentação de 3 mg mL ⁻¹ de corante comercial de repolho roxo...67	67
Figura 4.12c: Variação da vazão com o tempo na coluna de argila e areia com solução de alimentação de 5 mg mL ⁻¹ de corante comercial de repolho roxo...68	68
Figura 4.12d: Variação da vazão com o tempo na coluna de argila e areia com solução de alimentação de 7 mg mL ⁻¹ de corante comercial de repolho roxo...68	68
Figura 4.12e: Variação da vazão com o tempo na coluna de argila e areia com solução de alimentação de 10 mg mL ⁻¹ de corante comercial de repolho roxo.69	69
Figura 4.12f: Variação da vazão com o tempo na coluna de Amberlite e areia com solução de alimentação de 10 mg mL ⁻¹ de corante comercial de repolho roxo.....	69
Figura 4.13 : Comparativo entre Curva Experimental de ruptura e eluição em processos de dois ciclos, com ou sem lavagem empregando solução tampão entre o primeiro e segundo ciclo de operação.....	71
Figura 4.14: Variação da Vazão com o tempo na coluna de adsorção, sem lavagem com solução tampão entre o primeiro e segundo ciclo de operação.....	73
Figura 4.15: Variação da Vazão com o tempo na coluna de adsorção, com lavagem empregando solução tampão entre o primeiro e segundo ciclo de operação.....	73

Figura 4.16: Curvas Comparativas Experimentais de ruptura e eluição do corante comercial de repolho roxo em colunas com diferentes meios adsorventes.....	74
Figura 4.17: Evolução da adsorção de açúcares que compõem o extrato de repolho roxo em coluna de argila e areia (C= concentração de corante no líquido, C*= concentração de açúcares).....	76
Figura 4.18: Curva de ruptura e eluição para Adsorção em coluna com 2,5% de argila de corante de repolho roxo " <i>in natura</i> ".....	77
Figura 4.19a: Variação da vazão com o tempo na coluna de argila e areia com solução de alimentação de 0,978 mg mL ⁻¹ de corante de repolho roxo " <i>in natura</i> ".....	78
Figura 4.19b: Variação da vazão com o tempo na coluna de argila e areia com solução de alimentação de 0,884 mg mL ⁻¹ de corante de repolho roxo " <i>in natura</i> ".....	79
Figura 4.20: Cromatograma de amostras durante o processo na coluna.....	80
Figura 4.21: Espectros na Faixa do UV-Visível para o corante comercial de repolho.....	82
Figura 4.22: Espectros na Faixa do UV-Visível para o corante " <i>in natura</i> " de repolho roxo.....	82
Figura 5.1: Isoterma Experimental e modelo. Adsorção de corante comercial de repolho roxo em argila com uso de solução Tampão.....	90
Figura 5.2: Cinética Experimental e modelo. Adsorção de corante comercial de repolho roxo em argila com uso de solução Tampão.....	90
Figura 5.3: Isoterma Experimental e modelo. Adsorção de corante comercial de repolho roxo em argila sem alterar o pH do meio.....	91
Figura 5.4: Cinética Experimental e modelo. Adsorção de corante comercial de repolho roxo em argila sem alterar o pH do meio.....	91
Figura 5.5: Isoterma Experimental e modelo. Adsorção de corante " <i>in natura</i> " de repolho roxo em argila com uso de solução Tampão.....	92
Figura 5.6: Ambiente do programa para entrada de valores.....	99
Figura 5.7: Ambiente do Programa que apresenta diferentes aspectos da simulação.....	100

Figura 5.8: Resultados de coluna (2,5% de argila+ areia) para massa de corante comercial total fixada, apenas adsorvida e a isoterma de Freundlich empregada no modelo.....	101
Figura 5.9: Simulação da curva de saída do corante comercial de repolho roxo com concentração de alimentação de 1mg mL^{-1} em coluna de recheio contendo argila.....	104
Figura 5.10: Simulação da curva de saída do corante comercial de repolho roxo com concentração de alimentação de 3 mg mL^{-1} em coluna de recheio contendo argila.....	104
Figura 5.11: Simulação da curva de saída do corante comercial de repolho roxo com concentração de alimentação de 5 mg mL^{-1} em coluna de recheio contendo argila.....	105
Figura 5.12: Simulação da curva de saída do corante comercial de repolho roxo com concentração de alimentação de 7 mg mL^{-1} em coluna de recheio contendo argila.....	105
Figura 5.13: Simulação da curva de saída do corante comercial de repolho roxo com concentração de alimentação de 10 mg mL^{-1} em coluna de recheio contendo argila.....	106
Figura 5.14: Simulação da curva de saída do corante comercial de repolho roxo com concentração de alimentação de 10 mg mL^{-1} em coluna de recheio contendo Amberlite.....	106
Figura 5.15: Curva experimental determinada inicialmente para estudo de cromatografia e duas simulações.....	108
Figura 5.16: Curva experimental determinada inicialmente para estudo da adsorção de açúcares (DNS) e duas simulações.....	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Estruturas, nomes e fontes na natureza das principais antocianinas.....	6
Tabela 2.2 - Absorbâncias máximas de algumas antocianinas e antocianidinas.....	9
Tabela 3.1 - Composição química média da Argila Tonsil Terrana 580 FF.....	24
Tabela 3.2 - Propriedades Físicas da argila Tonsil Terrana 580 FF.....	24
Tabela 3.3 – Classes de diâmetros dos agregados da argila Tonsil Terrana 580 FF.....	25
Tabela 3.4 - Propriedades físicas da Amberlite XAD7HP.....	27
Tabela 3.5 - Caracterização do extrato do repolho roxo.....	28
Tabela 3.6- Fatores e níveis estudados durante a triagem no Planejamento Experimental.....	31
Tabela 4.1- Matriz do Planejamento fatorial parcial 2_{III}^{7-4} , com suas respectivas respostas.....	46
Tabela 4.2- Matriz espelho do Planejamento fatorial parcial 2_{III}^{7-4} , com suas respectivas respostas.....	47
Tabela 4.3 - Valores dos efeitos da Triagem e no espelho dos Fatores em Estudo.....	47
Tabela 4.4 - Efeitos principais e secundários associados.....	48
Tabela 4.5- Redefinindo intervalos para o fator concentração inicial de corante comercial.....	51
Tabela 4.6- Cálculo dos efeitos e respectivos índices estatísticos.....	51
Tabela 4.7– Análise de variância para o rendimento da adsorção do corante pela argila.....	54
Tabela 4.8- Valores utilizados para o cálculo da entalpia segundo Equação 3.1.....	56
Tabela 4.9- Massa adsorvida em colunas de areia de duna e em colunas com 97,5% de areia e 2,5% de argila Tonsil Terrana 580 FF.....	60

Tabela 4.10 - <i>Performance</i> da coluna com 2,5% de argila em diferentes concentrações iniciais de corante comercial de Repolho Roxo	65
Tabela 4.11 - <i>Performance</i> da coluna de argila e areia com alimentação de corante comercial de repolho roxo de 5 mg mL ⁻¹ em dois ciclos.....	72
Tabela 5.1 - Condições experimentais e parâmetros do modelo para o processo de adsorção em batelada.....	88
Tabela 5.2 - Condições experimentais e parâmetros do modelo para a simulação do corante de repolho roxo comercial e " <i>in natura</i> " em diferentes aspectos.....	102

SIMBOLOGIA

b	comprimento do caminho ótico através da amostra.....(cm)
Bi	número de Biot.
C	concentração corante amostra..... (g cm ⁻³)
C ₀	concentração do soluto referente à alimentação.....(g cm ⁻³)
C _{lim}	concentração limite máxima fixação irreversível por unidade de volume de meio poroso..... (g cm ³)
C _{ini}	concentração inicial de soluto na fase líquida
C _{im}	concentração de soluto na fase imóvel.....(g cm ³)
C _{int}	concentração do soluto dentro da fase líquida.....(g cm ⁻³)
C _m	concentração de soluto na fase móvel.....(g cm ³)
D _p	diâmetro de partícula.....(μm)
Def	coeficiente de difusão efetiva.....(cm ² s)
D _m	coeficiente de dispersão hidrodinâmica da fase móvel(cm ² h ⁻¹)
f	fração de sítios de adsorção sobre a fase sólida em contato com a fração de líquido móvel
k	constante de adsorção da isoterma de Freundlich.....(L kg ⁻¹)
k _L	coeficiente convectivo de transferência de massa.....(L kg ⁻¹)
k _{conv}	coeficiente convectivo de transferência de massa.....(cm s ⁻¹)
L	comprimento da coluna.....(cm)
n	expoente da isoterma de Freundlich
p	número de amostras
Pe	número de Peclet
q	velocidade de Darcy.....(m s ⁻¹)
q _i	concentração de corante na fase sólida.....(g soluto [g sólido] ⁻¹)
R	raio das partículas.....(cm)
S	concentração do soluto dentro da fase sólida.....(g soluto [g sólido] ⁻¹)
S _{eq}	concentração no equilíbrio sobre o sólido.....(g soluto [g sólido] ⁻¹)
Sim	concentração mássica de soluto adsorvido em contato com líquido imóvel.....(g soluto [g de sólido] ⁻¹)
Sm	concentração mássica de soluto adsorvido em contato com líquido móvel(g soluto [g de sólido] ⁻¹)
t	tempo.....(min)
T	transmitância
T	temperatura.....(K)
I ₀	intensidade de energia radiante que incide na amostra
I	intensidade de energia radiante que emerge da amostra.
v	velocidade média intersticial de poro da fração móvel.....(cm min ⁻¹)
V	volume escoado.....(cm ³)
V ₀	volume de água contido no interior da coluna.....(cm ³)
V _T	volume total da coluna.....(cm ³)
z	coordenada espacial.....(m)
r	coordenada radial.....(m)
ε	porosidade do meio
ε _p	porosidade da partícula.

ρ	massa específica do fluido.....	(kg m ⁻³)
θ	teor volumétrico em água	
θ_m	teor volumétrico total de líquido da fase móvel	
ϕ	fração volumétrica de água móvel	
λ	comprimento de onda.....	(nm)
ΔH	entalpia de adsorção.....	(kJ.mol ⁻¹)

RESUMO

O processamento ou armazenamento de alimentos, em muitos casos, produz modificações de coloração que deve ser restituída ou recondicionada mediante a adição de corantes apropriados. Usualmente se utilizam corantes de origem sintética, porém nos últimos anos, devido à descoberta de efeitos nocivos à saúde humana de alguns destes aditivos, está se procurando substituí-los por corantes de origem natural.

O presente trabalho tem como objetivo estudar a extração e purificação de antocianinas do suco de repolho roxo por meio da adsorção em argilas. Através de ensaios em batelada e em colunas de recheio, foi realizado o estudo da adsorção do corante (antocianina) comercial e "*in natura*" provenientes do repolho roxo em argilas (Fulmont protocolo 460-64 e Tonsil Terrana 580 FF), em Amberlite XAD7HP, para fins de comparação. A areia foi utilizada como suporte nas colunas. Com a técnica de planejamento experimental, foram analisados sete fatores de operação (pH, concentração de corante, força iônica, temperatura, tempo de agitação, tipo de argila e massa de adsorvente), para melhor se dominar o processo adsorativo. Verificou-se que os fatores concentração de corante e pH foram os mais significativos. A partir de estudos comparativos, conclui-se que a argila Tonsil Terrana 50 FF apresentou uma restituição do corante cerca de 21% superior à Amberlite, o que credencia esta argila como um adsorvente promissor para o corante de repolho roxo. O estudo da cinética de adsorção e transporte do corante nesta argila revelou seu grande poder adsorativo. Concluiu-se também que a etapa de dessorção se dá com maior rendimento quando realizada com solução composta por etanol, água e ácido cítrico, na proporção (70:30:5) v/v/p.⁴

Análises cromatográficas em camada delgada e espectrofotométricas de varredura na faixa UV-Visível durante o processo de separação atestaram a boa estabilidade do corante em interação com a argila. Verificou-se também que a utilização de solução tampão McIlvaine nos ensaios em batelada, em

substituição ao HCl, exerce um efeito protetor sobre as antocianinas do corante, limitando a ocorrência de hidrólise.

Análises de teor de açúcares (DNS), comprovaram que tanto nos ensaios em batelada como em colunas, a argila retém 20% em média do total de açúcares presentes no suco natural.

Na última parte do trabalho, foram estudados os aspectos relacionados à modelagem e à simulação dos dados obtidos experimentalmente, para os processos em batelada e em colunas. Embora aptos a colocar em evidência aspectos relacionados ao transporte e fixação do corante em diferentes meios adsorventes, os modelos apresentam consideráveis limitações ao se tentar descrever ensaios com suco natural (batelada e colunas) e de longa duração (colunas). Isto, em parte, devido à interferência de açúcares e outras substâncias no suco natural, e porque fenômenos como a colmatação da coluna e a presença de possíveis reações de complexação e precipitação envolvendo a argila e o corante não são abordados na modelagem.

ABSTRACT

In many cases, Food processing and storage produces, color modifications that are restored with additives. Synthetic colorants are generally used for this purpose. Recent researches have shown that some of these pigments are harmful to human health; so, many papers report different natural alternatives to substitute them.

The present work aims to study extraction and purification of anthocyanins present in purple cabbage using clays as adsorbent. Batch and columns experiments were carried out to promote adsorption between the colorant (commercial CHR. HANSEN and from "in nature" purple cabbage juice) and clays (Fulmont protocol 460-64 and Tonsil Terrana 580 FF). One type of resin (Amberlite XAD7HP) was used for comparison, and sand was used as a column support.

Experimental design technique support the analysis of seven operation factors: pH, colorant concentration, ionic force, temperature, shaking time, type of clay and mass of adsorbent. It was verified that colorant concentration and pH was the most statistic significant factors.

Comparative studies showed that the clay Tonsil Terrana 580 FF has the highest restitution of the colorant (21% superior to Amberlite) and it is a promissory adsorbent to be used in the process. The study of the adsorption kinetic and colorant transport, this clay revealed its high adsorption power. It was also observed that desorption step has a superior efficiency using ethanol 70% acidic at 5% of citric acid.

Thin layer chromatographic analysis and UV-visible Spectrofotometric measurements during separation process attests a good stability of the colorant that had contact with clay. Also, the MacIlvaine buffer solution used to diminish pH, in substitution of HCl, exerts a protector effect on the anthocyanins, limiting the hydrolysis occurrence.

Analysis of sugar content (DNS), shoed that clays, retain about 20% of total sugars present in the natural juice.

The last part of this work is composed by modeling and simulation of the experimental results in batch and in columns. The model is good to put in evidence aspects related to transport and fixation of the colorant in different adsorbents, but have considerable limitations to describe experiments with the natural juice (batch and columns) and those that need long time different substances present in natural juice. Others occurrences like colmatation phenomenon of the column and possible reactions of complexation and precipitation evolving clay and colorant are not considered in the model.

1. INTRODUÇÃO

O processamento ou armazenamento de alimentos, em muitos casos produz modificações de coloração a qual deve ser restituída ou recondicionada mediante a adição de corantes apropriados. Usualmente na indústria de alimentos se utilizam corantes de origem sintética. Porém a proibição do vermelho amaranço e de alguns corantes azuis, assim como uma restrição progressiva a que estão sujeitos muitos corantes sintéticos pelas legislações da FAO/OMS, FDA e Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde do Brasil, contribuiu para estimular a pesquisa de corantes naturais, não tóxicos.

Outro aspecto evidenciado nos últimos anos é um crescente interesse por corantes naturais em substituição aos sintéticos, devido às suas propriedades e, especialmente aos seus efeitos sobre sistemas biológicos. Um exemplo é o “paradoxo francês”. A Organização Mundial de Saúde (OMS) constatou que, em certas regiões da França, onde havia maior consumo de vinhos, embora os indivíduos continuassem a ingerir altas quantidades de alimentos ricos em gorduras saturadas de origem animal, a população apresentava baixos índices de doenças cardiovasculares quando comparados com indivíduos de outras nações européias. Verificou-se que a única diferença entre as dietas destes povos era o hábito que possuíam de ingerir regularmente vinho tinto. Foi comprovado que flavonóides (antocianinas), presentes no vinho são os responsáveis pela atividade antioxidante da bebida (RENAUD e DE LORGERIL, 1992). Estas propriedades foram também

evidenciadas no estudo realizado por NODA et al (2000), onde se verificou o efeito inibitório da oxidação de lipídeos pelas antocianinas.

Devido à importância crescente dos corantes naturais para a alimentação, se faz necessário à realização de estudos a respeito da sua extração, separação e purificação.

Portanto, o presente trabalho teve como objetivo principal, estudar a possibilidade purificação de um determinado grupo de corantes de origem natural (antocianinas), através de um processo adsorativo. Para isto, utilizou-se argila como meio adsorvente. As argilas apresentam baixo custo em relação a adsorventes do tipo resinas tais como Amberlite® XAD-7 HP, cujo custo é R\$ 96,50/100 gramas. Como fonte potencial de corante foi escolhido o repolho roxo que apresenta uma alta concentração de antocianinas: em média 1,75 mg g⁻¹ de repolho roxo (LANCASTER et al, 1997).

O repolho é uma hortaliça que tem uma importância econômica relevante no estado de Santa Catarina, por apresentar a melhor distribuição de produção, sendo cultivada em todas as regiões do estado. Apresentou uma safra de 212.952 toneladas (38 ton/ha) no ano de 1991, num total de 5.604 ha de área cultivada no estado, envolvendo 3.350 produtores, o que torna o repolho a segunda das hortaliças em volume produzido em SC, perdendo apenas para a cebola com 273.588 toneladas (ICEPA, 2001). Em função desta produção, no ano de 2001, até o mês de outubro, no Ceasa do Paraná foram comercializados 92.550 Kg de repolho roxo provenientes do estado de Santa Catarina (DITEC/Ceasa-PR, 2001).

Durante o desenvolvimento do processo de obtenção de antocianinas a partir de repolho roxo e purificação parcial por adsorção em argilas, procurou-se, no presente trabalho, também discernir aspectos dos mecanismos presentes na transferência e na fixação do corante na argila.

No capítulo II deste trabalho, é apresentada uma revisão da literatura e de tópicos de interesse que envolve as características das antocianinas, bem como fatores que influenciam em sua estabilidade. Também são enfocadas características das argilas e aspectos relacionados ao processo adsorptivo no qual tomam parte. Por fim, tece-se comentários sobre o fenômeno da adsorção e fundamentos relacionados.

No capítulo III, apresenta-se uma descrição detalhada das substâncias empregadas, metodologias experimentais utilizadas e análises quantitativa e qualitativa para a avaliação do processo utilizado.

No capítulo IV, apresentam-se os resultados referentes aos ensaios experimentais em batelada e em colunas de recheio. Para o estudo da adsorção usou-se corante de repolho roxo comercial e do suco "*in natura*", e argilas, puras e misturadas em meios adsorventes com areia de duna como adsorventes. Uma análise dos resultados é efetuada, bem como apontamento de observações pertinentes relatadas durante o estudo.

No capítulo V, faz-se um estudo de modelagem dos dados experimentais obtidos em batelada e em coluna de recheio através de modelos para a transferência de solutos através de partículas de adsorvente e de meios porosos.

O capítulo VI, apresenta as conclusões finais e sugestões para a continuidade do estudo realizado.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ANTOCIANINAS

Os flavonóides englobam um grupo de numerosos pigmentos fenólicos e são os principais responsáveis por inúmeras tonalidades de cores encontradas em flores, frutas e folhas (BOBBIO e BOBBIO, 1995). Como subgrupo, dentro dos flavonóides se encontram as antocianinas (PETERSON e DWYER, 2000), que são pigmentos solúveis em água, responsáveis pela coloração azul, vermelha, violeta e púrpura. (STRINGHETA, 1991)

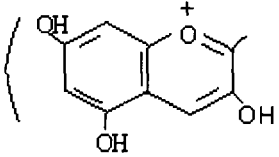
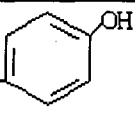
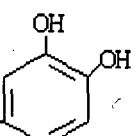
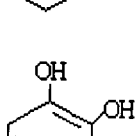
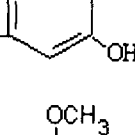
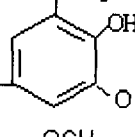
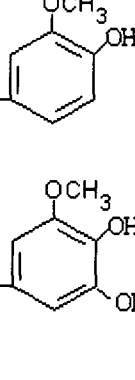
As antocianinas são pigmentos glicosídicos, derivados do núcleo 2-fenilbenzopirilium ou flavilium (JACKMAN e SMITH, 1992). Na natureza, as antocianinas ocorrem na forma heteroglicosídica, contendo uma ou mais moléculas de açúcar e da aglicona (antocianidina). Os açúcares encontrados com maior frequência ligados as antocianidinas são: glicose, raminose, xilose, galactose, arabinose e frutose (¹FRANCIS, 1989 apud KUSKOSKI, 2000), que podem estar presentes como monoglicosídeos, diglicosídeos e triglicosídeos substituídos diretamente na aglicona.

Os açúcares conferem estabilidade e solubilidade a aglicona (KUKOSKI, 2000). Na Tabela 2.1, são mostradas as estruturas químicas das antocianinas e algumas fontes naturais das mesmas. Nas plantas que fazem parte da alimentação, as antocianinas se encontram difundidas, no mínimo em 27

¹ FRANCIS, F.J. Food colorants: Anthocyanins. Critical reviews in food science and nutrition, v.28, 1989 p.273-314

famílias, 73 gêneros e numa grande variedade de espécies (BRIDLE e TIMBERLAKE, 1997).

Tabela 2.1: Estruturas, nomes e fontes na natureza das principais antocianinas.

Estrutura do cátion flavilium	Estrutura do Anel B	Nome	Encontrado em
		Pelargonidina	Morango, amora vermelha, bananeira.
		Cianidina	Jabuticaba, figo, cereja, uva, cacau, ameixa, jambolão, amora, repolho roxo.
		Delfinidina	Berinjela, romã e maracujá.
		Malvidina	Uva, feijão.
		Peonidina	Uva, cereja.
		Petunidina	Frutas Diversas, petúnias.

Fonte: BOBBIO e BOBBIO (1995)

JACKMAN e SMITH (1992); e HRAZDINA et al (1977), em suas pesquisas conseguiram identificar no repolho roxo (*Brassica oleraceae*) as seguintes antocianinas: cianidina-3-soforosideo-5-glicosideo acilado com malonil, p-cumaroil, di-p-cummaroil, feruloil, diferuloil, sinapoil e ésteres de disinapoil.

A cor das antocianinas é dependente de sua estrutura, do número e da posição dos grupos hidroxila e metoxilas que a compõem. Em uma solução aquosa ácida, podem existir quatro formas estruturais de antocianinas em equilíbrio entre si, que são a Base Quinoidal, Cátion *Flavilium*, Chalcona e Pseudobase como é mostrado na Figura 2.1 (JACKMAN e SMITH, 1992; COOPER-DRIVER, 2001).

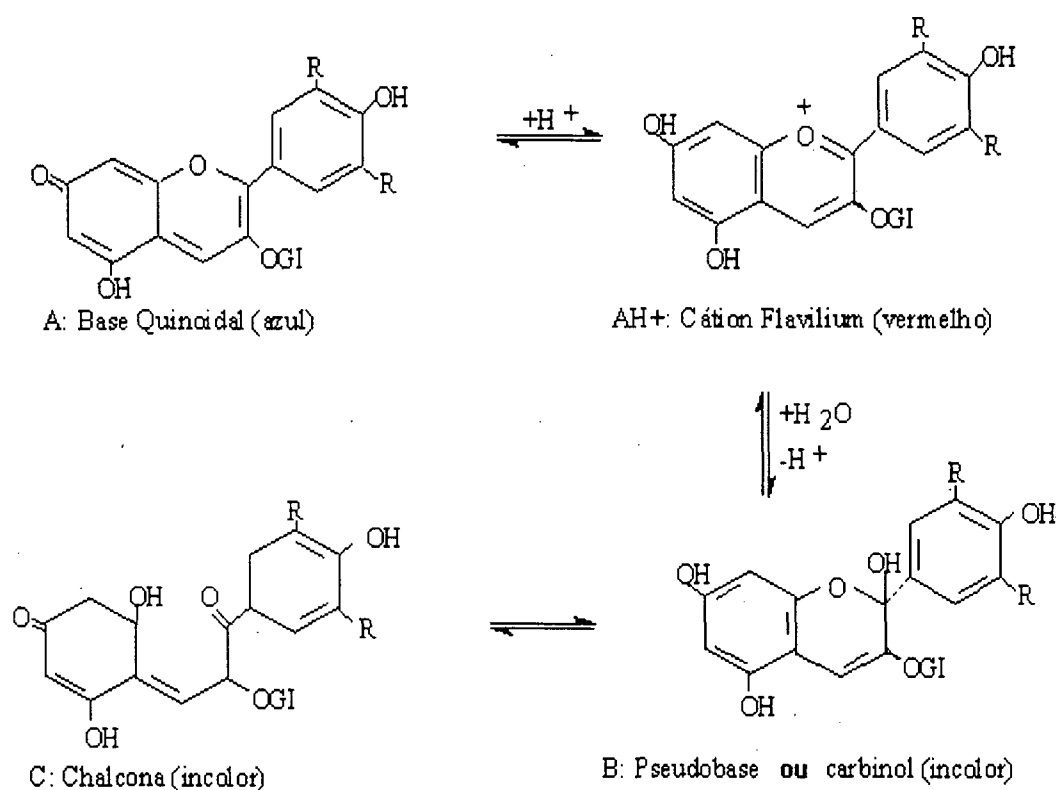


Figura 2.1: Transformação estrutural das antocianinas em função do pH.

(JACKMAN e SMITH, 1992)

2.1.1 Absorção Molecular das Antocianinas

A absorção molecular na região do ultravioleta e do visível do espectro depende da estrutura eletrônica da molécula. A absorção de energia conduz à passagem dos elétrons de orbitais do estado fundamental para orbitais de maior energia em um estado excitado. A energia total de uma molécula é dada

pela soma de suas energias eletrônica, vibracional e rotacional. A absorção de energia na região do ultravioleta produz modificações da energia eletrônica da molécula em consequência de transições dos elétrons de valência. A intensidade de uma absorção pode ser expressa em transmitância (T) definida como

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.1)$$

onde: I_0 é a intensidade da energia radiante que incide na amostra e I é a intensidade da radiação que emerge da amostra. Uma expressão mais conveniente para a intensidade é obtida da Lei de Lambert-Beer que é mostrada na Equação 2.2, a qual estabelece uma relação entre a transmitância, a espessura da amostra e a concentração das espécies que absorvem. (SILVERSTEIN et al, 1994)

$$\log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = k c b = A \quad (2.2)$$

onde: k = constante característica do soluto [$L^2 M^{-1}$],
 c = concentração do soluto [$M L^{-3}$];
 b = comprimento do caminho ótico através da amostra [L];
 A = absorbância.

As antocianinas apresentam um valor mais alto de absorbância na região compreendida entre os comprimentos de onda de 465 e 550 nm. A posição dos picos varia consideravelmente com a mudança de solvente e do pH das soluções. A adição de cloreto de alumínio tem efeito batocrômico nas antocianinas contendo hidroxilas vicinais, isto é, provoca um deslocamento da curva de absorbância na presença deste sal. A posição e a espécie dos açúcares presentes na molécula tem pouca influência na absorbância das

antocianinas. Na Tabela 2.2, temos os valores espectroscópicos de algumas antocianinas e antocianidinas (BOBBIO e BOBBIO, 1992).

Tabela 2.2: Absorbâncias máximas de algumas antocianinas e antocianidinas.

Composto	λ Máximo (nm)	AlCl ₃
Apigenidina	476	476
Apigenidina-5 glicosídeo	477	477
Cianidina	535	553
Cianidina-3-glicosídeo	523	542
Cianidina-3,5-diglicosídeo	524	542
Petunidina	543	557
Petunidina-3-glicosídeo	534	548

Fonte: BOBBIO e BOBBIO, 1992.

2.1.2 Fatores que Interferem na estabilidade das Antocianinas.

Diversos fatores interferem na estabilidade das antocianinas, e vários exemplos de estudos a respeito são encontrados na literatura. Portanto, é primordial definir as condições de obtenção do pigmento, de forma que o mesmo apresente o mínimo de alterações de suas características para o seu uso posterior. Geralmente são muito estáveis sob condições ácidas, mas podem se degradar por vários mecanismos, iniciando com perda da cor, seguida da formação de coloração marrom e de produtos insolúveis. A estabilidade da cor de antocianinas é dependente da estrutura e da concentração dos pigmentos, assim como de diversos fatores tais como pH, temperatura e presença de oxigênio.

2.1.2.1 pH

A sensibilidade ao pH é o principal fator limitante em várias situações, afetando a cor e a estabilidade química, e descolorindo em valores de pH acima de 4,0. Em soluções ácidas, a antocianina é vermelha, mas com o aumento do pH a intensidade de cor diminui. Em solução alcalina, a cor azul é obtida, porém é instável (MAZZA e BROUILLARD, 1987). Esta instabilidade foi observada por JACKMAN e YADA (1987), quando do tratamento com calor ou devido ao armazenamento, manifestando-se mudança da pigmentação do azul para o amarelo.

Esta relação entre a estabilidade das antocianinas com o pH é relatada em estudos com pigmentos extraídos de frutos de baguaçu (*Eugenia umberlifflorea*) (KUSKOSKI, 2000), de capim gordura (*Melinis minutiflora*) (STRINGHETA, 1991), de Batata doce roxa (CASCON et al, 1984); comprovando-se que as antocianinas em sistemas que apresentavam pH ácido tiveram uma maior estabilidade do pigmento.

2.1.2.2 Influência de Copigmentação

A copigmentação intermolecular entre antocianinas, juntamente com outros compostos, produz um aumento na intensidade da cor e um deslocamento no comprimento máximo de absorção (efeito batocrômico). Vários compostos atuam como copigmento de antocianinas, tais como: aminoácidos, ácidos orgânicos, flavonóides, alcalóides (MAZZA e BROUILLARD, 1987).

A presença de flavonóides não antociânicos podem proteger as antocianinas contra a degradação. Um exemplo é relatado por STRINGHETA (1991), onde o aumento da quantidade de ácido tânico propiciou um acréscimo proporcional na estabilidade das antocianinas presentes, com uma redução significativa nos seus níveis de degradação.

2.1.2.3 Luz

Os resultados obtidos por STRINGHETA (1991) indicam que o efeito destruidor da luz se faz sentir nas antocianinas presentes no capim gordura, com considerável intensidade, mas também este efeito está estreitamente ligado ao efeito do pH.

2.1.2.4 Temperatura

A temperatura é outro fator importante na estabilidade das antocianinas porque à medida que se submete a solução de antocianinas a uma temperatura mais elevada, a sua degradação é maior, mesmo quando complexadas com ácido tânico, e esta degradação é ainda mais acentuada quando se aumenta o pH do meio (STRINGHETA, 1991).

SAPERS et al (1981) realizou estudos comparativos da estabilidade com a temperatura de cultivares de repolho roxo, em relação a concentrados de amora e beterraba vermelha em solução tampão de pH 3,0. Quando submetidas à temperatura de 100°C, ocorria diminuição da absorbância, no transcorrer dos primeiros 30 minutos para as três soluções. Porém, as

cultivares de repolho vermelho apresentaram um grau mais elevado de estabilidade ao calor quando comparado às soluções de concentrado de amora e beterraba vermelha. Esta diferença que ocorre na estabilidade esta relacionada com o grau de acilação das antocianinas do repolho vermelho.

VAN BUREN et al (1968) relatam que os vinhos que continham pigmento acilado mantiveram sua cor inalterada por um período de 6 dias numa temperatura de 50°C, em contraste com a degradação de vinhos compostos por antocianinas não aciladas.

BRIDLE e TIMBERLAKE (1997) afirmam que a ocorrência extensiva de acilação nos pigmentos do repolho roxo confere a estes características superiores na estabilidade e na cor.

2.1.2.5 Efeito de Metais

BOBBIO e BOBBIO (1995), afirmam que em presença de cátions de Al, Fe, Sn e outros metais, as antocianinas formam produtos insolúveis, e que estes produtos, em relação às antocianinas livres, principalmente no caso do alumínio, apresentam maior estabilidade frente a fatores como calor, pH e oxigênio.

O efeito do acréscimo da concentração de íons de Fe^{+++} ($FeCl_3$) na solução de antocianina presentes no capim gordura relatado por STRINGHETA (1991), promoveu uma redução significativa na absorbância (0,810 – 0,380). Porém, o complexo ácido tânico-antocianina, a pH 2,0 sofre pouca alteração com a adição de Fe^{+++} . Também estudou o efeito do Cu^{++} ($CuCl_2$), constatando que a presença de íons metálicos pode alterar o padrão espectral da cor das

antocianinas na região do espectro visível, podendo também formar precipitado por reação com os metais, efeito este acentuado à medida que se eleva o pH do meio de 2,0 para 4,0.

2.1.2.6 Oxigênio

A presença de oxigênio no meio também é um fator significativo na degradação de antocianinas, mesmo na ausência de luz, em todos os valores de pH. Esta degradação das antocianinas ocorre através de um mecanismo de oxidação direta ou indireta dos constituintes do meio que reagem com as antocianinas. Precipitados e o desenvolvimento de uma turbidez em sucos de frutas podem ser o resultado da oxidação direta da base carbinol de antocianinas (JACKMAN e SMITH, 1992).

DARAVINGAS e CAIN (1968), estudando a degradação do pigmento do suco de framboesa, constaram que o segundo fator em ordem de importância, após o pH, na destruição do pigmento era a presença do oxigênio molecular. Em todos os sistemas estudados, quando o nitrogênio foi usado em substituição do oxigênio, a estabilidade da antocianina foi aumentada.

2.2 ARGILA ESMECTÍCA

Os meios adsorventes, inclusive a argila, caracterizam-se por serem empregados na forma de pequenos cilindros, grânulos, ou pequenas partículas. As partículas de adsorvente têm uma estrutura muito porosa com muitos poros

finos, constituindo os volumes de vazio até 50% do volume total da partícula (GEANKOPLIS, 1993).

Os complexos de argilas silicatadas ocorrem como partículas em forma de placas como é mostrado na Figura 2.2. Em algumas placas predominam silício e minerais afins, ao passo que em outras prevalecem alumínio e magnésio. Essas argilas são classificadas de acordo com o número de placas de Si e de Al/Mg que contêm na estrutura cristalográfica, como a seguir: 1:1 (caolinita), 2:1 (esmectita, micas hidratadas e vermiculita) e 2:1:2 (clorita). Esses grupos variam, de forma marcante em coesão e capacidade de adsorção, sendo que o grupo 1:1 ocupa posição mais baixa e o grupo 2:1 a mais elevada (BRADY, 1989). A argila esmectítica apresenta grande capacidade de adsorção, por apresentar uma alta área superficial (MURRAY, 2000).

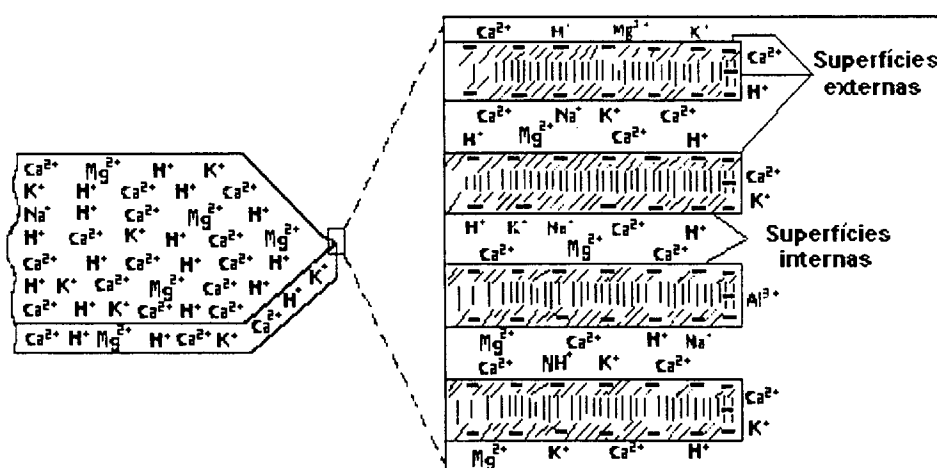


Figura 2.2: Representação diagramática de um cristal de argila silicatada. (BRADY, 1989)

As esmectitas apresentam sua estrutura em camadas, como espaços interlamelares, onde se alojam as moléculas de água com os respectivos cátions hidratáveis. As esmectitas (Figura 2.3) e outros grupos de

observaram que quando o corante é adicionado à suspensão de argila, as moléculas inicialmente se adsorvem e se agregam na superfície externa das partículas. A partir desse momento começam a ocorrer rearranjos com as moléculas de corante indo estas ocupar os espaços interlamelares, onde são protonadas devido à presença de sítios ácidos.

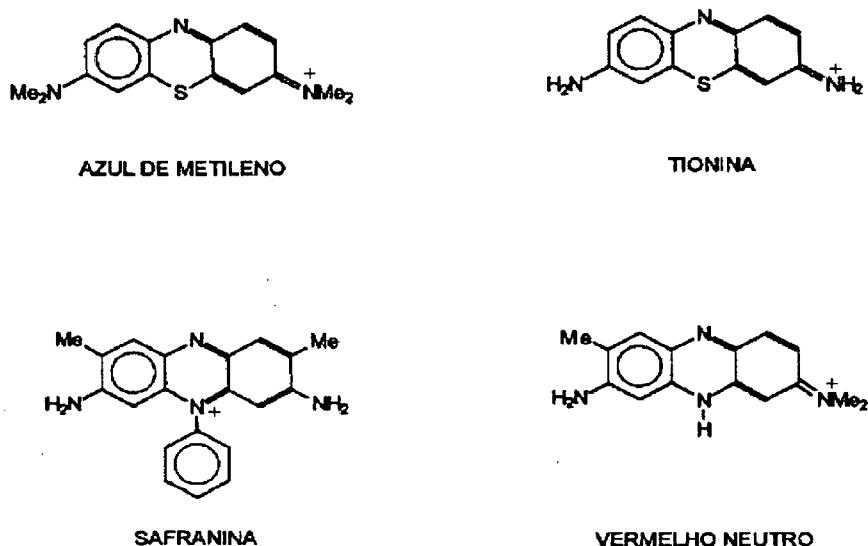


Figura 2.4: Estrutura de alguns corantes catiônicos (NEUMANN et al. 2000)

Estes processos dependem tanto da natureza do corante como da argila. Da argila dependem propriedades como estado de agregação na suspensão, se é expansível ou não, disponibilidade dos espaços interlamelares, existência de sítios ácidos e tendência das partículas a se agregarem. Os corantes influenciam os processos através de sua geometria molecular e tamanho, bem como por sua tendência à auto-agregação.

GERMÁN-HEINS e FLURY (2000) realizaram estudo de sorção do corante Azul Brillhante FCF em três solos de origens diferentes (Ritzville, WA; Vantage, WA; Elke River, ID), com objetivo de avaliar e testar o efeito químico

da força iônica e do pH, através do espectro da absorção do corante na solução aquosa. A absorção característica do Azul Brillante FCF não sofre variação para soluções de diferentes pH e força iônica. Porém, quando o corante entra em contato com os solos ocorrem variações na isoterma de sorção. A afinidade da sorção do corante parece ser correlacionada positivamente com o conteúdo de argilas no solo. Estes resultados também foram obtidos em estudos realizados por KETELSEN e MEYER-WINDEL (1999), que relataram uma correlação positiva forte entre a capacidade máxima de sorção na isoterma de Langmuir e os conteúdos de argila nos solos.

Neste estudo, GERMÁN-HEINS e FLURY (2000) também relatam a possibilidade da composição da argila presente no solo influenciar no grau de adsorção do corante pelo solo, por apresentar maior quantidade de Ferro ou argila esmectítica em sua composição. Verificam também que o pH influencia na sorção do corante, isto é, a sorção aumenta com o abaixamento do pH, embora a textura do solo possa interferir no efeito do pH na sorção (KETELSEN E MEYER-WINDEL, 1999). Por fim, a influência da força iônica do meio, demonstrou não ser afetada pelo tipo de cátion (Ca^{++} ou K^+) presente, porém a sorção aumenta quando a força iônica da solução aumenta.

2.2.2 Inchamento da Argila

Outro efeito a ser considerado durante a adsorção de corante por argilas é o processo de inchamento (*swelling*). O inchamento da argila é devido ao equilíbrio de ionização entre os cátions adsorvidos e as superfícies das

partículas que ocorre quando a argila é dispersa em água (²VAN OLPHEN e FRIPIAT, 1979 apud NEUMMAN et al, 2000). Este equilíbrio é mostrado através da Equação 2.3.



Quanto maior for a ionização da argila, maior será a carga negativa livre das partículas em suspensão e conseqüentemente maior será a repulsão entre elas. Essa repulsão evita a aproximação e aglomeração das partículas (floculação ou coagulação). Além das forças repulsivas, as partículas também estão sujeitas a forças atrativas (de *Van der Waals*, ligações de hidrogênio e forças eletrostáticas). Elas são mais intensas quando as partículas estão muito próximas umas das outras, como é o caso de suspensões de elevada concentração, e diminuem com o aumento da distância. Quando os sistemas apresentam forças repulsivas fracas, menores que as forças atrativas, a argila flocula. Por outro lado, quando as forças de repulsão entre as partículas são elevadas a argila permanece em suspensão (NEUMANN et al., 2000).

2.3 ADSORÇÃO

O processo de adsorção envolve o contato entre um sólido e um fluido, originando uma transferência de massa da fase fluida para superfície do sólido. São duas as fases entre as quais os constituintes se distribuem diferentemente,

² VAN OLPHEN, H. E.; FRIPIAT, J. J. Data Handbook for Clay Materials and other Non-Metallic Minerals; Pergamon, Oxford, 1979

havendo uma tendência acumulativa de uma substância sobre a superfície da outra. O soluto não se difunde no sólido, mas sim fica retido na superfície e/ou nos poros do mesmo como consequência de interações microscópicas com as partículas constitutivas do sólido. (RUTHVEN 1997)

A adsorção difere dos processos usuais de absorção pelo grau de homogeneidade que existe no equilíbrio de fase para a qual as moléculas são transferidas. Na adsorção, as moléculas estão regularmente distribuídas, mas confinadas à superfície dos microporos que permeiam a estrutura sólida. Na adsorção geralmente, devem ser considerados os seguintes parâmetros operacionais: tipo de adsorvente, concentração do soluto, pH, temperatura, tempo de contato e agitação (PERUCH, 1997).

O fenômeno da adsorção pode se apresentar de duas formas: Quimissorção (adsorção química) e Fisissorção (adsorção física), dependendo da natureza das forças de superfície presentes. A adsorção física apresenta ligações relativamente fracas entre o soluto e o adsorvente, ao nível de forças de Van der Waals. A adsorção química apresenta ligações fortes, onde ocorre a adsorção através de forças químicas que conduzem a ligações que incluem compartilhamento de elétrons ou atração eletrostática. (RUTHVEN, 1997)

Na adsorção existem vários fatores importantes. A estrutura molecular ou a natureza do adsorvente é determinante no ordenamento e grau de adsorção que pode ocorrer. HARRIS et al., (2001) verificaram a influência da estrutura molecular do adsorvente em relação ao grau de adsorção das moléculas de adsorbato no estudo de adsorção de 23 moléculas orgânicas,

entre estas moléculas de corante poliaromáticos em solução aquosa de kaolinita e alumina amorfa.

A ionização é geralmente adversa à adsorção por sólidos hidrofóbicos; materiais altamente ionizados são pouco adsorvidos. Uma variação da ionização do meio pode afetar drasticamente a adsorção.

A temperatura influencia no processo de adsorção de forma acentuada. As interações de adsorção são geralmente exotérmicas e altas temperaturas afetam de maneira negativa o processo adsortivo. Porém, deve-se ter o cuidado em distinguir o efeito do aumento da temperatura sobre o processo de adsorção das possíveis variações que possam ocorrer na estrutura do soluto provocando sua desnaturação. No caso de corantes, como já se mencionou, um aumento de temperatura influencia diretamente em sua estabilidade.

A adsorção de Solutos Mistos refere-se ao caso onde uma variedade e quantidades indeterminadas de compostos diferentes atuando conjuntamente podem afetar de formas diversas o processo adsortivo. Os fatores que afetam a adsorção de solutos mistos em relação ao adsorvente são: tamanho molecular e configuração das moléculas dos solutos, afinidades adsortivas e concentração do soluto.

Quando se estudam os mecanismos de transferência de massa no interior de um meio poroso num processo adsortivo, duas escalas de observação devem ser consideradas:

a) A escala microscópica onde se consideram os poros, os quais se apresentam grandes diante das dimensões moleculares, e geralmente exibindo grande amplitude de variação em seus tamanhos. Em certa escala, cada fase

pode ser considerada como um meio contínuo e, o meio poroso, como uma reunião de meios contínuos mais ou menos interligados. (ALVES, 1998)

b) A escala macroscópica, onde os fenômenos de transferência são descritos por equações cujas variáveis e os parâmetros considerados são representativos de grandezas físicas médias. O volume elementar representativo (VER), como definido por BEAR (1972), permite estabelecer uma equivalência entre o meio real disperso e um meio fictício contínuo. As modelagens nesta escala são geralmente fundamentadas sobre o conhecimento dos fenômenos físicos presentes (conservação da massa e da energia, leis de Fick e de Fourier, etc). Elas permitem, sobre certas hipóteses, prever a evolução espaço-temporal dos estados hídrico, químico e térmico do meio poroso em função das condições iniciais e dos limites, por meio de parâmetros macroscópicos como os coeficientes de difusão e de dispersão, as condutividades hidráulica e térmica, etc.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Este capítulo apresenta a caracterização dos meios adsorventes e dos corantes utilizados neste estudo, bem como a natureza dos dispositivos experimentais e dos procedimentos para a obtenção dos dados. Na parte final, são apresentados os métodos de análise quantitativa e qualitativa aplicados para a obtenção das medidas de concentração, determinação de alterações do corante e de volume de alíquotas de solução coletadas durante os ensaios experimentais.

3.1 - CARACTERIZAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS UTILIZADAS

3.1.1 – MEIOS ADSORVENTES

Os meios adsorventes usados neste estudo foram: areia de duna da praia da Joaquina (Florianópolis-SC); argilas fornecidas por Fulmont Argilas Ativadas Ltda (Protocolos: 458-64, 459-64, 460-64, 461-64) e a argila Tonsil Terrana 580 FF (Protocolo: 1043-84) fornecida por Süd Chemie do Brasil Ltda. As argilas utilizadas neste estudo não sofreram nenhum pré-tratamento antes do processo de adsorção.

3.1.1.1 - Areia de duna

Para a retirada de detritos, peneirou-se a areia com malha *mesh* 14, lavando-se posteriormente à mesma com água destilada para a remoção de eventuais sais presentes. Estes poderiam interferir durante o processo de

adsorção na coluna, pois aumentam a força iônica do meio adsorvente. A areia apresentou uma quantidade muito pequena de impurezas, identificadas visualmente pela presença de alguns pequenos pontos escuros nas amostras. Os diâmetros dos seus grãos foram menores que 1,70 mm (ALVES, 1998).

3.1.1.2 - Argilas

Entre as argilas testadas, a argila Tonsil Terrana 580 FF juntamente com a argila Fulmont protocolo 460-64 apresentaram capacidade de adsorver o corante de repolho roxo sem alterar de forma irreversível a sua coloração durante o processo de dessorção, o que não foi verificado, quando utilizadas as argilas Fulmont Protocolos: 458-64, 459-64 e 461-64. Para estas últimas, no momento da dessorção do corante, o mesmo apresentou uma coloração marrom (tijolo) irreversível, o que indica uma possível modificação da estrutura do corante devido à interação ocorrida entre as argilas testadas e o corante durante a adsorção.

Das duas argilas que não modificaram as características do corante de forma drástica, a que apresentou melhor desempenho nos estudos realizados foi a argila Tonsil Terrana 580 FF. Por isso, será a argila que terá suas características apresentadas de forma detalhada, dentre as argilas que foram utilizadas no estudo.

A argila Tonsil Terrana 580 FF, é uma argila esmectítica natural com composição química mostrada na Tabela 3.1 e com propriedades físicas mostradas na Tabela 3.2, com elevada capacidade de adsorção, alta filtrabilidade e baixa retenção de matéria graxa, obtida a partir de processo de

secagem, moagem e classificação granulométrica. Comercialmente tem aplicabilidade como agente adsorvente para re-refino de óleos lubrificantes e isolantes com alto conteúdo de materiais pigmentados de natureza asfáltica e resinosa, metais e outras impurezas, tais como compostos oxidados. Recomendada para clarificação de óleos vegetais sensíveis à oxidação reduz a cor e retém pigmentos tais como clorofilas e carotenos. Também remove metais, sabões e compostos de oxidação primária e secundária (Süd Chemie do Brasil Ltda, 2000).

Tabela 3.1 - Composição química média da Argila Tonsil Terrana 580 FF

Compostos	% em Massa
Óxido de Silício (SiO ₂)	42,0 – 60,0
Óxido de Alumínio (Al ₂ O ₃)	16,0 – 20,0
Óxido de Ferro (Fe ₂ O ₃)	6,0 – 10,0
Óxido de Cálcio (CaO)	1,0 – 8,0
Óxido de Magnésio (MgO)	1,0 – 8,0
Óxido de Titânio (TiO ₂)	0,4 – 3,0
Óxido de Potássio (K ₂ O)	0,3 – 3,0
Óxido de Sódio (Na ₂ O)	0,3 – 3,0

Fonte: Catálogo de especificações EP.60.BE.50 Süd Chemie do Brasil Ltda. (30/06/2000)

Tabela 3.2: Propriedades Físicas da argila Tonsil Terrana 580 FF.

Propriedades	Faixa	Método de Ensaio
Massa Específica Aparente (Kg. m ⁻³)	850-950	PR.10.BE.10
Velocidade de Filtração (s)	60	PR.10.BE.20
Acidez Livre (% H ₂ SO ₄)	Isenta	PR.10.BE.40
Umidade (% H ₂ O)	6,0-10,0	PR.10.BE.50

Fonte: Catálogo de especificações EP.60.BE.50 Süd Chemie do Brasil Ltda. (30/06/2000)

O ensaio de distribuição de partículas da argila Tonsil Terrana 580 FF foi realizado através do uso de um Analisador de tamanho de partícula por difração a laser CILAS 1064L, por intermédio de solicitação junto ao Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais – LDCM do Centro de Tecnologia em Cerâmica localizada na cidade de Criciúma –SC. O resultado da distribuição do tamanho de partícula é mostrado na Figura 3.1.

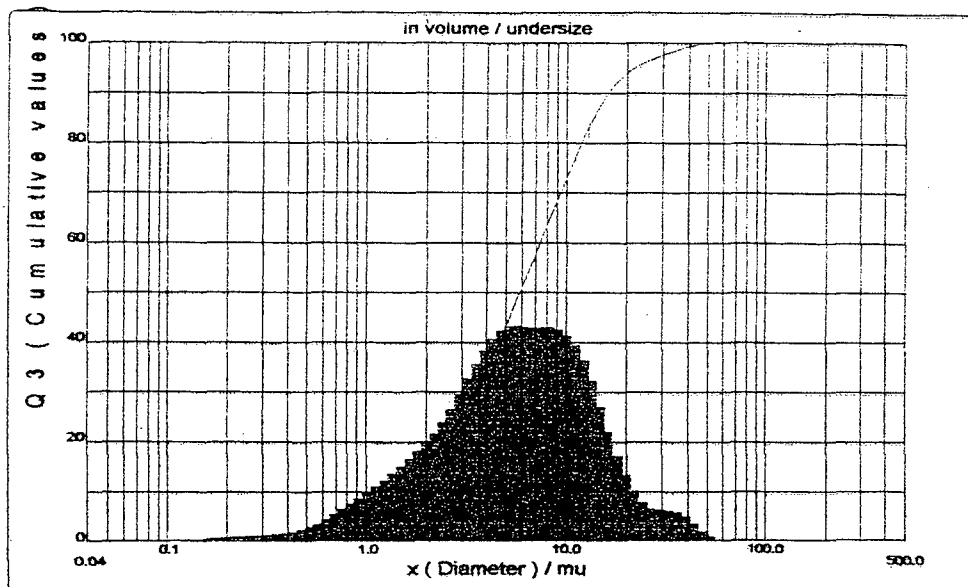


Figura 3.1: Distribuição do tamanho das partículas da argila Tonsil Terrana 580 FF

Na Tabela 3.3 são mostradas as classes de diâmetros dos agregados da argila usada nos ensaios em batelada e em coluna de recheio.

Tabela 3.3 – Classes de diâmetros dos agregados da argila Tonsil Terrana 580 FF.

Diâmetro da partícula (μm)	% de Partículas Acumulada
$\geq 53,00$	96,0
$53,00 > D_p \geq 16,33$	90,0
$16,33 > D_p \geq 5,87$	50,0
$5,87 > D_p > 0,00$	0,0

3.1.1.3 Meio composto por areia de duna e argila.

Para sanar a colmatção, problema detectado durante os ensaios em coluna recheada com argila, foi adicionado a areia de duna da praia da Joaquina-SC um material relativamente inerte ao processo. Testaram-se diferentes composições percentuais de argila e areia no recheio da coluna a diferentes vazões. Para evitar o surgimento de fenômenos como a colmatção durante o transcorrer dos ensaios adotou-se uma composição de 2,5% de argila e 97,5 % de areia de duna (em peso) para um limite superior de velocidade intersticial de poro em torno de $0,35 \text{ cm min}^{-1}$.

3.1.1.4 – Amberlite

A Amberlite XAD7HP é um adsorvente polimérico produzido por ROHM and HAAS Company, em forma de grânulos brancos insolúveis. É um polímero acrílico alifático não iônico que tem suas propriedades adsorptivas derivadas de sua estrutura macroreticular (Figura 3.2). Devido a sua natureza alifática, o adsorvente polimérico Amberlite XAD7HP pode adsorver compostos não polares dos sistemas aquosos, e pode também adsorver compostos polares dos solventes não polares. E ainda na recuperação de extratos de plantas. (ROHM and HAAS Company, 1999)

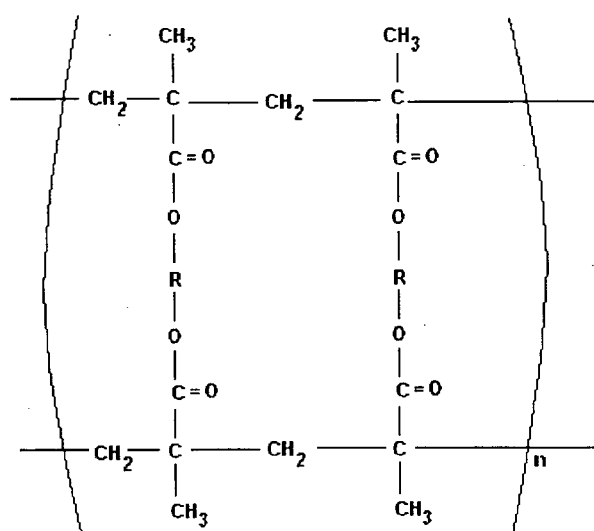


Figura 3.2: Estrutura Química da Amberlite SAD7HP adsorvente polimérico.

Na Tabela 3.4 são descritas as propriedades físicas do adsorvente Amberlite XAD7HP.

Tabela 3.4: Propriedades físicas da Amberlite XAD7HP:

Propriedade	
Forma Física	Grãos brancos translúcidos
Tamanho de Partícula	0,56-0,71 mm
Conteúdo de Finos	< 0,300 mm = 7% máximo
Área Superficial	$\geq 380 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Porosidade	$\geq 0,50 \text{ mL} \cdot \text{mL}^{-1}$

Fonte: Ficha Técnica PDS 0529 A da Amberlite XAD7HP(1999)

3.1.2- Corantes

O corante de repolho roxo utilizado neste estudo tem duas origens: comercial e natural.

O corante de repolho roxo comercial foi fornecido por CHR. HANSEN Indústria e Comércio Ltda encontra-se na forma de pó hidrossolúvel, sendo

vido produzido a partir da extração aquosa de repolho roxo. O extrato é concentrado por evaporação à vácuo.

O corante de repolho roxo "*in natura*" foi obtido através de trituração das amostras de repolho roxo "*in natura*" (Figura 3.3), para obtenção do suco de repolho roxo. A trituração foi realizada numa centrífuga modelo Vito RI6728, marca Walita. Após a trituração, o suco obtido apresenta grande quantidade de sólidos insolúveis. Para a retirada destes sólidos realizou-se um conjunto de procedimentos incluindo filtração a vácuo e posterior centrifugação através do uso da centrífuga modelo 4k15, fabricado por Sigma S/A. A centrifugação foi realizada por um período de 20 minutos, utilizando-se uma velocidade de rotação de 3500 rpm e adotando-se uma temperatura de 25°C.



Figura 3.3: Repolho Roxo "*in natura*"

O suco de repolho roxo "*in natura*" apresenta segundo COUTINHO, (2002) as características mostradas na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Caracterização do extrato do repolho roxo.

Propriedade		
pH		5,2
°Brix	Não centrifugado	6,6
	Centrifugado	5,6
Índice de refração	Não centrifugado	1,3420
	Centrifugado	1,3405
Teor de açúcares redutores	g/L	34,83
Cinzas	%p/p	5,76
Pectinas		ausentes

Fonte: COUTINHO, 2002.

3.2 ENSAIOS EM BATELADA

Os experimentos em batelada foram conduzidos à temperatura ambiente, em frascos de vidro tipo Béquer de 100 mL, aos quais foram adicionados uma determinada massa de adsorvente (argila de 0,5 g à 10 g) e um volume (50 mL) de solução de corante de repolho roxo de concentração inicial conhecida. O contato entre o corante e o adsorvente foi realizado através de agitação com agitador magnético da marca AMA-301, fabricado pela MICROQUÍMICA Equipamentos Ltda. Depois de determinado período de tempo, interrompia-se a agitação e procedia-se à retirada de amostra do líquido sobrenadante; realizava-se a correção do pH para um valor igual a 3,0 (SONDHEIMER e KERTESZ, 1948), para posterior análise no espectrofotômetro UV-visível.

3.2.1 Determinação da Entalpia Aparente da Adsorção de Corante Comercial de Repolho Roxo por Argila

Para determinar a entalpia aparente de adsorção do corante comercial de repolho roxo na argila Tonsil Terrana 580 FF, foram realizados ensaios segundo o procedimento descrito no item 3.2, adotando-se temperaturas de 25, 40, 50 e 70°C. A massa de argila foi diferente para cada ponto experimental de isoterma (variando de 0,5g a 10g) determinada. Após obter valores experimentais para as isotermas, a entalpia aparente de adsorção foi calculada por meio da Equação (3.1).

$$K = A \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad (3.1)$$

onde:

K = constante de Henry para isoterma
(L g⁻¹);

R = Constante dos gases ideais,
kJ (mol K)⁻¹

T = Temperatura, K

A = Constante (L g⁻¹);

ΔH= Entalpia de adsorção,
kJ (mol)⁻¹.

3.2.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento experimental é um conjunto de técnicas freqüentemente utilizadas em estudos de processos para investigações qualitativas ou quantitativas, servindo como ferramenta para se avaliar os efeitos e relações de variáveis de entrada (fatores) sobre variáveis de saída (respostas).

No estudo do processo de adsorção em batelada de corante comercial de repolho roxo em argilas, foi avaliada a influência de 7 fatores, bem como suas possíveis interações:

- (A) Tipo de argila utilizada no processo de adsorção em batelada;
- (B) Massa de adsorvente (argila);
- (C) Temperatura;
- (D) Concentração inicial de corante comercial de repolho roxo;
- (E) Tempo de agitação;
- (F) pH;
- (G) Força Iônica.

Com sete fatores, um planejamento completo exigiria 128 ensaios (2⁷).

Porém se optou por uma triagem de variáveis, utilizando um planejamento

saturado 2_{III}^{7-4} , que produz o número mínimo de ensaios que podem ser realizados em relação ao número de 7 variáveis, para a obtenção da informação desejada. Segundo BARROS NETO *et al.* (1996), esta escolha é possível, porque quando o número de variáveis aumenta, cresce consideravelmente o número de efeitos de interações de ordem elevada e também as chances de uma ou mais variáveis, quer por meio de efeitos principais ou por efeitos de interação, não afetarem de forma significativa a resposta.

Após escolher o tipo de planejamento a ser realizado durante a triagem das variáveis, definiu-se o nível de variação -1 e +1 para cada um dos sete fatores em estudo. As variáveis e seus respectivos níveis de variação são mostrados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6- Fatores e níveis estudados durante a triagem no Planejamento Experimental.

Fatores	Níveis de variação dos fatores	
	-1	+1
Tipo de Argila	Tonsil Terrana 580 FF	Fulmont Protocolo 460-64
Massa de Argila (g)	3,25	7,75
Temperatura (°C)	29	36
Concentração de corante comercial de Repolho Roxo (mg mL ⁻¹)	1º otimização 3,25	1º otimização 7,75
	2º otimização 0,5	2º otimização 2,0
Tempo de Agitação (min)	10	30
pH	2,8	4,3
NaCl (g L ⁻¹)	1	10

Após realizar a triagem das variáveis, procedeu-se à análise dos valores dos efeitos de cada fator sobre a variável resposta do planejamento experimental (concentração de corante de repolho roxo presente no

sobrenadante). Para averiguar, a coerência dos efeitos frente à resposta esperada. Caso esta coerência não seja encontrada um planejamento experimental espelho deve ser desenvolvido para a obtenção do efeito de cada fator principal isolado das interações dos fatores secundários. O planejamento espelho é a inversão dos níveis +1 por -1, e vice-versa, de cada fator, na realização dos ensaios de adsorção em relação ao planejamento experimental realizado inicialmente.

Como os valores dos efeitos de cada fator principal, foi analisada a significância de cada fator frente a variável resposta que se deseja no processo de adsorção: a menor concentração de corante na solução sobrenadante após o processo. Posteriormente procedeu-se à otimização dos fatores que apresentaram maior grau de significância. Os fatores não significativos foram fixados valores mais econômicos e/ou convenientes para todos os ensaios de otimização. Com os fatores significativos, realizou-se o planejamento estrela para ampliar o número de níveis, de maneira a se poder descrever os resultados através de um modelo quadrático empírico.

No planejamento estrela, três novos níveis são adicionados aos dois já existentes : $\pm \alpha$, e 0, onde

$$\alpha = \sqrt[4]{2^n} \quad (3.2)$$

e n é o número de fatores.

Posteriormente à realização do planejamento em estrela, aplicou-se a Metodologia das Superfícies de Resposta (MSR) com o objetivo de obter as condições ótimas de operação.

3.3 ENSAIOS EM COLUNA

Uma fotografia do dispositivo experimental para o estudo de transferência de solutos em colunas recheadas com material adsorvente submetidas a um escoamento uniforme e em regime de saturação é apresentado na Figura 3.4.

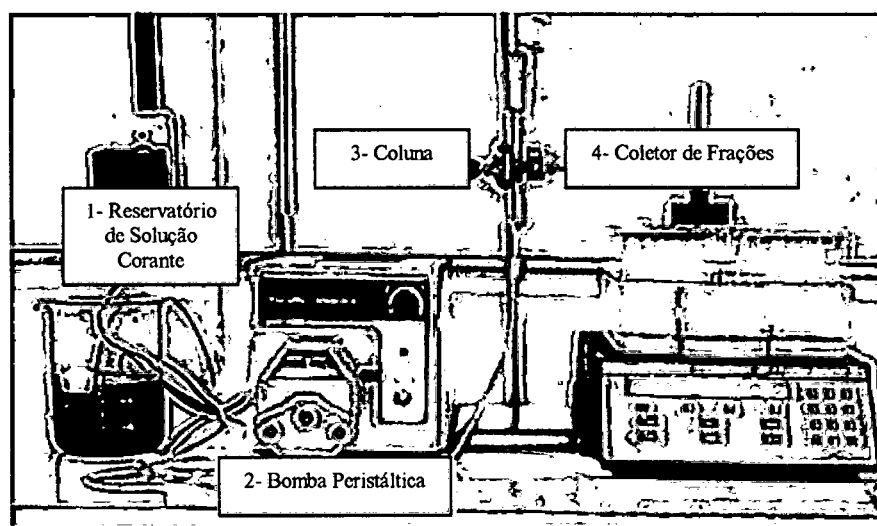


Figura 3.4: Esquema do dispositivo experimental dos ensaios em coluna.

O dispositivo experimental mostra uma coluna de vidro (3) de 1,5 cm de diâmetro e 19,8 cm de altura total. Experimentos preliminares que avaliaram a colmatção do leito da coluna, mostraram a necessidade de realizar estudos com amostras compostas de argila e de areia (inerte). A areia destina-se a aumentar a proporção de macroporos e conferir maior estabilidade ao meio minimizando a colmatção durante os ensaios de adsorção do corante de repolho roxo pela argila. Observa-se que a argila pura em contato com soluções aquosas tende a se transformar em pasta impermeável.

O sistema conta ainda com uma bomba peristáltica (2) tipo MASTERFLEX CONSOLE DRIVE, modelo 7518-00, fabricada pela

COLE-PARMER Instrument Company, destinada a alimentar as soluções (1) na coluna. Foram utilizadas soluções de corante comercial de repolho roxo e soluções de suco de repolho roxo "*in natura*". Tanto a coluna (3) como o reservatório da solução (1) e o coletor de amostras (4), foram revestidos por papel alumínio para evitar modificações no corante devido à ação da luz. Utilizou-se também $0,02 \text{ g mL}^{-1}$ de metabisulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) um antioxidante (Resolução N.º 51/00 MERCOSUL/GMC), às soluções de corante para auxiliar na conservação das amostras durante os ensaios.

Um coletor de frações (4) modelo SPECTRA/CHROM CF-1, fabricado pela COLE-PARMER Instrument Company, é instalado na saída da coluna. Este coletor pode ser programado para a coleta das amostras, seja por volume, tempo de coleta ou número de gotas em cada tubo. Neste estudo se utilizou a programação por tempo de coleta. As amostras, formadas por pequenas frações da solução de saída, são analisadas quantitativamente segundo os métodos pertinentes a cada caso.

Procedeu-se inicialmente o carregamento das colunas com a mistura de areia e argila procurando-se manter a distribuição dos grãos de uma forma tão uniforme quanto possível ao longo das mesmas. A colocação de camadas de esferas de vidro (2 mm de diâmetro) e de lã de vidro, inertes à solução de corante (antocianinas), na base e no topo da coluna (Figura 3.5), auxiliou a homogeneização da solução de corante nestes dois pontos, além de manter o leito fixo e evitar sua expansão.

Para o carregamento do leito composto pela mistura de argila e areia utiliza-se um tubo de plástico com 1,2 cm de diâmetro e 10 cm de altura

acoplado a um funil de vidro na extremidade superior, e guarnecido de uma tela de aberturas larga na sua extremidade inferior, que permite um acomodamento uniforme dos grãos. Este tubo serve de guia para a deposição da mistura de areia (97,5%) e argila (2,5%) feita a partir de sua extremidade superior. O tubo é inserido na coluna e à medida que a areia escoar por gravidade, depositando-se na base da coluna, é suspenso de modo a se manter uma distância aproximada de 5 cm da superfície da areia, até que a coluna esteja totalmente preenchida.

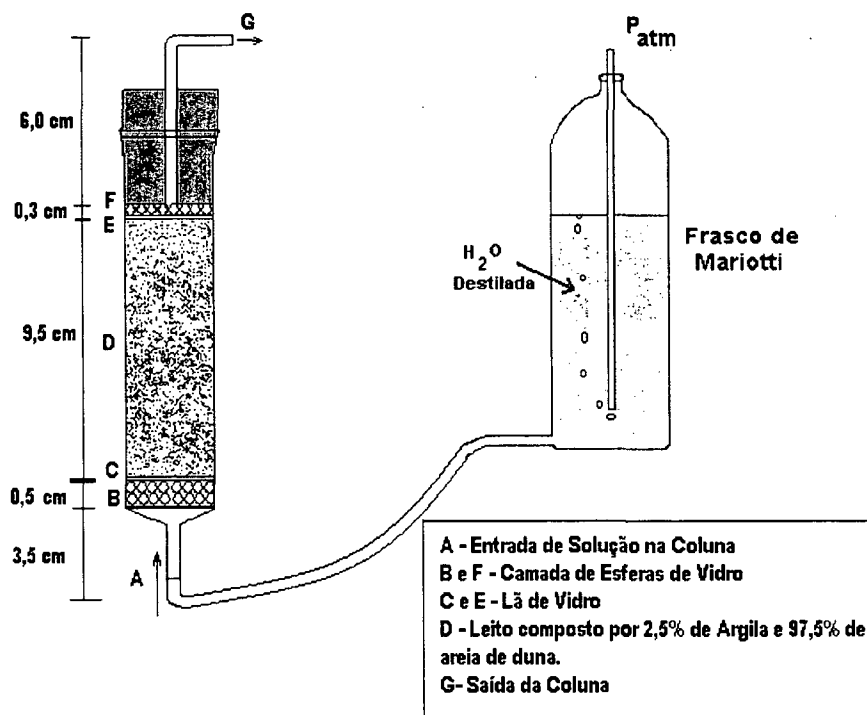


Figura 3.5: Coluna de Adsorção.

A coluna é inicialmente saturada com água destilada, por capilaridade, utilizando-se um frasco de Mariotti (Figura 3.5). Realizaram-se ensaios com soluções de corante comercial ou suco bruto de repolho roxo que permitiram a investigação das propriedades adsorptivas entre o corante e o meio adsorvente em questão. Para evitar alterações no corante e propiciar um meio favorável à

adsorção pelas argilas testadas, durante 10 minutos é injetada solução tampão McIlvaine de pH=3,0 (Na_2HPO_4 0,2 M e $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 0,1 M na proporção de 4,11:15,89 em volume, respectivamente) (MORITTA e VIEGAS, 1995), com a finalidade de homogeneizar o pH do meio, evitando-se assim modificações estruturais do corante devido à mudança de pH durante o processo de adsorção, que são perceptíveis visualmente pela mudança de coloração.

As soluções foram continuamente bombeadas com auxílio da bomba peristáltica, a qual é ajustada de maneira a se manter um escoamento ascendente, constante e uniforme no interior da coluna. A solução contendo corante ao entrar na coluna se encontra numa solução com pH 3,0. Após realizar o processo de adsorção, procedeu-se à dessorção, a qual foi realizada com a utilização de solução tampão nos estudos iniciais e após, devido uma maior restituição do corante com o emprego de uma solução composta por etanol, água e ácido cítrico na proporção (70:30:5) volume/volume/peso.

O efluente da coluna é coletado com auxílio do coletor de frações que pode conter até 174 tubos de ensaio, podendo ser repostos durante a corrida. O número de tubos utilizados em cada experimento depende do volume de alimentação de solução e do tempo de retenção no interior da coluna variando nestes estudos entre 67 e 262 tubos. Cada tubo pode conter um volume de 3 a 6 ml da solução eluída, que é estipulada de acordo com o volume de alíquota necessário para as medidas de concentração. O tempo de coleta por tubo depende da velocidade de escoamento do soluto e do volume de alíquota desejado, sendo que para todos os ensaios utilizou 25 minutos tanto para o corante comercial ou como para o suco bruto. Além disso, são efetuadas

medidas de pH no efluente da coluna para se certificar da sua manutenção no valor igual a 3,0.

Obtidos os dados experimentais, realizou-se a confecção de curvas adsorção-dessorção do soluto nos ensaios em coluna de recheio. Através da relação entre a concentração relativa adimensional C/C_0 (Concentração de corante na amostra/ concentração inicial de corante) e o número de volumes de poro V/V_0 (Volume escoado de solução/ Volume de solução contido no interior da coluna).

A medida do volume de solução contido no interior da coluna para cada experimento ou volume de poro (V_0) é obtida através da Equação 3.3.

$$V_0 = V_T \varepsilon \quad (3.3)$$

onde:

V_0 é o volume de solução contido no interior da coluna;

V_T é o volume total da coluna ($16,78 \text{ cm}^3$);

ε é a porosidade do meio adsorvente.

A massa de soluto retida pelo meio adsorvente calculada pela concentração média de corante presente em cada tubo durante a coleta, é obtida pela Equação (3.4).

$$m_{\text{adsorvida}} = \sum_{i=1}^p \frac{(C_0 - C_i) + (C_0 - C_{i+1})}{2} (V_{i+1} - V_i) \quad (3.4)$$

onde:

C_0 é a concentração inicial do corante de repolho roxo;

$(C_i + C_{i+1})/2$ é a concentração média do tubo de índice i ;

$V_{i+1} - V_i$ é o volume do tubo de índice i ;

p é o número de tubos coletados.

Na Figura 3.6, é apresentada um exemplo de representação das curvas de ruptura e eluição.

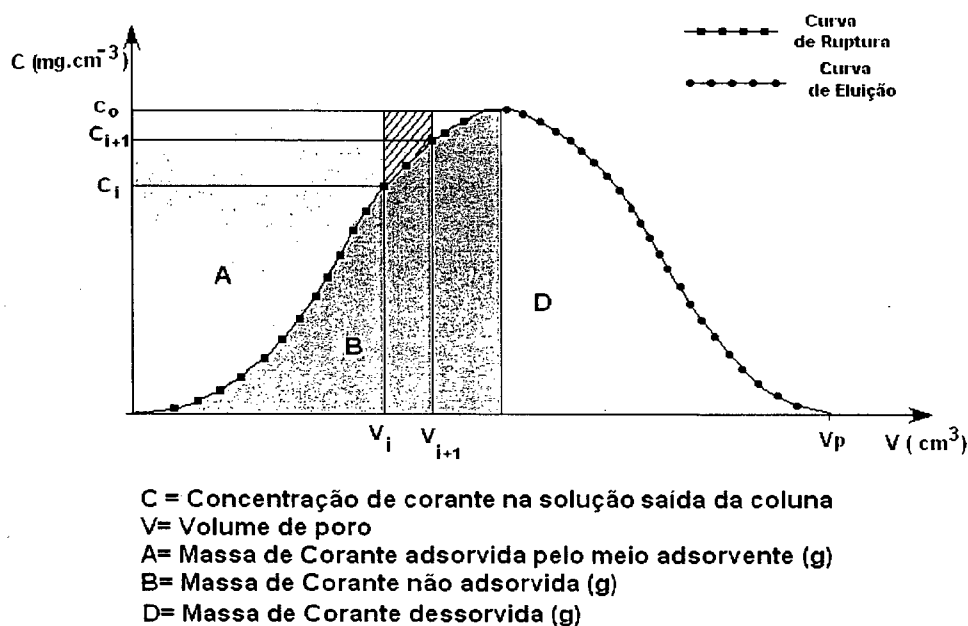


Figura 3.6: Representação gráfica do cálculo da massa adsorvida e restituída de corante de repolho roxo.

3.4 ANÁLISES QUANTITATIVAS

Nesta seção são descritos os procedimentos e as técnicas para as análises de concentração. As medidas de concentração de corante de repolho roxo foram efetuadas para cada alíquota ou fração eluída, nos ensaios em batelada e em coluna, utilizando a técnica de espectrofotometria na faixa do visível. A quantificação de glicose e açúcar invertido foi realizada pelo método do ácido 3-5 dinitrosalicílico (DNS) (MILLER, 1959). A medida do volume escoado foi obtida por pesagem direta dos tubos contendo frações eluídas, em uma balança semi-analítica ($\pm 0,001$).

3.4.1 Medidas da Concentração do Corante de Repolho Roxo.

Para a solução de corante comercial e do suco natural de repolho roxo, as análises de concentração foram efetuadas se utilizando espectrofotometria na faixa do visível, medindo-se a absorbância para o comprimento de onda 550 nm. Inicialmente realizou-se a análise espectrométrica para uma solução de corante comercial de repolho roxo com concentração conhecida de $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$, verificando-se evolução do espectro quanto ao valor da absorbância na faixa de comprimento de onda do visível para o valor fixo de $\text{pH} = 3,0$ (Figura 3.7).

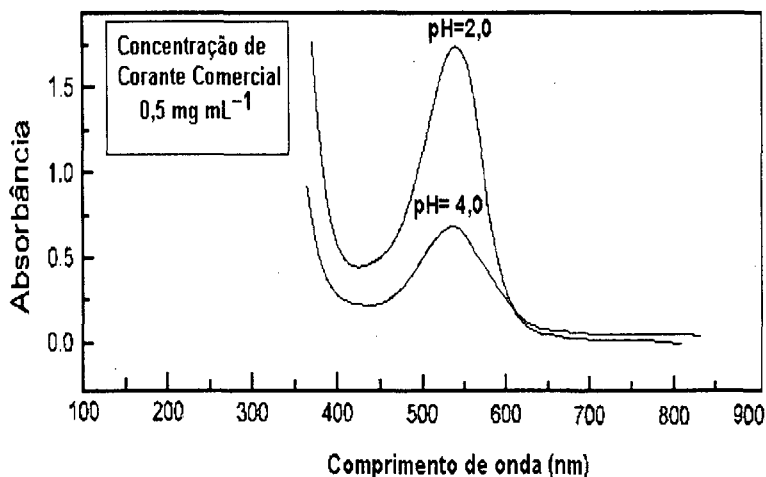


Figura 3.7: Espectro de varredura para o corante comercial de repolho roxo.

Observou-se que o valor de absorbância máximo se encontrava na faixa compreendida entre 500 e 550 nm, adotando-se o valor de 550 nm para as leituras posteriores de absorbância necessárias à obtenção da curva padrão (Absorbância vs. Concentração de corante comercial de repolho roxo), a partir da utilização de uma série de soluções de concentrações conhecidas (Figura 3.8). As medidas de concentração das soluções de corante resultantes dos

diversos ensaios experimentais foram então determinadas com base nos valores obtidos de absorvância e da curva padrão, mantendo-se constante o valor de pH do meio igual a 3,0.

Para controlar o valor de pH, utilizou-se primeiramente solução de HCl 5% volume/volume, com o transcorrer dos estudos adotou-se a solução tampão McIlvaine (pH=3,0), a qual se mostrou menos agressiva na degradação do corante de repolho roxo.

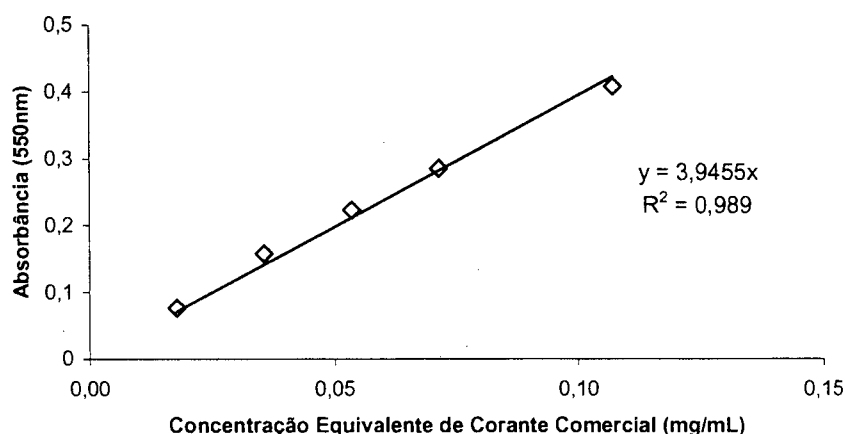


Figura 3.8: Curva padrão corante comercial.

3.4.2 Açúcar Invertido (DNS)

A quantificação de glicose e açúcar invertido é feita pelo método do ácido 3-5 dinitrosalicílico (DNS) (MILLER, 1959), que determina a concentração de açúcares redutores. O reativo de DNS é preparado da seguinte forma: a 300 g de tartarato duplo de sódio e potássio ((CHOH)₂.COONa.COOK) junta-se 16 g de hidróxido de sódio (NaOH) dissolvido em água destilada. Em seguida, adiciona-se 10 g de ácido 3-5

dinitrosalicílico ($C_7H_4N_2O_7$) (aquecendo se necessário). Por fim, completar-se o volume a 1 litro com água destilada.

A um volume de 200 μL de solução de corante livre de material insolúvel, previamente diluída, é adicionado um volume de 200 μL do reativo DNS e depois colocado em banho-maria por 5 minutos. Após o resfriamento em banho de gelo, adiciona-se 2 mL de água destilada. Um tempo de 15 minutos é necessário para que a amostra se estabilize à temperatura ambiente. A leitura espectrofotométrica é realizada a 540 nm contra um branco de água destilada. A curva de calibração empregada (Figura 3.9) expressa a concentração de glicose (g L^{-1}) vs. Absorbância (540 nm) em uma faixa de valores compreendida entre 0 e 2 g L^{-1} de glicose.

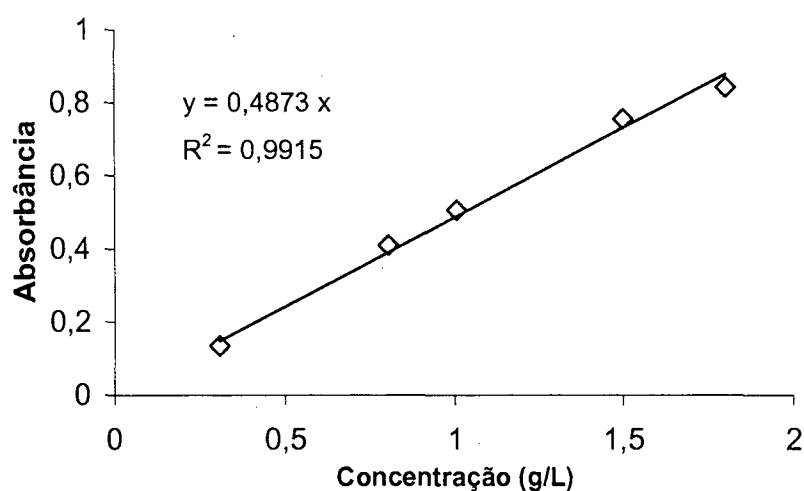


Figura 3.9: Curva Padrão de Glicose.

3.5 ANÁLISE QUALITATIVA

Nesta seção são descritos os procedimentos e técnicas para a análise de alterações que possam ter ocorrido durante o processo de adsorção e dessorção nas argilas. Proceda-se a dois tipos de análise: uma através de

cromatografia de camada delgada e outra através da análise de espectros de varredura nas faixas do ultravioleta ao visível. Estipulou-se a retirada de amostras líquidas em três etapas distintas do processo de adsorção/dessorção do corante para posterior comparação entre as mesmas. Estas etapas são: antes da solução de corante entrar em contato com a argila; durante o processo de adsorção e quando se procede a dessorção do corante adsorvido na argila.

3.5.1 Análise de Antocianinas Durante o Processo de Adsorção em Argilas em Cromatografia de Camada Delgada.

Neste estudo, utilizou-se o método proposto por CURTRIGHT et al (1996). Após a obtenção das soluções iniciais de corante, realizaram-se dois ensaios de adsorção em coluna: um utilizando como solução inicial corante de repolho roxo comercial, o outro o corante de suco de repolho "*in natura*". No decorrer do processo de adsorção realizou-se a retirada de três amostras em momentos distintos: antes da solução ter contato com o meio adsorvente (C_0); após o contato com o adsorvente na adsorção (C_A); e da solução resultante durante o processo de dessorção (C_D).

Numa etapa subsequente à obtenção das amostras, realiza-se um processo de hidrólise ácida que consiste em colocar num tubo de ensaio com tampa um volume de 1 mL de solução da amostra, adicionando posteriormente 1 mL de HCl 4 M. Após a adição do ácido, fecham-se os tubos e colocou-se em estufa a 80°C durante um período de 60 minutos. A hidrólise ácida tem como finalidade à remover os açúcares da antocianina, sendo que a molécula

resultante deste processo é uma Aglicona, que sendo menos polar, migra mais lentamente na placa de cromatografia de camada delgada do que um mono- ou diglicosídeo. O sistema de solvente utilizado é composto pela mistura de HCl/ ácido fórmico/ água, nas proporções de 19,0/39,6/41,4 em volume conforme ³ANDERSEN e FRANCIS, 1982 apud CURTRIGHT et al, 1996.

Em seguida à realização da hidrólise parcial do pigmento, procede-se ao estudo propriamente dito, em cromatografia de camada delgada, que consiste na separação dos componentes de uma mistura através da migração diferencial sobre uma camada de material adsorvente fixado sobre uma superfície plana. Com isso, objetiva-se detectar alguma modificação que possa ter ocorrido, decorrente da interação entre a argila e o corante, em particular quanto à estrutura da aglicona presente nas antocianinas do repolho roxo. Através deste estudo, pode-se comparar qualitativamente o cromatograma das amostras com um padrão de literatura e identificar o grupo de antocianinas presentes nas amostras.

O procedimento empregado é o de cromatografia ascendente, onde as placas são colocadas em uma cuba cromatográfica, apoiadas no fundo quase na posição vertical. Tão logo a fase móvel atinja a parte superior das placas, estas são retiradas e secas rapidamente ao ar livre ou com secador.

Para as análises, as placas cromatográficas utilizadas foram da marca ALUGRAM SIL G/UV₂₅₄, NR 81813, fabricada pela MACHEREY-NAGEL com camada de adsorvente composta por sílica gel depositada sobre uma

³ FRANCIS, F.J. In Anthocyanins as Food Colors; Markakis, P., Ed. Academic Express, New York, 1982, p 187-207.

lâmina de alumínio, a qual é fornecida pré-cortada no tamanho de 20x20 cm, e com espessura da camada de adsorvente de 0,25 mm.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo apresentam-se os resultados experimentais do estudo em batelada e colunas de recheio, da adsorção do corante (antocianina) de repolho roxo "*in natura*" e comercial em argilas (Fulmont protocolo 460-64 e Tonsil Terrana 580 FF), Amberlite XAD7HP e na mistura de argila e areia de duna. No estudo em colunas o escoamento foi vertical no sentido ascendente, sob condições de saturação natural, em regime de escoamento permanente e uniforme.

Foram realizadas as determinações de açúcares e composição qualitativa do corante em amostras coletadas em diferentes momentos durante o processo de adsorção e dessorção. Adicionalmente, a verificação dos espectros de absorvância de alíquotas de solução de corante durante o processo, permite uma averiguação complementar no sentido de detectar alguma alteração significativa na estrutura molecular da substância cromófora.

4.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Como uma etapa preliminar do estudo, realizou-se um planejamento experimental para analisar o comportamento do corante durante o processo adsorativo em batelada, frente a alguns fatores delimitados em níveis pré-definidos. O primeiro passo consistiu na triagem de variáveis, onde se estudou a influência dos seguintes fatores: A) tipo de argila; B) massa de argila; C) temperatura; D) concentração de corante; E) tempo de agitação; F) pH; G) força iônica do meio (NaCl).

O planejamento 2_{III}^{7-4} corresponde a 1/16 do planejamento completo 2^7 , e por isso mesmo só produz 2^3 observações independentes, que são as respostas dos oito ensaios. Como planejamento completo fornece um modelo, entre média e efeitos, com $2^7 = 128$ parâmetros, o uso de oito observações para estimativa destes parâmetros produzirá a associação, em cada efeito, de $128/8=16$ efeitos. Cada efeito principal estará associado a quinze outros efeitos (BARROS NETO *et al.* 1995).

A Tabela 4.1 mostra a matriz de planejamento fatorial parcial 2_{III}^{7-4} e as respostas obtidas para cada ensaio.

Tabela 4.1 Matriz do Planejamento fatorial parcial 2_{III}^{7-4} , com suas respectivas respostas.

Ensaio	Fatores							Resposta
	Tipo Argila (A)	Massa Argila (g) (B)	Temperatura (°C) (C)	Conc. Corante Inicial (mg mL ⁻¹) (D)	Tempo (min) (E)	pH (F)	NaCl (g L ⁻¹) (G)	Conc. Corante Sobrenadante (mg mL ⁻¹)
1	T. Terrana (-1)	3,25 (-1)	29 (+1)	7,75 (+1)	30 (+1)	4,3 (+1)	1 (-1)	0,180
2	Fulmont (+1)	3,25 (-1)	29 (+1)	3,25 (-1)	10 (-1)	4,3 (+1)	10 (+1)	0,070
3	T. Terrana (-1)	7,75 (+1)	29 (+1)	3,25 (-1)	30 (+1)	2,8 (-1)	10 (+1)	0,029
4	Fulmont (+1)	7,75 (+1)	29 (+1)	7,75 (+1)	10 (-1)	2,8 (-1)	1 (-1)	0,200
5	T. Terrana (-1)	3,25 (-1)	36 (-1)	7,75 (+1)	10 (-1)	2,8 (-1)	10 (+1)	0,062
6	Fulmont (+1)	3,25 (-1)	36 (-1)	3,25 (-1)	30 (+1)	2,8 (-1)	1 (-1)	0,027
7	T. Terrana (-1)	7,75 (+1)	36 (-1)	3,25 (-1)	10 (-1)	4,3 (+1)	1 (-1)	0,081
8	Fulmont (+1)	7,75 (+1)	36 (-1)	7,75 (+1)	30 (+1)	4,3 (+1)	10 (+1)	0,241

*(+1) e (-1) são os Níveis de variação dos fatores.

Na Tabela 4.2 apresenta-se o espelho da matriz de planejamento fatorial.

Tabela 4.2- Matriz Espelho do Planejamento fatorial parcial 2_{III}^{7-4} , com suas respectivas respostas.

Ensaio	Fatores							Resposta
	Tipo Argila (A)	Massa Argila (g) (B)	Temperatura (°C) (C)	Conc. Corante Inicial (mg mL ⁻¹) (D)	Tempo (min) (E)	pH (F)	NaCl (g L ⁻¹) (G)	Conc. Corante Sobrenadante (mg mL ⁻¹)
1	Fulmont (+1)	7,75 (+1)	36 (+1)	3,25 (-1)	10 (-1)	2,8 (-1)	10 (+1)	0,018
2	T. Terrana (-1)	7,75 (+1)	36 (+1)	7,75 (+1)	30 (+1)	2,8 (-1)	1 (-1)	0,108
3	Fulmont (+1)	3,25 (-1)	36 (+1)	7,75 (+1)	10 (-1)	4,3 (+1)	1 (-1)	0,301
4	T. Terrana (-1)	3,25 (-1)	36 (+1)	3,25 (-1)	30 (+1)	4,3 (+1)	10 (+1)	0,062
5	Fulmont (+1)	7,75 (+1)	29 (-1)	3,25 (-1)	30 (+1)	4,3 (+1)	1 (-1)	0,038
6	T. Terrana (-1)	7,75 (+1)	29 (-1)	7,75 (+1)	10 (-1)	4,3 (+1)	10 (+1)	0,219
7	Fulmont (+1)	3,25 (-1)	29 (-1)	7,75 (+1)	30 (+1)	2,8 (-1)	10 (+1)	0,212
8	T. Terrana (-1)	3,25 (-1)	29 (-1)	3,25 (-1)	10 (-1)	2,8 (-1)	1 (-1)	0,044

Através dos resultados obtidos nas Tabelas 4.1 e 4.2, realizou-se uma análise dos efeitos dos 7 fatores estudados, em relação à resposta do experimento (concentração de corante no sobrenadante), que é visualizada na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Valores dos Efeitos da Triagem e no Espelho dos Fatores em Estudo

Planejamento Principal			Planejamento Espelho		
Efeito	Interações	Valor do Efeito	Efeito	Interações	Valor do Efeito
L _A	A+BD+CE+FG	0,0465	L' _A	A-BD-CE-FG	0,094
L _B	B+AD+CF+EG	0,0530	L' _B	B-AD-CF-EG	-0,1715
L _C	C+AE+BF+DG	-0,0168	L' _C	C-AE-BF-DG	-0,0315
L _D	D+AB+CG+EF	0,1190	L' _D	D-AB-CG-EF	0,518
L _E	E+AC+BG+DE	0,0158	L' _E	E-AC-BG-DE	-0,0115
L _F	F+BC+AG+DE	0,0636	L' _F	F-BC-AG-DE	0,1745
L _G	G+CD+BE+AF	-0,0214	L' _G	G-CD-BE-AF	-0,028

Nota-se que os valores dos efeitos durante a triagem apresentaram valores de sinal contrário aos esperados para os efeitos L_B (massa de argila) e

L_E (tempo de agitação), como mostrado no Tabela 4.3. Espera-se que o aumento da massa de argila diminua a concentração de corante na solução sobrenadante após adsorção. Em outras palavras, o efeito do fator argila deveria ter um sinal negativo. No entanto um resultado adverso é encontrado. No que se refere ao tempo de agitação utilizado nos ensaios, comportamento similar ao citado anteriormente foi encontrado, isto é quanto maior o tempo de agitação, menor o poder adsorptivo das argilas. Assim, um novo planejamento 2_{III}^{7-4} foi realizado, sendo espelho do planejamento inicial como mostrado na Tabela 4.2, a fim de desassociar o resultado dos efeitos.

Calculando a média aritmética dos efeitos de cada fator nos ensaios do primeiro e segundo planejamentos $((L + L') / 2)$, foram obtidos os valores dos efeitos principais desassociados. Os efeitos devidos somente às interações envolvidas entre os fatores em estudo foram obtidos pela média das diferenças $((L - L') / 2)$. Os resultados dos efeitos principais e secundários associados são mostrados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Efeitos principais e secundários associados.

Efeitos Principais		Efeitos Secundários associados.	
Efeito	Valor do Efeito	Efeito	Valor do Efeito
Tipo de Argila (A)	0,1198	(1) BD+CE+FG	0,025875
Massa de Argila (B)	-0,00262	(2) AD+CF+EG	0,168875
Temperatura (C)	-0,0421	(3) AE+BF+DG	-0,010625
Conc. de Corante (D)	0,4453	(4) AB+CG+EF	-0,072625
Tempo de Agitação (E)	-0,0326	(5) AC+BG+DF	0,082375
pH (F)	0,1868	(6) BC+AG+DE	0,012375
NaCl (G)	-0,0196	(7) CD+BE+AF	-0,047625

Pode-se notar na Tabela 4.4, pela magnitude dos valores encontrados, para os efeitos principais, que os fatores mais significativos são a concentração de corante comercial utilizado no experimento, o tipo de argila e o pH do meio,

por apresentarem em termos absolutos valores maiores em relação aos efeitos dos outros fatores. Observa-se que o valor dos efeitos da massa de argila e tempo de agitação, mesmo apresentando um valor baixo em relação aos efeitos dos outros fatores, são coerentes ao esperado pela teoria. Os sinais destes efeitos são negativos o que quer dizer, que com o aumento da massa de argila ou tempo de agitação ocorrerá à redução da concentração de corante no sobrenadante.

Para os efeitos secundários provenientes das interações que ocorrem entre os fatores em estudo, observa-se que na relação (5) AC+BG+DF (Tabela 4.4), os fatores D (concentração inicial de corante comercial) e F (pH) interagem entre si (DF). Nesta relação, as interações BG e AG associação efeitos de magnitude muito inferiores aos efeitos de D e F, de modo que podemos considerar o valor 0,082375 para o efeito, ser relativo apenas à interação DF. Este valor do efeito obtido para a interação de D e F, de modo que podemos considerar o valor 0,082375 como sendo relativo apenas à interação de DF. Portanto, ocorre um efeito antagônico na interação entre o pH e a concentração de corante inicial.

Tendo em vista que somente os fatores A, D e F foram significativos, pode se considerar como inertes as demais variáveis, os 16 experimentos elaborados correspondem a um planejamento completo 2^2 , com triplicatas, para estes dois fatores. Assim, adicionou-se mais 10 experimentos para a obtenção de uma configuração estrela. Para os fatores não significativos utilizaram-se os valores: massa argila= 7,75 g; temperatura= 36°C; tempo de agitação do sistema= 30 minutos; carga iônica (NaCl) = 10 g L⁻¹. Com a

utilização destes valores para os fatores não significativos, procurou-se usar a condição mais favorável para o processo adsorptivo, para obtenção da região de resposta mais satisfatória que seria a menor concentração do corante no sobrenadante após a adsorção.

A análise das curvas de nível geradas pelo modelo (Figura 4.1), nos mostra que a região (pH 2,16 a 3,5 (níveis -1,8 a 0) e concentração de corante inicial 1,45 a 2,8 mg mL⁻¹ (níveis -1,8 a -1,2)) fornece uma resposta mínima para a concentração de corante no sobrenadante após adsorção. Esta região se encontra parcialmente visível. Portanto, para uma melhor visualização e determinação do ponto ótimo de operação da adsorção de corante comercial em argila, foi realizado um deslocamento da superfície, adotando-se novos níveis para a otimização.

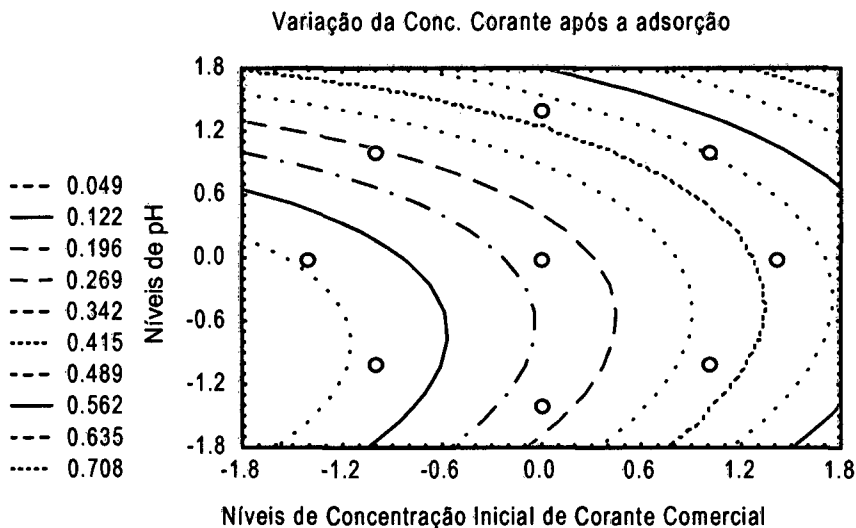


Figura 4.1: Curvas de nível para os fatores pH e Concentração inicial de corante comercial em solução (Argila Tonsil Terrana 580 FF).

Para o deslocamento da superfície, como o pH já se encontra numa faixa muito baixa (em torno de 2,8), foram redefinidos apenas os intervalos da

concentração de corante comercial inicial. Este planejamento em estrela é mostrado na Tabela 4.5, juntamente com a duplicata do ponto central.

Tabela 4.5- Redefinição dos limites de concentração inicial de corante comercial

Ensaio	Concentração Corante (mg mL ⁻¹)	pH	Conc. Corante Sobrenadante (mg mL ⁻¹)
1	0,5	2,8	0,0029
2	2,0	2,8	0,0594
3	0,5	4,3	0,0051
4	2,0	4,3	0,1238
5	0,19	3,5	0,0006
6	2,3	3,5	0,0879
7	1,25	2,5	0,0255
8	1,25	4,6	0,0613
9	1,25	3,5	0,0262
10	1,25	3,5	0,0245

Na Tabela 4.6, apresentam-se os valores obtidos para os efeitos referentes aos fatores pH e concentração de corante comercial inicialmente em solução e seus respectivos índices estatísticos.

Tabela 4.6- Cálculo dos efeitos e respectivos índices estatísticos.

	Efeito	Erro Padrão	Teste t de Student (4)	Nível p	-95%Limite de Confiança	95%Limite de Confiança
Média/Interações	0,0253	0,0070	3,6219	0,0223	0,0059	0,0447
(1)Conc. Corante (L)	0,0748	0,0070	10,6801	0,0004	0,055	0,0942
Conc. Corante (Q)	0,0209	0,00928	2,2592	0,0867	-0,0048	0,0467
(2) pH (L)	0,0293	0,0070	4,1918	0,0137	0,0099	0,0488
pH (Q)	0,0201	0,00928	2,1672	0,0961	-0,0056	0,0459
1L e 2L	0,0311	0,00988	3,1447	0,0346	0,0036	0,0585

Analisando-se a Tabela 4.6 e a Figura 4.2 do gráfico de Pareto, verifica-se que o termo linear (L) da concentração de corante inicial em solução, o termo linear (L) do pH, a interação entre os dois termos lineares (1L e 2L) são significativos, como é confirmado pelos índices estatísticos apresentados.

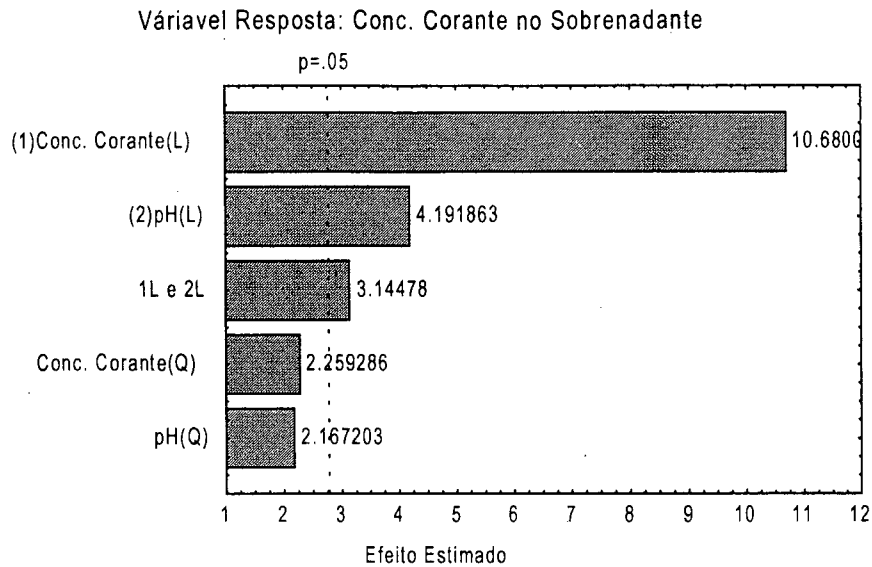


Figura 4.2: Gráfico de Pareto.

Na Figura 4.3, observa-se uma boa concordância. Os resíduos são relativamente pequenos e os valores observados experimentalmente são satisfatoriamente representados pelo modelo.

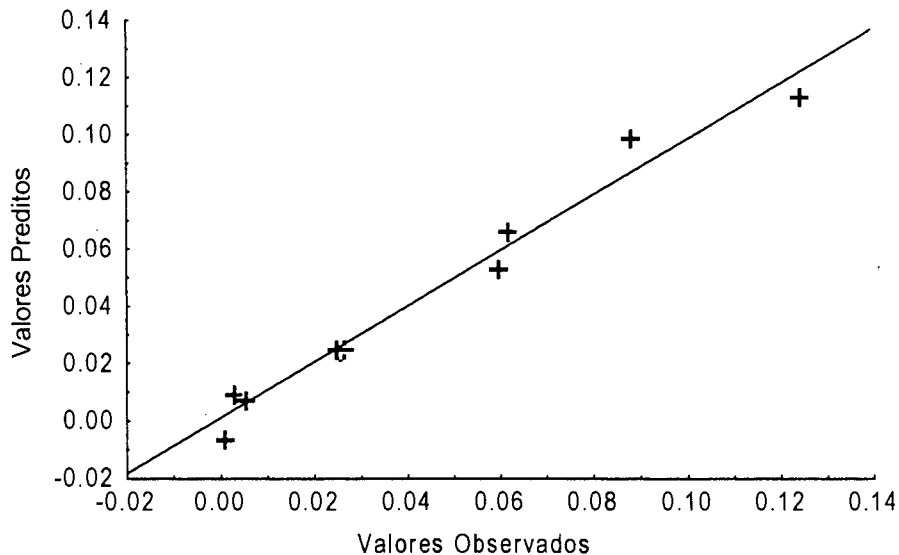


Figura 4.3: Gráfico dos Valores preditos e Valores observados.

Através da Figura 4.4 pode-se observar as curvas de nível correspondentes à superfície de resposta gerada pelo modelo quadrático.

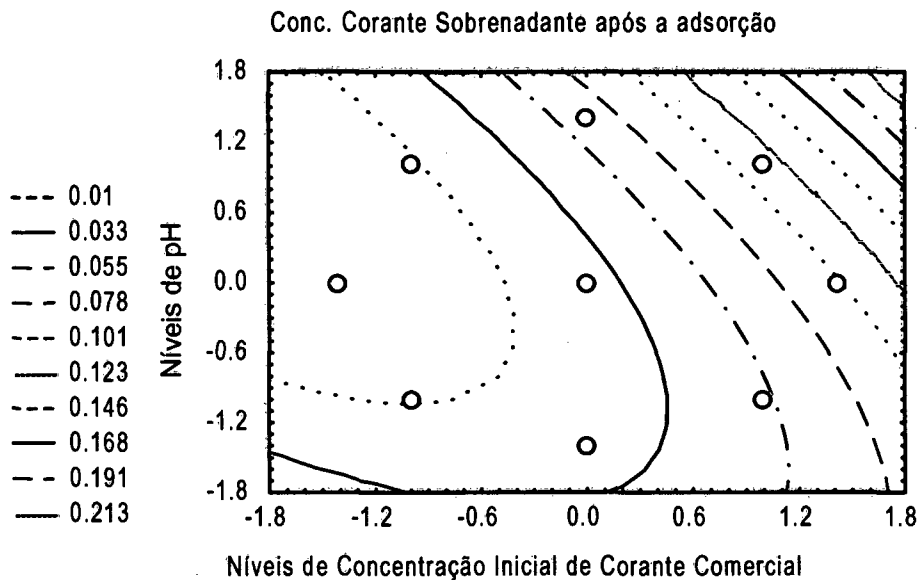


Figura 4.4: Curvas de nível para os fatores pH e Concentração inicial de corante comercial em solução (2ª otimização).

Conforme mostra a Figura 4.4 verifica-se que com a redução do pH e da concentração inicial de corante comercial de repolho, a concentração de corante no equilíbrio, após a adsorção, encontra-se num nível mínimo na região ótima de processo em pH 3,0 a 4,9 (níveis -0,6 a 1,67) e concentração de corante inicial 0,8 a 0 mg mL⁻¹ (níveis -0,6 a -1,8). O modelo para a adsorção do corante comercial em argila é representado pela Equação 4.1.

$$C = 0,0253 + 0,0373 C_0 + 0,01467 \text{ pH} + 0,0104 C_0^2 + 0,01006 \text{ pH}^2 + 0,01555 C_0 \text{ pH} \quad (4.1)$$

onde:

C = Concentração de corante comercial na solução sobrenadante após adsorção;

C₀ = Concentração inicial de corante comercial de repolho roxo.

A Tabela 4.7, mostra a análise de variância (ANOVA) do modelo obtido.

Tabela 4.7– Análise de variância para o rendimento da adsorção do corante pela argila.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade (v)	Média Quadrática	F _{v₁, v₂} calculado	F _{v₁, v₂} tabelado
Regressão	0,0147998	5(v ₁)	0,002959		
Resíduos	0,0003912	4(v ₂)	9,78E-05	30,3	6,26
F. Ajuste	0,0003897	3(v ₁)	0,000129		
Erro puro	0,0000014	1(v ₂)	1,445E-06	89,0	215,7
Total	0,0151910	9			

Varição explicada: 97,42%

Varição máxima explicável: 99,99%

Pode-se observar na Tabela 4.7, que a soma quadrática dos erros é muito pequena, o que nos indica que o modelo é bom. Observando os valores da distribuição F calculados para os resíduos em relação à regressão, vemos que ele é quase 5 vezes o * valor da distribuição F tabelado. Deste modo entendemos que a regressão é significativa, podendo ser usada para fins de predição. Do mesmo modo, os valores dos resíduos frente à regressão não são significativos. O erro puro encontrado é praticamente desprezável. O valor da variação explicada é bastante alto frente à variação máxima explicável, que é praticamente 100%. Todos os índices estatísticos mostram que o modelo ajustado descreve bem os resultados experimentais. As variáveis que durante a triagem se mostraram pouco representativas frente ao pH e concentração de corante foram desprezadas. Isto provoca um desvio do modelo (Equação 4.1) de 0,4% em relação aos pontos experimentais.

* Valor da distribuição F tabelado obtido da Tabela A.4 p.298 (BARROS et al, 1996)

4.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética experimental de adsorção foi realizada em três condições diferentes para o processo em batelada, conforme mostra a Figura 4.5.

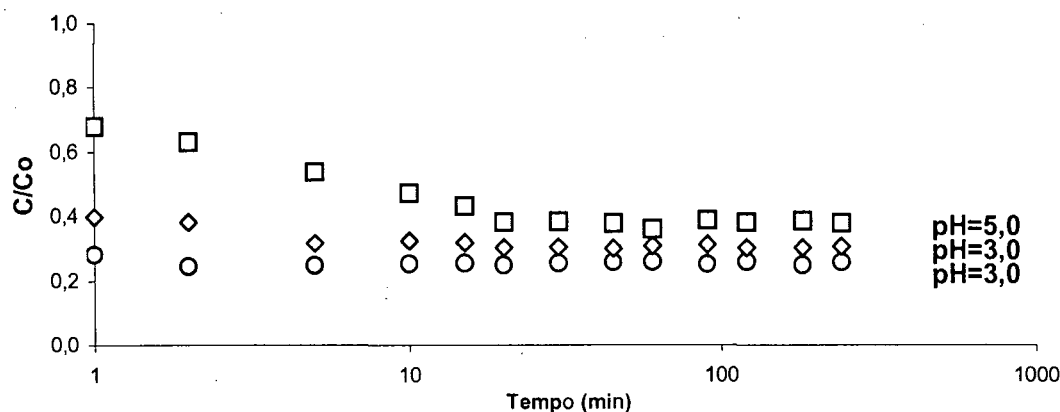


Figura 4.5: Cinética de Adsorção em batelada (Argila Tonsil Terrana 580 FF)

Observa-se que o abaixamento do pH no meio adsorvente, que inicialmente se encontrava a pH 5,0, acentua consideravelmente a velocidade na qual ocorre o processo de adsorção do corante comercial pela argila, aumentando também em alguma extensão a massa adsorvida. Este incremento na *performance* do processo adsorptivo é devido provavelmente ao aumento do nível de ionização do meio devido ao abaixamento do pH do mesmo, que pode favorecer a adsorção. (MOREIRA et al., 1998; GERMÁN-HEINS e FLURY, 2000; HARRIS et al, 2001)

Pode-se ainda notar que as cinéticas de adsorção do corante comercial e "*in natura*" seguem um comportamento similar, com uma queda brusca da concentração inicial de corante no sobrenadante nos primeiros instantes de

contato, alcançando-se o equilíbrio num tempo de aproximadamente 30 minutos para as três diferentes situações estudadas.

4.3 DETERMINAÇÃO DA ENTALPIA APARENTE DA ADSORÇÃO DE CORANTE COMERCIAL DE REPOLHO ROXO POR ARGILA EM BATELADA

Através da Figura 4.6 foram obtidos os valores da constante "A" (Equação 3.1) referentes aos valores da declividade das isotermas obtidas a 25, 40, 50 e 70°C.

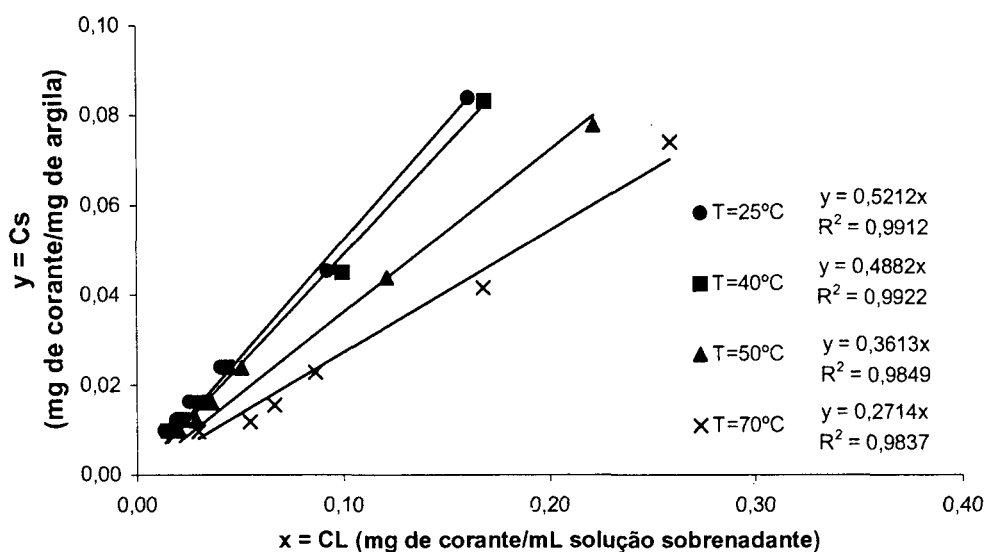


Figura 4.6: Isotermas de Adsorção de Corante Comercial de repolho roxo em argila a diferentes temperaturas.

A Tabela 4.8 mostra valores das variáveis referentes, à Equação 3.1, e os respectivos valores linearizados segundo de $1/T$ e $\ln K$.

Tabela 4.8-Valores utilizados para o cálculo da entalpia segundo Equação 3.1.

Temperatura	K	1/T	ln K
25	0,5212	0,003356	-0,65162
40	0,4882	0,003195	-0,71703
50	0,3613	0,003096	-1,01805
70	0,2714	0,002915	-1,30416

A entalpia de adsorção aparente foi calculada por regressão linear com base na constante de Henry, K , para as temperaturas de 25°C a 70°C. O valor obtido foi de $-13,02 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($-3,1 \text{ kcal mol}^{-1}$), um valor baixo, que pode indicar adsorção exotérmica e provavelmente física. Segundo MASEL (1996) as energias típicas da adsorção química ficam na faixa compreendida entre os valores de 15 a 100 kcal mol^{-1} , para moléculas simples, e de 2 a 10 kcal mol^{-1} para adsorção física.

4.4 ESTUDO DA ADSORÇÃO EM BATELADA DE AÇÚCARES DO EXTRATO “*in natura*” DE SUCO DE REPOLHO ROXO EM ARGILA.

Na adsorção em batelada do corante de repolho roxo em argila Tonsil Terrana 580 FF, procurou-se estudar se, juntamente com o corante, estariam sendo adsorvidos açúcares presentes na composição natural do suco do repolho roxo (30 a 40 mg mL^{-1}), os quais prejudicariam a conservação do corante. Na Figura 4.7 mostra-se a variação de concentração de açúcares adsorvidos para diferentes massas de adsorvente presente no meio.

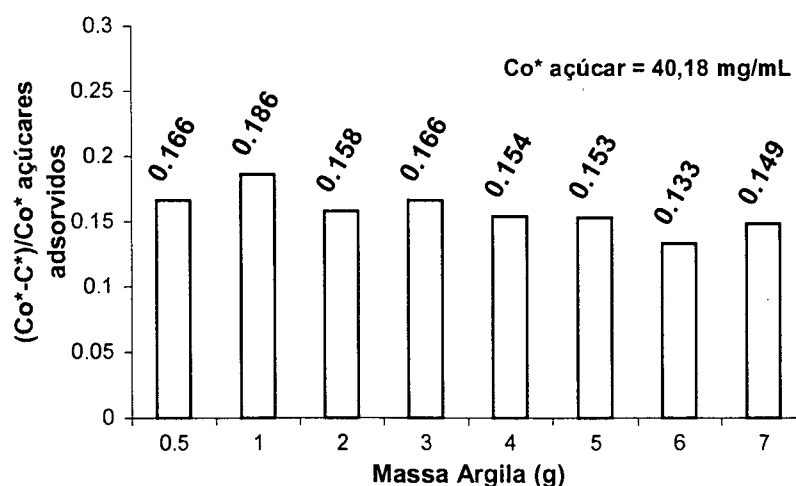


Figura 4.7: Adsorção de açúcares pela Argila Tonsil Terrana 580 FF do extrato de suco natural de Repolho Roxo, com concentração inicial de corante de $2,22 \text{ mg mL}^{-1}$.

Pode-se observar que a argila Tonsil Terrana 580 FF adsorve uma parcela relativamente pequena em torno de 16% de açúcares inicialmente presentes no suco de repolho roxo (C_0 açúcar = 40,18 mg mL⁻¹). Mesmo quando se aumenta a massa de argila em cerca de 1300%, não ocorre uma variação significativa no teor de açúcar adsorvido. Este resultado atesta uma boa seletividade da argila quanto à adsorção preferencial do corante em relação aos açúcares presentes no meio.

4.5 ENSAIOS COM AS COLUNAS DE ADSORVENTE.

Nesta seção serão analisados os resultados obtidos experimentalmente para os ensaios em coluna. Preliminarmente à obtenção das curvas de eluição em diferentes condições, foram realizados diversos testes referentes ao acondicionamento da argila no interior da coluna e testes de fluxos para minimizar a colmatção e posterior rompimento do leito. Também se tentou realizar uma sinterização da argila para formar pequenos cilindros para o recheio da coluna, evitando assim que a argila seca viesse a se transformar numa pasta altamente viscosa e impermeável quando em contato com as soluções em estudo. Segundo MURRAY (2000) as argilas esmectíticas apresentam altíssima viscosidade quando hidratadas.

Esta alteração da argila para uma pasta viscosa quando em contato com a solução de corante, impede o escoamento das soluções no interior da coluna. Para remover este empecilho, pelo menos dois métodos de sinterização foram testados.

O primeiro teste envolveu um tratamento térmico em diferentes temperaturas (300, 500, 700, 1000 °C), por dois tempos de duração (10 e 30 minutos). Na menor temperatura e tempo de 10 minutos, os cilindros formados (diâmetro= 1,5 mm e comprimento= 7 mm) ao entrarem em contato com a solução se desintegraram. Por outro lado, nas outras condições, onde se formaram cilindros estáveis, que não se dissolviam, a argila perdeu totalmente suas características adsorptivas com relação ao corante.

O outro método testado empregou elementos de liga, como carboximetil celulose e amido. A carboximetil celulose, quando em liga com a argila se dissolve em contato com a solução de corante e provoca um aumento do pH do meio. O amido também não foi satisfatório, pois solubilizava a liga com a argila durante o contato com a solução de corante.

Para solucionar o problema, adicionou-se uma substância relativamente inerte à argila, escolhendo-se para tal a areia de duna. Testaram-se diferentes composições percentuais de argila e areia no recheio da coluna, bem como diferentes vazões de líquido. Para minimizar o fenômeno de colmatação durante o transcorrer dos ensaios, adotou-se uma composição em peso de 2,5% de argila e 97,5 % de areia de duna e um limite superior, para a velocidade intersticial de poro em torno de $0,35 \text{ cm min}^{-1}$.

4.5.1 Curvas de Ruptura e Eluição para Colunas de Areia de Duna.

Realizou-se um estudo com leitos constituídos apenas por areia, para se averiguar o poder adsorptivo da areia sobre o corante e se este poder era significativo frente ao da argila. Para isso, foram realizados testes utilizando

diferentes concentrações iniciais de corante comercial de repolho roxo. Os resultados mostrados na Figura 4.8 se apresentam na forma de curvas compostas por um ramo inicial e um posterior, envolvendo a adsorção (curva de ruptura) e dessorção (curva eluição), respectivamente.

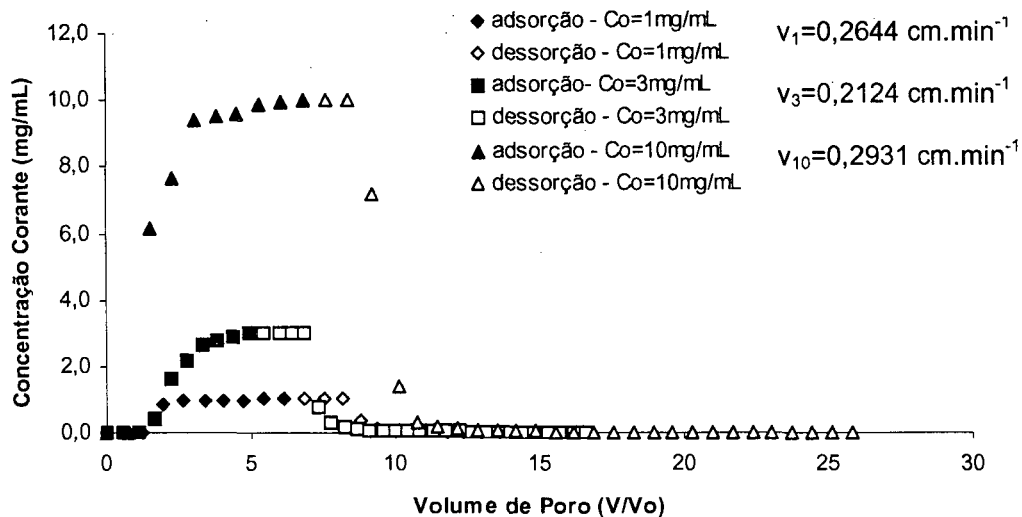


Figura 4.8: Curvas experimentais de ruptura e eluição em colunas de areia de duna.

Frente à adsorção do corante comercial, nas colunas compostas por 2,5% de argila e 97,5% de areia, como se verá adiante, conclui-se que a areia poderá causar pequena interferência no início do processo adsorptivo, porque pouco adsorve e se satura num período curto. Na Tabela 4.9, apresenta-se às massas adsorvidas de corante de areia no meio composto.

Tabela 4.9: Massa adsorvida em colunas de areia de duna e em colunas com 97,5% de areia e 2,5% de argila Tonsil Terrana 580 FF.

Concentração Inicial de Corante Comercial (mg mL^{-1})	Massa total adsorvida de corante na Coluna somente areia em sua composição (mg)	Massa total adsorvida de corante na Coluna contendo 97,5% de areia de duna e 2,5% de argila Tonsil Terrana 580 FF (mg)
1	1,20	286,95
3	20,10	297,96
10	20,13	445,25

Portanto, as colunas que têm em sua composição argila, apresentam adsorção muito superior em relação às colunas de areia de duna. Conclui-se, que a areia não é um meio totalmente inerte ao processo, porém esta interferência pode ser considerada desprezável frente ao poder adsorptivo da argila.

4.5.2 Estudo de soluções usadas durante a dessorção.

Inicialmente procurou-se fazer a dessorção do corante com solução tampão Kolthoff de pH 10 (Na_2CO_3 0,1 M, HCl 0,1 M e H_2O na proporção de 50:20:30 em volume) (MORITTA e VIEGAS, 1995). Através da mudança de pH mudariam as cargas presentes no meio e conseqüentemente as ligações entre a argila e o corante, seriam revertidas. No entanto, este método produz uma dessorção, em torno de 38% menor, quando comparado ao emprego de solução composta por etanol, água e ácido cítrico, na proporção (70:30:5) v/v/p. Na Figura 4.9 além da curva de ruptura inicial do corante comercial de repolho roxo de concentração inicial igual a 5 mg mL^{-1} , para coluna de argila e 97,5% de areia, são apresentadas duas curvas de eluição correspondentes aos dois métodos citados.

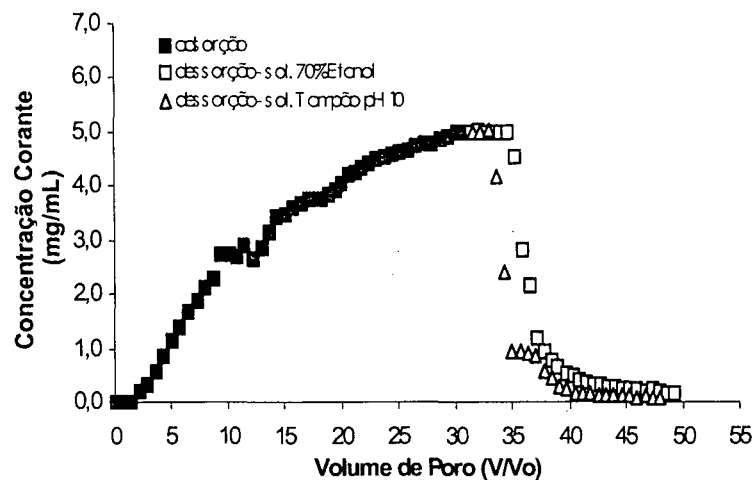


Figura 4.9: Curvas experimentais de ruptura e eluição para diferentes soluções utilizadas na dessorção do corante comercial de repolho roxo, com concentração inicial de 5 mg mL^{-1}

A partir da constatação da melhor restituição (dessorção) do corante, definiu-se para os ensaios posteriores a utilização da solução composta por etanol, água e ácido cítrico, na proporção acima citada. Na Figura 4.9, pode-se observar também uma peculiaridade durante a adsorção, onde a cerca de 3 mg mL^{-1} , ocorre um “ombro” na curva. Este comportamento se mostrou característico para as demais curvas experimentais de ruptura para o corante comercial, e que serão estudadas a seguir.

4.5.3 Curvas de ruptura e eluição para o corante comercial de repolho roxo em colunas com 2,5% de argila e 97,5% de areia.

Na Figura 4.10, são mostradas as curvas de ruptura e eluição obtidas experimentalmente, para diferentes concentrações iniciais de corante comercial em coluna de composição de 2,5% de argila e 97,5% de areia de duna.

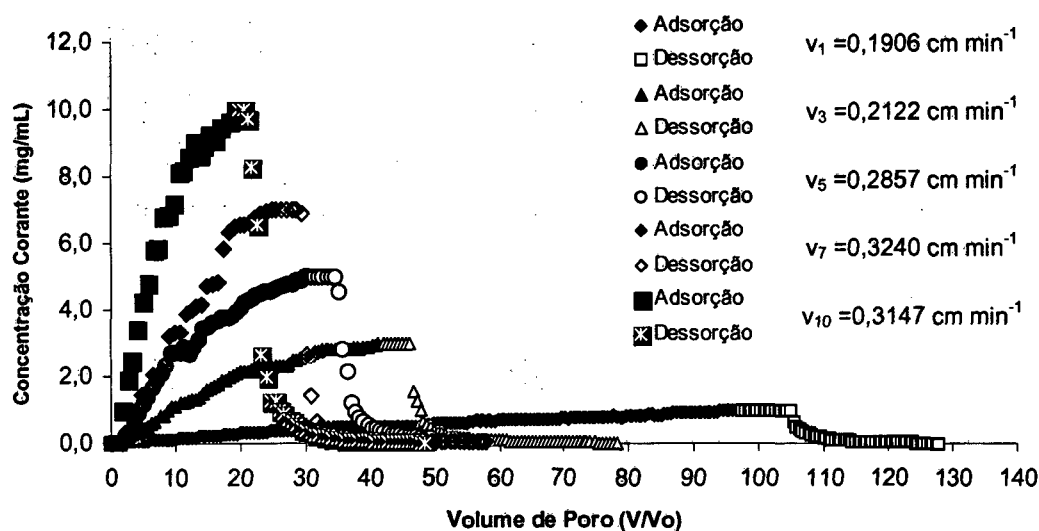


Figura 4.10: Curvas Experimentais de ruptura e eluição do corante comercial de repolho roxo em diversas concentrações para colunas de argila e areia.

Como foi observado anteriormente, no estudo realizado usando a técnica de planejamento experimental, a concentração de corante é um fator significativo durante o processo adsorptivo. Este aspecto é novamente observado, nas curvas de ruptura do corante comercial, onde o tempo necessário para a total saturação da coluna pelo corante, expresso em número de volumes de poro, é influenciado diretamente pela concentração: quanto maior a concentração menor o volume de solução de corante necessário para saturar a coluna. Outro aspecto observado, é que nos primeiros volumes de poro, as frações de amostra obtidas na saída da coluna acusam a presença do corante de repolho roxo, indicando que a argila ainda isenta de adsorbato não consegue reter prontamente o total de corante injetado na coluna.

Quando se realizou a dessorção, ocorreu uma redução brusca da concentração do corante comercial de repolho roxo nas frações obtidas na saída da coluna. Posteriormente, se verificou uma cauda alongada,

caracterizando a existência de uma cinética lenta de restituição do corante a partir do meio adsorvente. Este comportamento se mostrou característico para o conjunto de ensaios mostrados na Figura 4.10.

Durante a coleta das primeiras frações de solução, observou-se o aparecimento de uma coloração marrom. Isto poderia estar relacionado a um processo de oxidação das antocianinas pelo contato com o oxigênio do ar ao sair da coluna. Entretanto, devido à dificuldade de se distinguir visualmente a cor a baixas concentrações e também pelo fato de se ter tratado previamente a solução do corante com antioxidante ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ a $0,02 \text{ g mL}^{-1}$), e protegida na coluna da ação da luz com papel alumínio, acredita-se ser essa coloração marrom mais facilmente aplicável pela turbidez da solução provocada por partículas de argila em suspensão.

As primeiras frações da eluição (dessorção) apresentaram a presença de sólidos em suspensão juntamente com o corante restituído, provocando quando da leitura no espectrofotômetro a obtenção de valores de concentração superiores à concentração inicial injetada na coluna. Por isso, fez-se necessária a prévia centrifugação das amostras para posterior leitura. Este excesso de sólidos em suspensão não foi observado durante a adsorção.

O total de sólidos centrifugado atingiu um valor médio de 4% da massa de argila inicialmente contida na coluna. Segundo MIYAMOTO et al (2000) pode ocorrer a formação de agregados entre os íons metálicos da argila com a antocianina, explicando a presença desta turbidez e a presença de sólidos.

Na Tabela 4.10, são apresentadas as massas retidas e restituídas de corante, relativas às curvas de ruptura e de eluição da Figura 4.10. Também

são indicados os percentuais de massa de corante restituídos e os respectivos tempos de duração do processo.

Tabela 4.10- Performance da coluna com 2,5% de argila em diferentes concentrações iniciais de corante comercial de Repolho Roxo

Conc. Inicial de Corante Comercial (mg mL ⁻¹)	Massa retida (mg corante)	Massa restituída (mg corante)	Tempo de duração (min)		Percentual em massa corante Restituído
			Adsorção	Adsorção + Dessorção	
1	286,95	66,52	4850	6550	23,18
3	297,96	109,96	1875	3500	36,90
5	340,53	162,35	1125	1850	47,67
7	445,25	189,96	800	1900	42,66
10	384,12	186,82	625	1750	48,63

Durante o estudo em batelada, determinou-se, através do cálculo da entalpia aparente de adsorção, que o processo se afigurava tipicamente físico, devido ao baixo valor encontrado. A partir da Tabela 4.10, constata-se que maiores valores de concentração de corante e em conseqüência menores tempos de residência e duração total do experimento produziram maiores valores de restituição, próximo a 50%. Quando, porém diminuiu-se a concentração para 3 e 1 mg mL⁻¹, que têm tempo de realização do experimento de 3500 e 6550 minutos respectivamente, ocorre um decréscimo gradativo do valor de restituição.

Nos experimentos em batelada, em vista da rápida cinética observada, adotou-se o tempo de 30 minutos, para a obtenção do equilíbrio entre a concentração de corante no sobrenadante e a que se encontrava no interior das partículas da argila. Especula-se que possa ocorrer durante o processo de adsorção em coluna, uma interação mais forte entre o corante e a argila, devido ao tempo de contato ser mais prolongado. Isto promoveria a formação

de agregados entre o corante e partículas de argila, como mencionado anteriormente.

Como será visto no próximo capítulo sobre modelagem, a fração de líquido estagnado dentro da coluna terá um papel fundamental para que se possa descrever o comportamento da curva de ruptura referente à etapa de adsorção. Será admitido que a fixação irreversível do corante, se dará apenas através da água estagnada presente nos poros, sendo que o corante na fração de água móvel será arrastado pelo fluxo permitindo alguma adsorção física, sem um contato mais prolongado com o meio adsorvente. Este comportamento é diferente do encontrado num processo em batelada, onde o adsorvente se encontra em agitação. Na Figura 4.11, é mostrado a variação do percentual de restituição com o tempo. Extrapolando-se o valor de restituição para o tempo=0, com o auxílio da equação exponencial ajustada, obter-se-ia uma restituição de 52,85% do corante inicialmente retido.

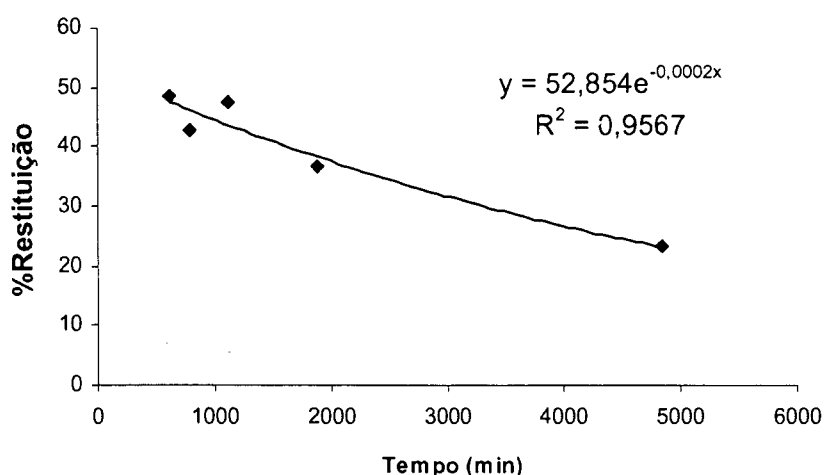


Figura 4.11: Variação do Percentual de Restituição do corante retido em coluna contendo argila e areia com o tempo decorrido para realização do experimento

4.5.6 Variação da Vazão com o Transcorrer dos Experimentos em Coluna.

Foi feito o acompanhamento da variação da vazão durante o processo.

Os resultados são mostrados nas Figuras 4.12 abaixo:

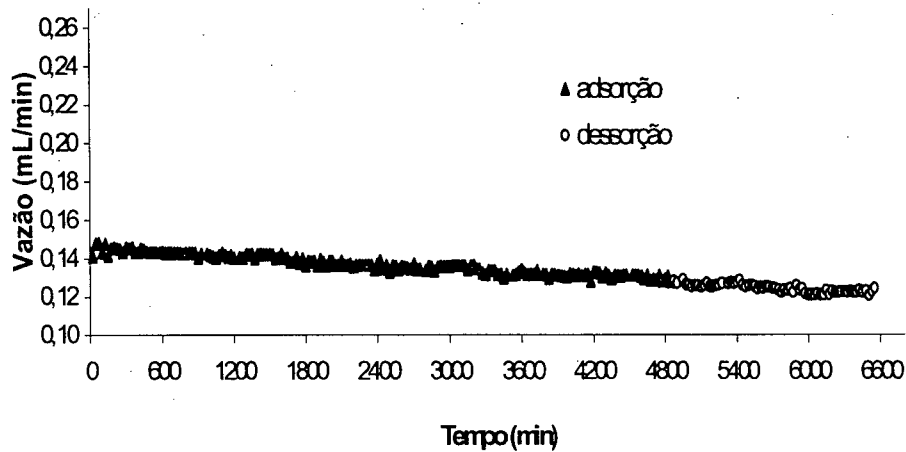


Figura 4.12a: Variação da vazão com o tempo na coluna de argila e areia com solução de alimentação de 1 mg mL^{-1} de corante comercial de repolho roxo.

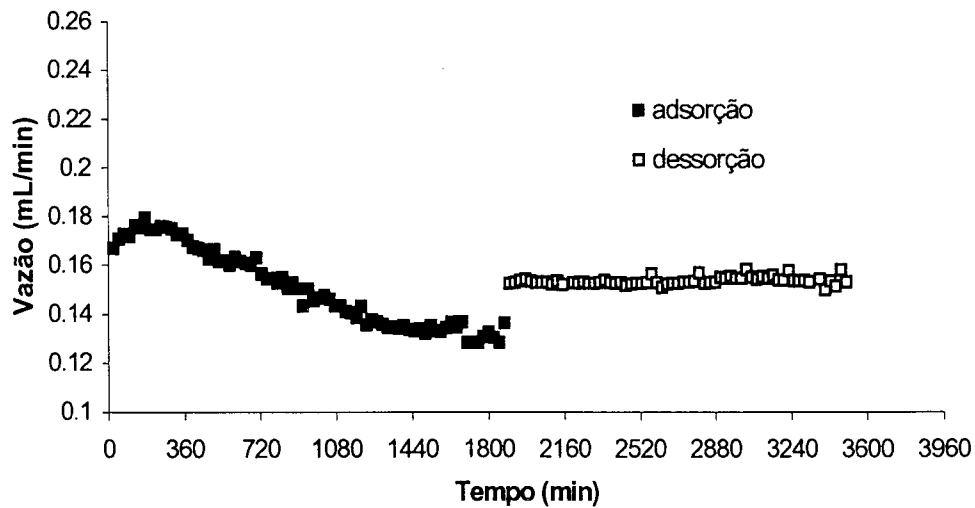


Figura 4.12b: Variação da vazão com o tempo na coluna de argila e areia com solução de alimentação de 3 mg mL^{-1} de corante comercial de repolho roxo.

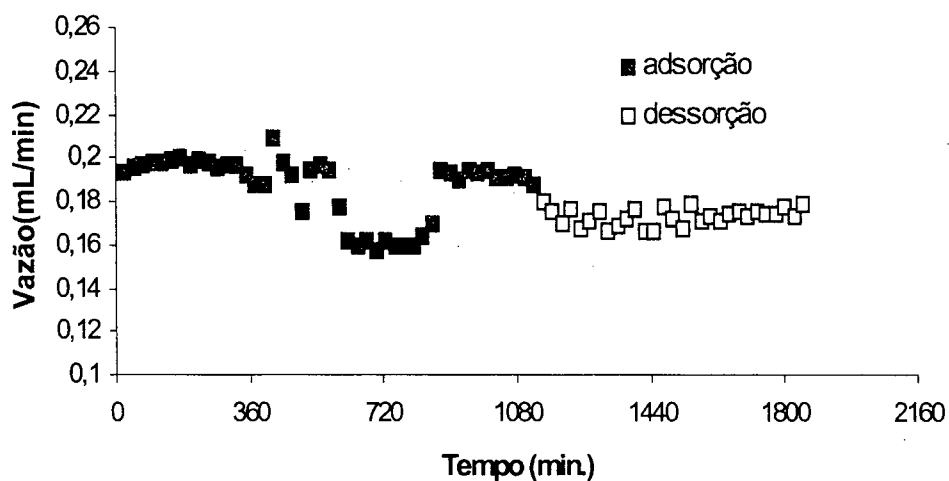


Figura 4.12c: Variação da vazão com o tempo na coluna de argila e areia com solução de alimentação de 5 mg mL⁻¹ de corante comercial de repolho roxo.

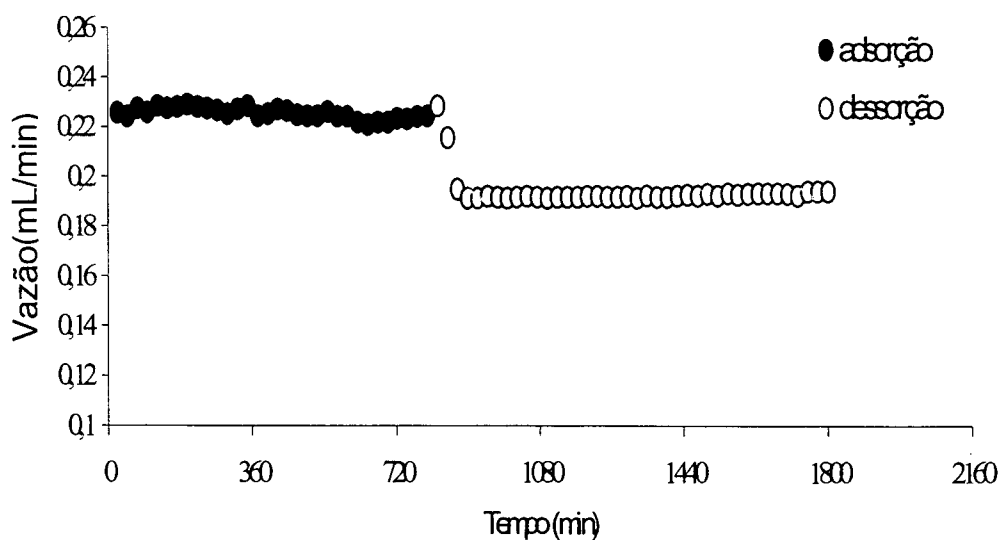


Figura 4.12d: Variação da vazão com o tempo na coluna de argila e com solução de alimentação de 7 mg mL⁻¹ de corante comercial de repolho roxo.

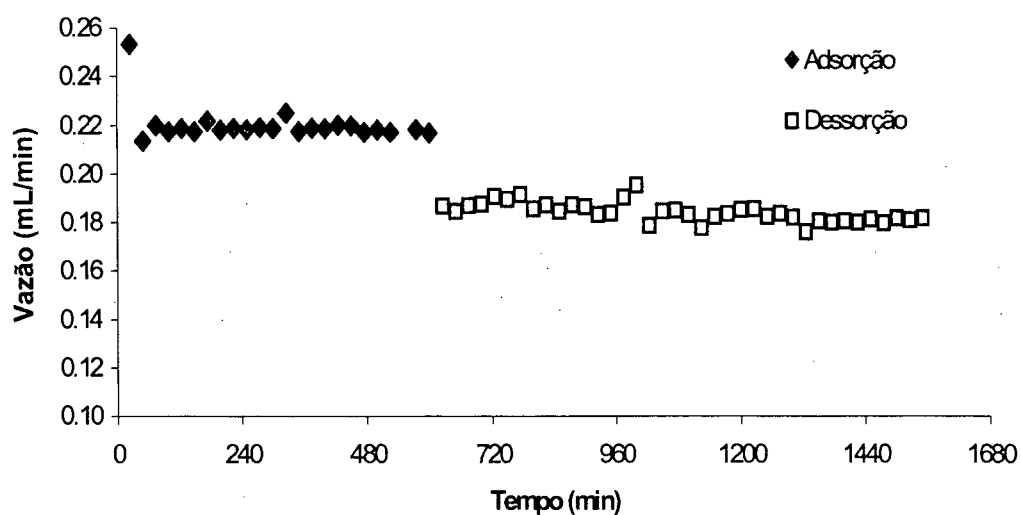


Figura 4.12e: Variação da vazão com o tempo na coluna de argila e areia com solução de alimentação de 10 mg mL^{-1} de corante comercial de repolho roxo.

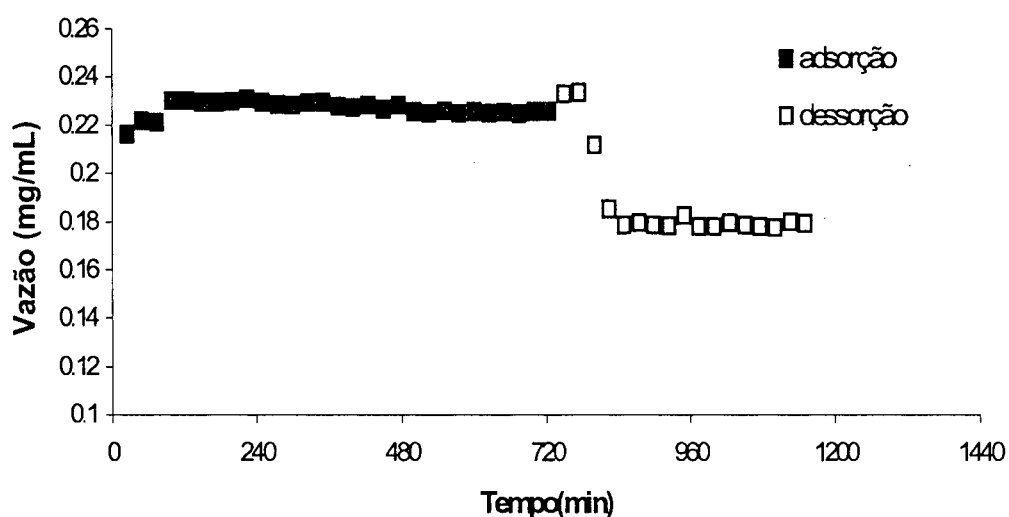


Figura 4.12f: Variação da vazão com o tempo na coluna de Amberlite e areia com solução de alimentação de 10 mg mL^{-1} de corante comercial de repolho roxo.

Verifica-se que nas Figuras 12a e 12b, a vazão diminuiu gradativamente com o tempo. Em particular o ensaio com concentração inicial igual a 1 mg mL^{-1} de corante, se apresentou como o mais problemático, tendo sido necessária a realização de quatro testes no total. Nos três primeiros, além do

declínio da vazão, ocorreu uma severa colmatação ocasionando a ruptura do leito e impedindo o escoamento.

A colmatação é decorrente do deslocamento das partículas de argila nos macroporos do leito, constituído em grande parte por areia. Este fenômeno é característico de meios que possuem argila em sua composição e outros componentes com diâmetro de partícula superior, como a areia, conforme observado por JACOBSEN et al (1997) e BRADY (1989). Outro aspecto observado foi a brusca mudança de vazão, quando da troca dos meios fluidos, na passagem ao processo de eluição (dessorção). A troca da solução de corante e tampão pela solução de etanol, provoca grande mudança nas características no meio, principalmente relacionadas à alteração de polaridade do solvente, da força iônica e das interações com a estrutura cristalina da argila.

Na Figura 4.12c, observa-se uma grande perturbação na vazão durante a etapa de adsorção do corante pela argila, sendo que esta coincide com uma “quebra” localizada na metade da curva de ruptura da Figura 4.9, possivelmente devido a um rearranjo no empacotamento do recheio no interior da coluna.

4.5.7 Estudo da adsorção de corante comercial de repolho roxo, realizado em dois ciclos, sem a substituição do recheio da coluna.

Neste item, é estudada a reutilização do meio adsorvente para um processo de adsorção e eluição subsequente. Foram realizados dois experimentos usando colunas constituídas por argila Tonsil Terrana 580 FF

(2,5%) e areia de duna (97,5%). Para a alimentação do processo, utilizou-se solução de corante comercial de concentração de 5 mg mL^{-1} ; uma concentração intermediária entre as concentrações empregadas nos demais experimentos.

No primeiro experimento, entre o final do primeiro ciclo e o início do segundo ciclo, foi realizada a passagem de solução tampão por um período de 1 hora para a retirada (lavagem) do solvente utilizado na dessorção. Já no segundo experimento, não se lavou o solvente de dessorção com tampão antes de se dar início ao segundo ciclo. Os resultados são mostrados na Figura 4.13.

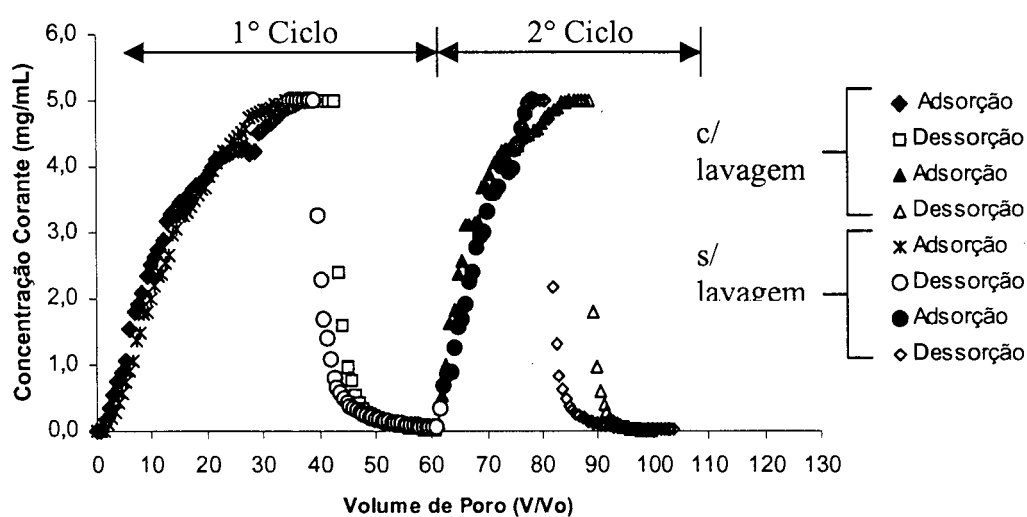


Figura 4.13: Comparativo entre Curva Experimental de ruptura e eluição em processos de dois ciclos, com e sem lavagem, empregando solução tampão entre o primeiro e segundo ciclo de operação.

Comprova-se que o uso da solução tampão para a lavagem da solução composta por etanol, água e ácido cítrico, entre um ciclo de operação e o próximo ciclo, melhora significativa na *performance* do processo. Para uma melhor análise dos resultados obtidos com a reutilização da coluna num

segundo ciclo de operação a *performance* da coluna está registrada na Tabela 4.11.

Tabela 4.11- *Performance* da coluna de argila e areia com alimentação de solução de corante comercial de repolho roxo de 5 mg mL⁻¹, em dois ciclos.

Processo Dois Ciclos	Massa retida de corante comercial (mg corante)		Massa restituída de corante comercial (mg corante)		Percentuai em massa corante Restituído	
	1º Ciclo	2ºCiclo	1ºCiclo	2ºciclo	1ºCiclo	2ºciclo
Com lavagem entre um ciclo e outro	412,31	221,77	186,68	92,24	45,27	41,59
Sem lavagem entre um ciclo e outro	402,61	179,02	177,31	62,69	44,04	35,01

Observa-se na Tabela 4.11, que ocorre uma redução da massa de corante adsorvida do primeiro ciclo para o segundo, em ambas as condições descritas, num percentual próximo a 50%. Portanto, aproximadamente metade dos sítios adsorptivos da argila se encontra não disponível para a segunda adsorção.

Por outro lado, o ensaio que teve a lavagem com solução tampão entre um ciclo e outro, apresentou um percentual de restituição semelhante para os dois ciclos. Outro aspecto a se notar nos ensaios com ou sem lavagem entre um ciclo e outro é que os valores de massa retida no segundo ciclo e a massa restituída no primeiro ciclo apresentam-se próximos, o que indica a disponibilidade, para a adsorção no segundo ciclo, dos sítios adsorptivos liberados na primeira dessorção, permanecendo uma parcela de massa de corante fixada, o que reduz a capacidade adsorptiva do primeiro para o segundo ciclo.

Nas condições estudadas para realização da operação em ciclos, com reutilização do leito inicial, o processo se mostrou limitado pela redução acentuada do poder adsortivo da argila.

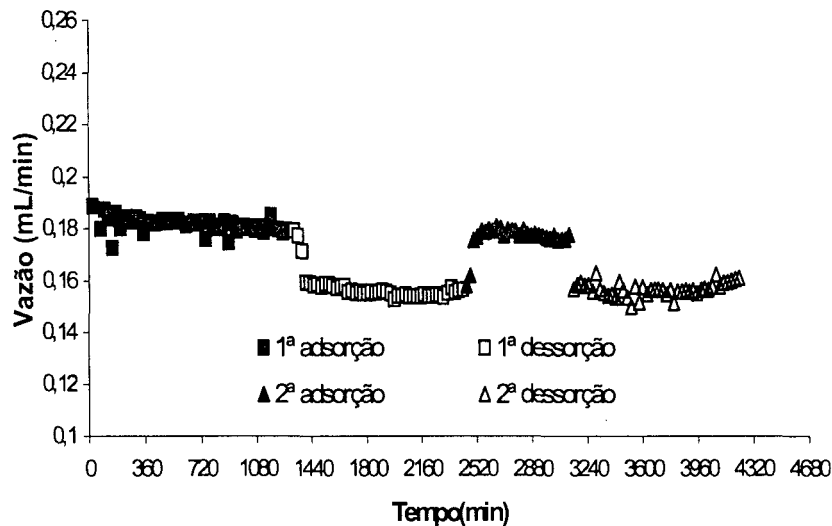


Figura 4.14 Variação da Vazão com o tempo na coluna de adsorção, sem lavagem com solução tampão entre o primeiro e segundo ciclo de operação.

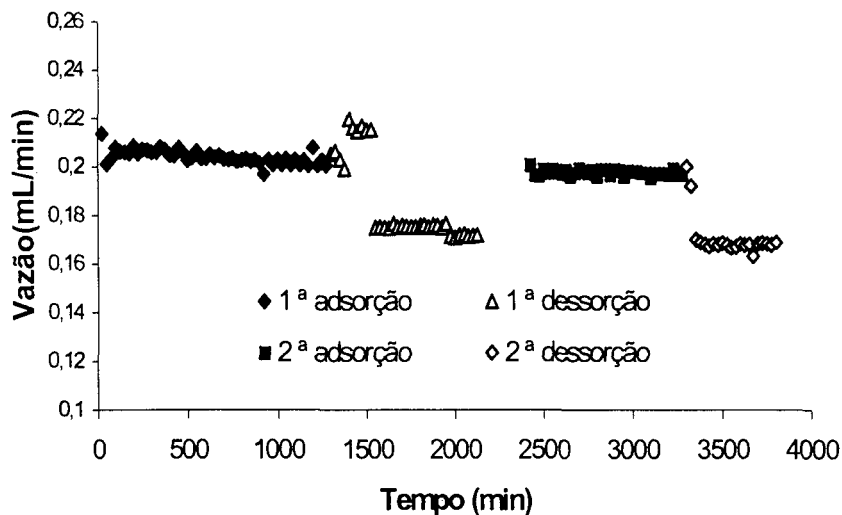


Figura 4.15 Variação da Vazão com o tempo na coluna de adsorção, com lavagem empregando solução tampão entre o primeiro e segundo ciclo de operação.

Nas Figuras 4.14 e 4.15, observa-se um comportamento similar da vazão nos dois casos. O uso da solução tampão para a reutilização da coluna, não acentuou o efeito de colmatação visto que o tempo de lavagem é pequeno frente ao período total de realização dos ensaios. É interessante também observar que em grande parte se recuperou a permeabilidade da coluna ao se voltar a utilizar a solução de corante no início do segundo ciclo. Isto demonstra a reversibilidade da queda na vazão produzida pela injeção da solução alcoólica.

4.5.8 Estudo comparativo entre coluna contendo Amberlite e coluna de argila Tonsil Terrana 580 FF.

Comparou-se o desempenho entre duas colunas apresentando adsorventes diferentes, com percentual de 2,5% de adsorvente e 97,5% de areia de duna. Os adsorventes utilizados foram argila Tonsil Terrana 580 FF e Amberlite XAD7HP, as curvas de eluição para ambas as colunas são mostradas na Figura 4.16.

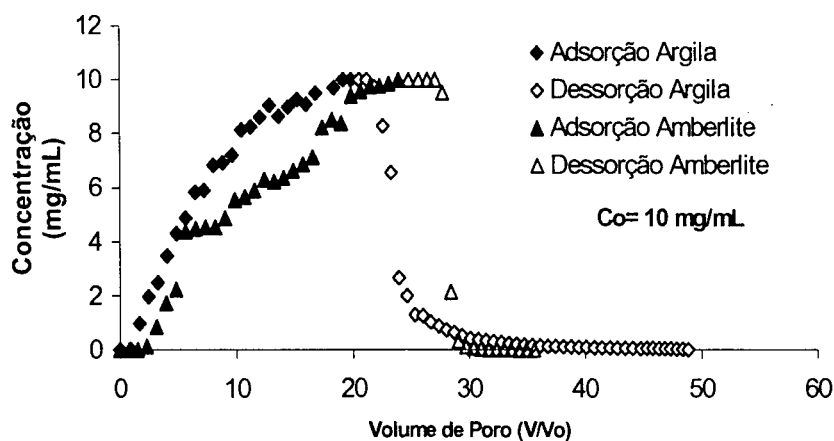


Figura 4.16 – Curvas Comparativas Experimentais de ruptura e eluição do corante comercial de repolho roxo em colunas com diferentes meios adsorventes.

Ao se examinar a Figura 4.16, verifica-se que a Amberlite XAD7HP apresenta uma etapa de maior duração para a saturação da coluna com o corante, adsorvendo no seu total 582,54 mg de corante comercial de repolho roxo. Por outro lado a argila Tonsil Terrana, apresentou uma adsorção de 384,12 mg de corante, cerca de 34% menos massa adsorvida que a Amberlite. Porém, durante a eluição, a argila apresentou uma restituição de 48,63%, enquanto que a Amberlite restituiu um percentual de apenas 26,48%. Esta diferença de comportamento é devida, a vários fatores, como as estruturas dos adsorventes, composição química, tamanho de poros, entre outros. Neste estudo, pode-se verificar que o corante apresenta um alto grau de adsorção tanto sobre argila como sobre um polímero adsorvente, porém a sua posterior dessorção traria dificuldades em aplicações industriais.

Destes resultados, conclui-se que a argila apresentou uma restituição do corante cerca de 21% superior a Amberlite, o que credencia a argila Tonsil Terrana 50 FF como um adsorvente promissor para o corante de repolho roxo.

4.5.9 Adsorção em argila do Extrato de Repolho Roxo “*in natura*”.

Depois de estudar diferentes aspectos relacionados ao processo, bem como delimitar parâmetros de operação (faixa de velocidade intersticial de poro, solução dessorvente e composição mássica do recheio) da adsorção do corante comercial de repolho roxo em argilas, procurou-se estender o estudo, utilizando-se como solução de alimentação da coluna, extrato de suco de repolho roxo “*in natura*” a fim de conferir ao problema maior interesse prático, ao se empregar a matéria-prima e fonte original de corante.

4.5.9.1 Estudo da Adsorção de Açúcares pela Argila Tonsil Terrana 580 FF.

Diferentemente do corante comercial, como foi visto anteriormente, o extrato de repolho roxo apresenta uma grande quantidade de açúcares em sua composição. Primeiramente, procurou-se averiguar se o comportamento encontrado em batelada em relação à adsorção destes açúcares, persistia nos ensaios em coluna. Os resultados são mostrados na Figura 4.17.

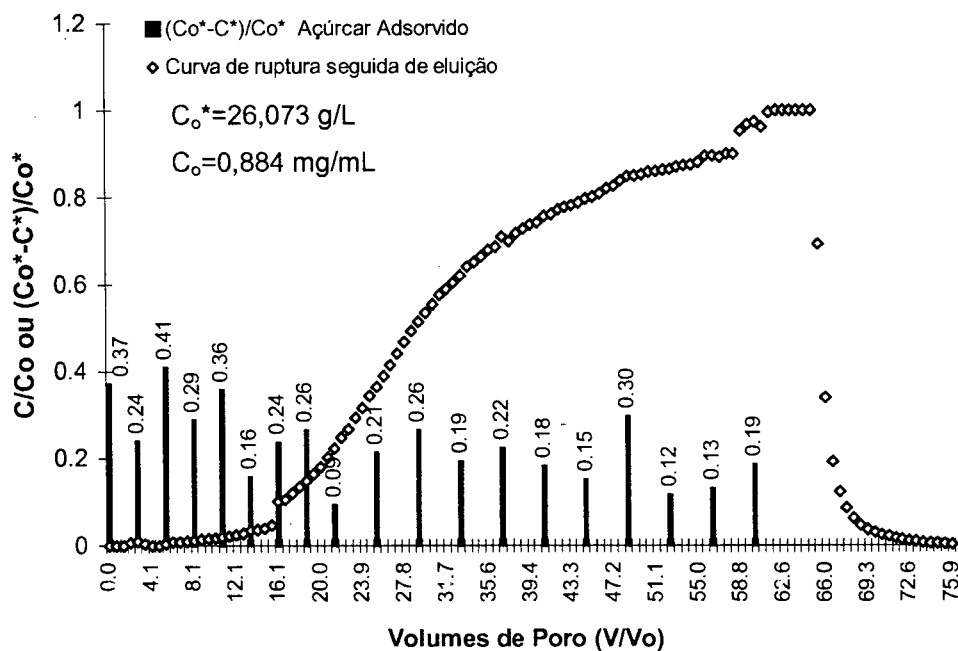


Figura 4.17: Evolução da adsorção de açúcares que compõem o extrato de repolho roxo em coluna de argila e areia. (C =concentração de corante no líquido; C^* =concentração de açúcares)

Como verificado nos ensaios em batelada, no experimento em coluna, realizado com extrato de repolho roxo, também se constatou a adsorção de açúcares pela argila, com um valor médio de 23% da concentração inicial de açúcares presentes no suco de repolho roxo.

4.5.9.2 Curvas de Ruptura e Eluição do corante “*in natura*” de repolho roxo.

Dois ensaios foram efetuados para se estudar as curvas de ruptura e eluição, utilizando-se como solução de alimentação da coluna, o suco extraído do repolho roxo “*in natura*”. Estas curvas são mostradas na Figura 4.18, juntamente com a curva de ruptura e eluição do corante comercial de repolho roxo de concentração inicial $C_0 = 1 \text{ mg mL}^{-1}$.

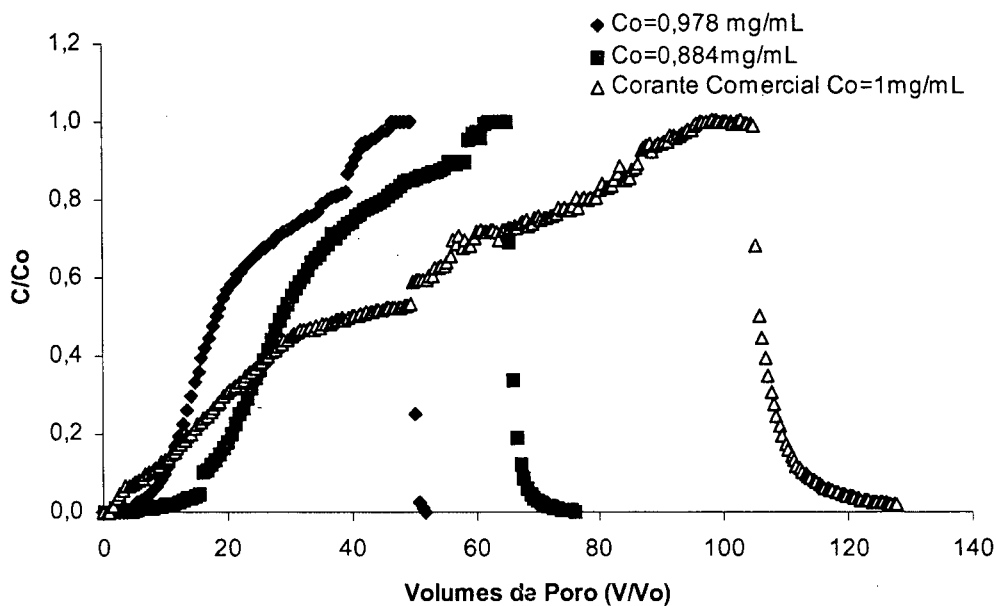
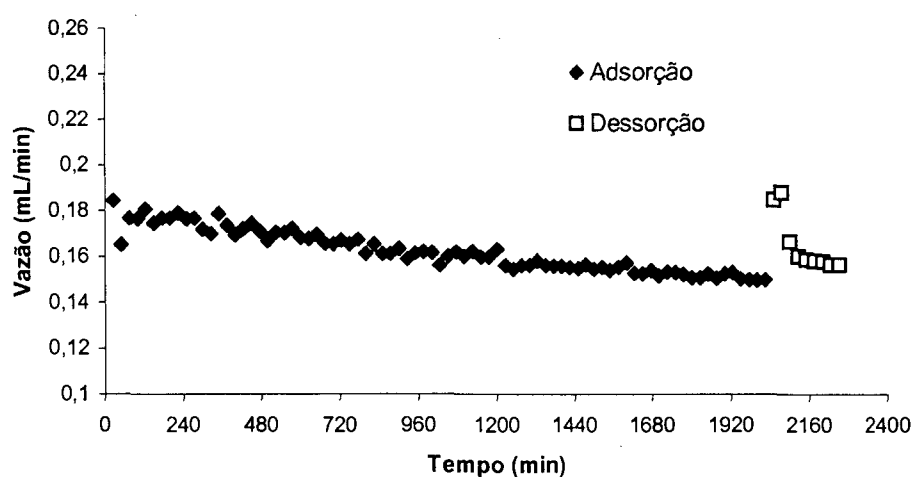


Figura 4.18: Curvas de ruptura e eluição para adsorção, em coluna com 2,5%, de argila de corante de repolho roxo “*in natura*”.

Observa-se grande diferença no posicionamento das curvas do corante “*in natura*” em relação aquela do corante comercial. O primeiro aspecto a ser observado é que, mesmo apresentando concentrações iniciais similares de corante, o número de volumes de poro necessários para a saturação do meio adsorvente sofre uma redução acentuada para o corante “*in natura*” em relação ao corante comercial. Ou seja, o poder adsorptivo da argila é menor para o caso do corante “*in natura*”.

Como visto anteriormente, o corante "*in natura*" apresenta açúcares na sua composição, talvez com outras substâncias presentes no suco de repolho roxo. Devido a fenômenos como a competição entre diferentes substâncias pelos sítios de adsorção, pode ocorrer alteração na isoterma de adsorção, como relatado por PELEKANI e SNOEYINK (2001) no estudo da adsorção competitiva entre os corantes Atrazina e vermelho Congo em carvão ativado. Adicionalmente, o corante comercial de repolho roxo, comparado ao corante "*in natura*", apresenta um grau de pureza superior, cujo processo de obtenção na forma de pó por evaporação a vácuo pode ter modificado a estrutura original do corante, e conseqüentemente suas características adsorptivas. Deve-se considerar que o processo industrial possui etapas não divulgadas ao público.

Por fim, explica-se o deslocamento entre os dois ensaios com corante "*in natura*" pelas diferenças de concentração inicial de corante e devido às variações de vazão de solução de alimentação como pode ser observado nas Figuras 4.19a e Figuras 4.19b.



4. Corante no suco "*in natura*";
5. Corante no suco "*in natura*" durante o processo de adsorção;
6. Corante no suco "*in natura*" após o processo de adsorção.

Para tanto, realizaram-se análises de cromatografia em camada delgada e análise de varredura em espectrofotômetro a comprimentos de onda nas faixas de ultravioleta e visível, em alíquotas de corante comercial e "*in natura*" de repolho roxo.

Na Figura 4.20, apresenta-se em "a" uma representação de um cromatograma encontrado na literatura (Curtright et al., 1996); e em "b" uma representação dos resultados obtidos nas análises cromatográficas das amostras de corante.

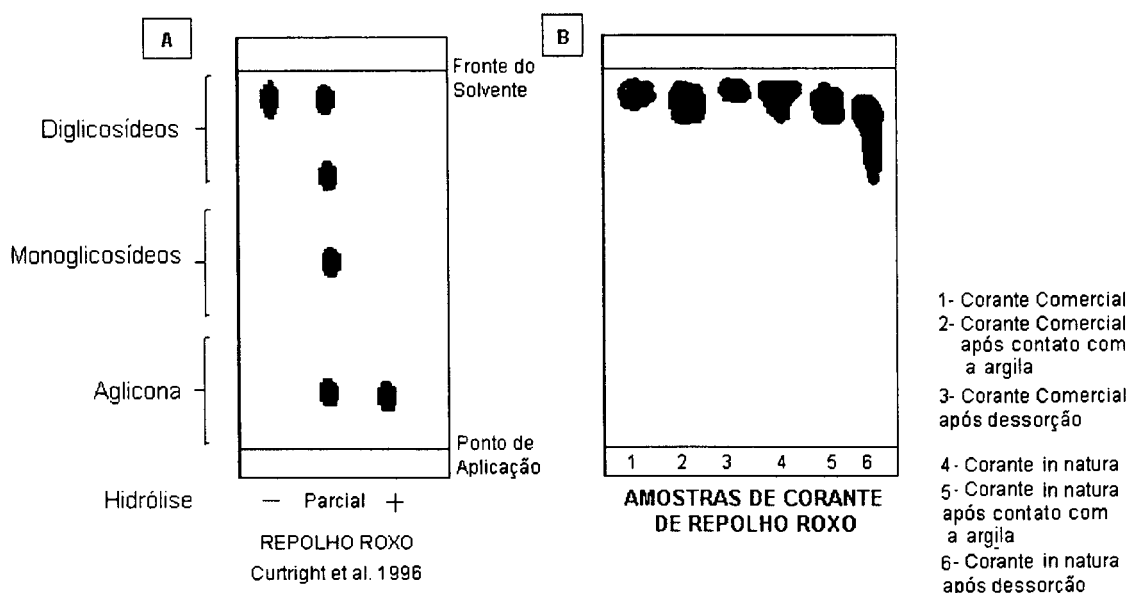


Figura 4.20: Cromatograma de amostras durante o processo na coluna.

Nas seis análises realizadas, segundo a metodologia proposta por CURTRIGHT et al (1996), obteve-se somente a identificação de diglicosídeos nos cromatogramas das amostras. Estes diglicosídeos são aqueles presentes

nas moléculas das cianidinas principais componentes da pigmentação do repolho roxo.

Poderia-se esperar das amostras de solução de corantes, obtidas durante a dessorção, o aparecimento de monoglicosídeos e aglicona resultantes de uma possível hidrólise parcial das cianidinas, promovida pela condição ácida do meio. A aglicona e os monoglicosídeos são moléculas menos polares que os diglicosídeos e, portanto tendem a ficar para trás quando da ascensão do solvente polar utilizado (HCl/ác.fórmico/água, 19,0/39,6/41,4 em volume) na análise cromatográfica.

Portanto, à exceção do caso de corante "*in natura*", onde se poderia falar de uma hidrólise incipiente, não se verificou alteração nas moléculas do corante.

Contudo, as 6 amostras durante os três ensaios estiveram em contato com solução tampão para o abaixamento do pH, diferentemente da metodologia que usa HCl. Deve-se admitir, no entanto que o emprego de solução tampão para o abaixamento do pH nas colunas, e não de HCl, como utilizado nos ensaios em batelada, melhorou a estabilidade das cianidinas durante o processo de extração de pigmento do repolho roxo.

Os espectros de varredura das seis amostras de corante são apresentados nas Figuras 4.21 e 4.22. As amostras se encontram em diluições diferentes para possibilitar a visualização total do pico, que se encontra na faixa visível de comprimento de onda de 500 a 600 nm.

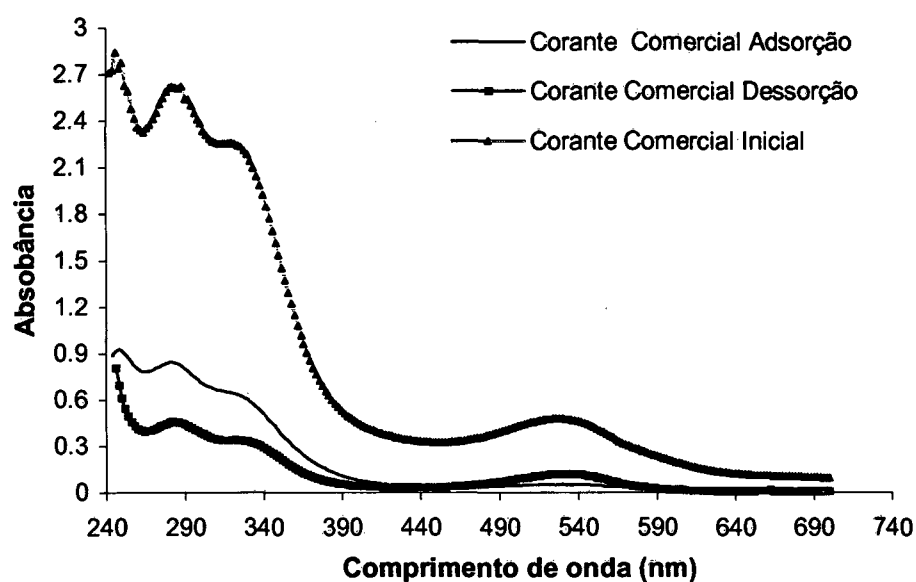


Figura 4.21: Espectros na Faixa do UV-Visível para o corante comercial de repolho

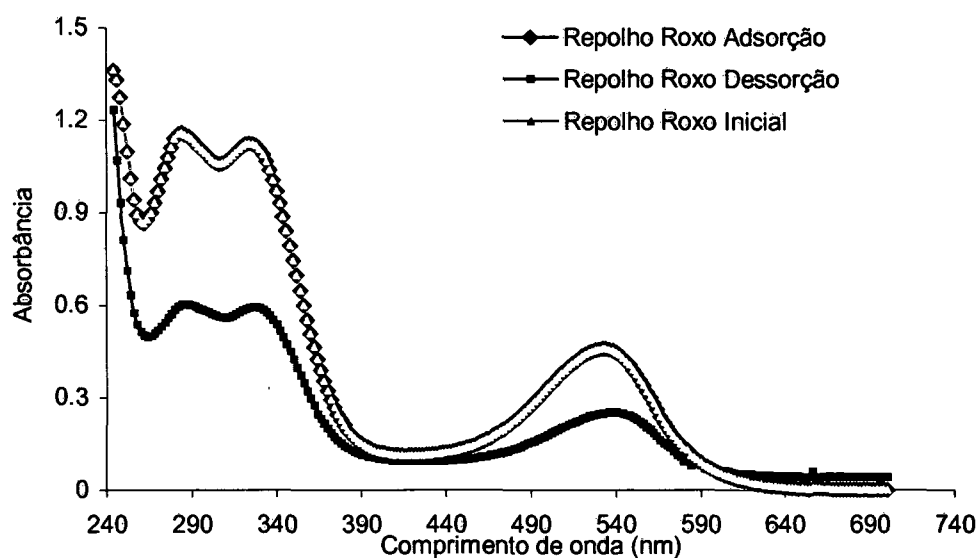


Figura 4.22: Espectros na Faixa do UV-Visível para o corante "in natura" de repolho roxo.

Pode-se observar nas Figuras 4.21 e 4.22, a presença um pico de absorvância na faixa do ultravioleta entre os comprimentos de onda de 310-335

nm, indicando a presença de acilação por ácidos orgânicos na molécula de antocianina (⁴HARBORNE, 1967 apud KUKOSKI, 2000).

A ocorrência de alguma interação e alteração do corante, durante a adsorção e posterior dessorção do corante, poderia ser detectada por efeito batocrômico, ou seja, pelo deslocamento das bandas espectrais obtidas pela técnica de varredura. Entretanto, nenhum efeito digno de nota foi observado, atestando novamente a estabilidade do corante durante o processo de separação.

⁴ HARBORNE, J.B. Comparative Biochemistry of the flavonoids, New York, Academic Press, 1967, p 1-36

5. MODELAGEM DOS DADOS EXPERIMENTAIS EM BATELADA E EM COLUNAS

Neste capítulo, serão abordados aspectos relacionados à modelagem e simulação dos dados obtidos experimentalmente, para o processo em batelada e em colunas. Serão apresentados os modelos e hipóteses adotadas para o estudo dos ensaios em coluna e em batelada da adsorção de corante comercial e "in natura" de repolho roxo nos adsorventes testados. Com isso, pretende-se aprofundar o conhecimento sobre os fenômenos e mecanismos envolvidos no processo de separação do corante.

5.1 MODELAGEM DOS DADOS EXPERIMENTAIS EM BATELADA

No estudo dos experimentos em batelada, procurou-se descrever o conjunto de valores experimentais obtidos, através de mecanismos simultâneos de difusão no interior da partícula e de convecção na superfície externa da mesma. A Equação 5.1 representa o balanço diferencial de massa na partícula considerada esférica, incluindo a parcela de adsorção sobre a fase sólida, dada pelo segundo termo do membro esquerdo.

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_i}{\partial t} + \rho_d \frac{\partial q_i}{\partial t} = D_{ef} \varepsilon_p \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) \quad (5.1)$$

$$\text{Condição inicial: } t=0 ; C_i=0 \quad (5.1.a)$$

$$q_i=0 \quad (\text{partícula isenta de soluto no tempo } t=0)$$

Condição de contorno:

No centro da partícula: $r=0$; $\frac{\partial C_i}{\partial r} = 0$ (condição de simetria) (5.1.b)

Na superfície externa: $r=R$; $\frac{\partial C_i}{\partial r} = \frac{k_{conv}}{D_{ef}} (C^\infty(t) - C_i)$ (5.1.c)

(continuidade de fluxo de massa de soluto na superfície externa da partícula)

Onde:

ε_p = porosidade da partícula;

C_i = concentração de corante na fase líquida no interior dos poros da partícula

ρ_d = massa específica da partícula;

q_i = concentração de corante na fase sólida;

D_{ef} = coeficiente de difusão efetivo;

t = tempo;

r = coordenada radial;

C^* = concentração de corante na fase líquida no interior dos poros da partícula em equilíbrio ao final de um processo de adsorção.

R = raio da partícula;

k_{conv} = coeficiente convectivo de transferência de massa;

$C^\infty(t)$ = concentração "bulk" na fase líquida externa à partícula;

Dois modelos foram testados para a isoterma de adsorção:

- Freundlich

$$q_i = k C_i^n \quad (5.2)$$

com

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

sendo,

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k n C_i^{n-1} \frac{\partial C_i}{\partial t}$$

(5.3)

- Langmuir

$$q_i = \frac{q_0 b C_i}{1 + b C_i} \quad (5.4)$$

com

q_0 = quantidade máxima adsorvida na fase sólida;

$\frac{1}{b}$ = constante de equilíbrio;

sendo q_0 e b também ajustados aos dados experimentais.

Ainda,

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{q_0 b}{(1 + b C_i)^2} \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (5.5)$$

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:

$$\bar{C}(t) = C_0^\infty - \frac{3}{R^3} \int_0^R \left(\epsilon_P + \rho_d k_n C_i^{n-1}(t) \right) C_i(t) r^2 dr \quad (5.6)$$

e para o modelo de Langmuir:

$$\bar{C}(t) = C_0^\infty - \frac{3}{R^3} \int_0^R \left(\epsilon_P + \frac{q_0 b}{(1 + b C_i(t))^2} \right) C_i(t) r^2 dr \quad (5.7)$$

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

O Biot de massa relativo ao processo é definido por:

$$Bi = \frac{K_{conv} R}{D_{ef}} \quad (5.8)$$

As equações e condições que compõem o modelo foram resolvidas pelo método de diferenças finitas, observando-se critérios de unicidade de solução, convergência numérica e fechamento de balanço de massa. Foram consideradas como hipóteses de trabalho:

- as partículas serem rígidas, homogêneas, de porosidade uniforme e esféricas;
- o coeficiente de difusão intraparticular é assumido constante e dado por um D_{ef} ;
- resistência externa do filme junto da partícula será considerada constante durante o processo, utilizando-se para isto um modelo convectivo de transferência de massa com a introdução do coeficiente k_{conv} ;
- a mistura ser ideal (corante+solvente) na fase líquida, externa à partícula de forma a se poder utilizar uma concentração “*bulk*” representativa;

- isothermas de adsorção serão modeladas segundo Freundlich ou Langmuir de acordo com o melhor ajuste dos pontos experimentais.

A implementação computacional foi feita por QUADRI (2001).

Na Tabela 5.1 são apresentados os valores obtidos modelando os dados experimentais em batelada da adsorção do corante comercial e “*in natura*” de repolho roxo utilizando como meio adsorvente a argila Tonsil Terrana 580 FF. Todas as isothermas e ensaios cinéticos foram procedidos à temperatura ambiente, próxima a 25°C.

Tabela 5.1 - Condições experimentais e parâmetros do modelo para o processo de adsorção em batelada.

	Corante Comercial Tampão (pH= 3,0)	Corante Comercial Sem alterar o pH (pH= 5,0)
R (cm)	0,0007	0,0007
D_{ef} ($cm^2 \text{ min}^{-1}$) ($\times 10^{-7}$)	80,0	8,0
K_{conv} ($cm \text{ min}^{-1}$) ($\times 10^{-4}$)	3,0	3,0
ϵ_p *	0,53	0,53
ρ_d ($g \text{ cm}^{-3}$)*	1,74	1,74
Conc. inicial de corante no meio externo da partícula ($mg \text{ mL}^{-1}$)	1,10	1,17
Conc. de inicial de corante no interior da partícula ($mg \text{ mL}^{-1}$)**	0,0001	0,0001
Volume Solução (mL)	50	50
Massa Adsorvente (g)	0,5	0,5
Biot	0,2625	2,625
PARAMETROS AJUSTADOS DA ISOTERMA DE FREUNDLICH		
k	308,607	181,20
n	0,8988	1,00
Variança	3,35	-
Correlação	0,9939	0,9091

* os valores de ϵ_p e ρ_d referente a Tonsil Actisil 220 FF (ZANOTTA, 1999).

** para as simulações considerou-se uma pequena concentração inicial na partícula devido à singularidade apresentada pelo modelo de Freundlich em concentração zero.

Pelo exame da Tabela 5.1, verifica-se que, para as duas isothermas de adsorção experimentais, o melhor ajuste foi obtido com modelo de isoterma de

Freundlich. Entre as duas isotermas, a que apresentou melhor ajuste foi a que se usou solução tampão, apresentando uma correlação de 99,39% e uma variância de 3,35.

Observou-se na análise de sensibilidade dos parâmetros K_{conv} e D_{ef} , que a variação de K_{conv} influência de forma mais significativa o ajuste do modelo aos dados experimentais.

Para se proceder a mudanças no valor testado do coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}), os fatores que influenciam o D_{ef} como a porosidade da partícula, diâmetro da partícula, a natureza das espécies, devem sofrer variação (PERUCH, 1997). Como no estudo o processo apresentou alterações entre os casos com e sem tampão, o D_{ef} foi ajustado segundo a necessidade.

As partículas que constituem a argila por terem um pequeno diâmetro médio, em torno de 7 μm e uma porosidade elevada, em torno de 53%, apresenta uma resistência interna a difusão muito pequena. Isto se traduz no pequeno número de Biot obtido, significando que o transporte do corante é controlado pela resistência de película fora da partícula. Assim, nos ensaios realizados a grande parte da adsorção aconteceu de forma quase que instantânea.

Nas Figuras 5.1 e 5.2, apresentam-se a isoterma e a cinética de adsorção experimentais, respectivamente, juntamente com os ajustes para o corante comercial de repolho roxo na argila Tonsil Terrana 580 FF, utilizando solução tampão para o abaixamento do pH do meio, num valor de 3,0.

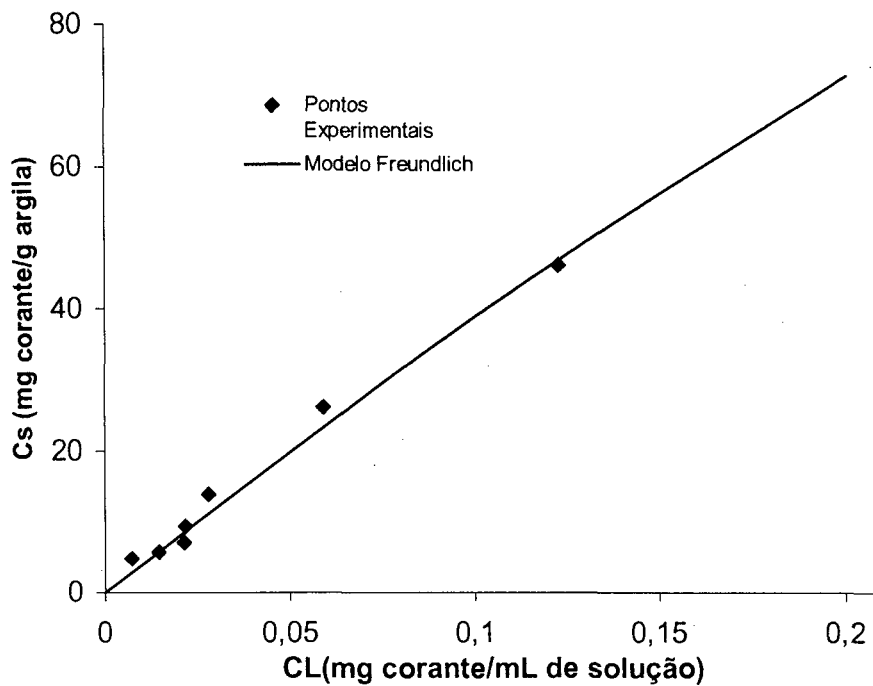


Figura 5.1: Isoterma Experimental e Modelo. Adsorção de corante comercial de repolho roxo em argila com uso de solução Tampão

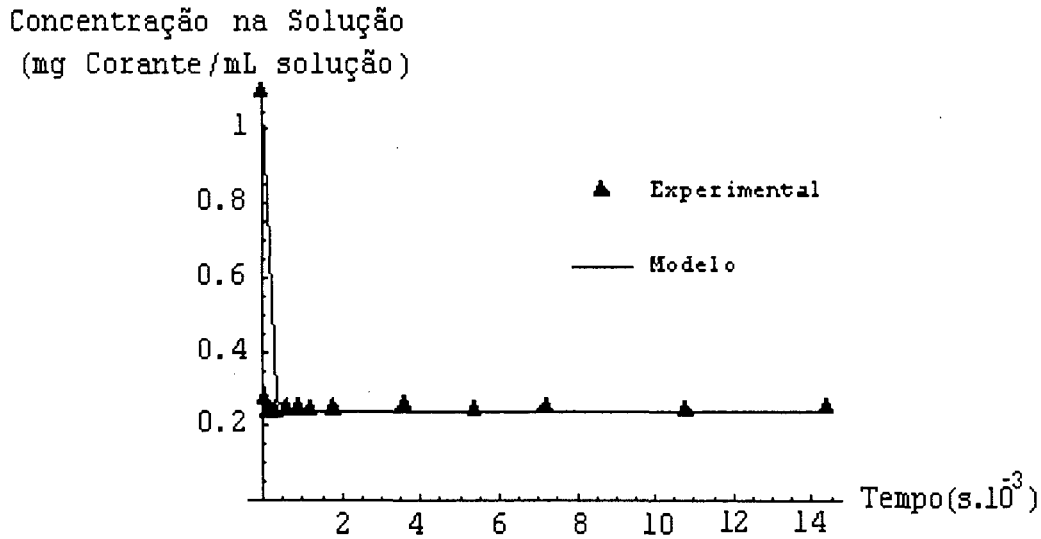


Figura 5.2: Cinética Experimental e Modelo. Adsorção de corante comercial de repolho roxo em argila com uso de solução Tampão.

Nas Figuras 5.3 e 5.4, apresentam-se os resultados para o corante comercial de repolho roxo na argila Tonsil Terrana 580 FF, sem o abaixamento do pH (pH do meio 5,0).

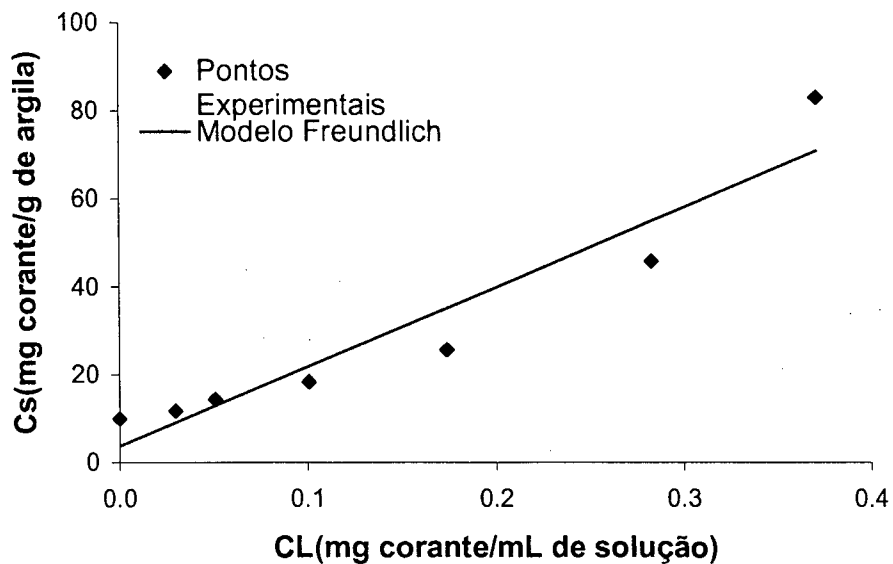


Figura 5.3: Isoterma Experimental e Modelo. Adsorção de corante comercial de repolho roxo em argila sem alterar o pH do meio.

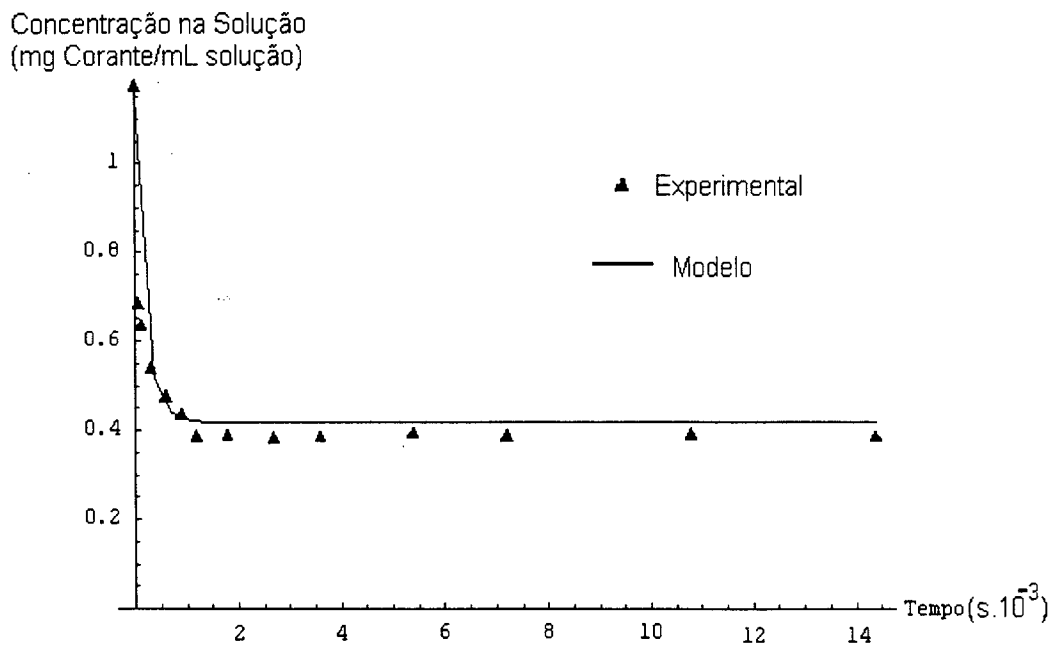


Figura 5.4: Cinética Experimental e Modelo. Adsorção corante comercial de repolho roxo em argila sem alterar o pH do meio

Entre as Figuras 5.1 e 5.3, verifica-se uma drástica mudança na isoterma, apresentando a ultima um intercepto em $C_L = 0 \text{ mg mL}^{-1}$ próximo de $C_S = 3,7 \text{ mg mL}^{-1}$, e tendo a declividade reduzida (valor de k) em relação à

primeira, evidenciando o decréscimo do poder adsortivo. Este comportamento atesta a importância do abaixamento do pH do meio.

Na Figura 5.5, apresentam-se dados experimentais e o ajuste do modelo para a isoterma de adsorção do corante "*in natura*" na argila Tonsil Terrana 580 FF, com o emprego de solução tampão para o abaixamento do pH do meio para 3,0.

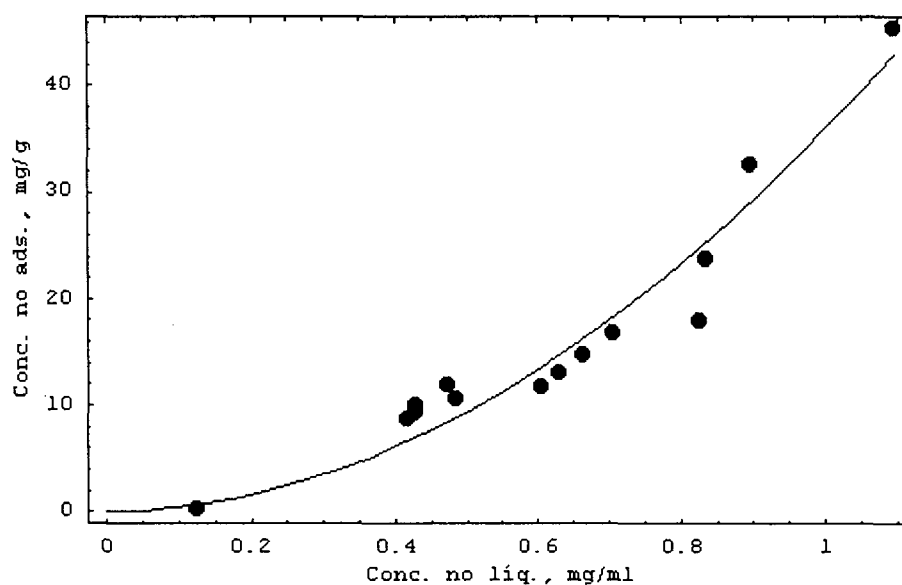


Figura 5.5: Isoterma Experimental e Modelo de Freundlich. Adsorção corante "*in natura*" de repolho roxo em argila com uso de solução Tampão

Observa-se na Figura 5.5, que a isoterma de adsorção para o corante "*in natura*" se apresenta levemente desfavorável. Os valores ajustados para os parâmetros k e n de Freundlich foram de 36,04 e 1,93, respectivamente, com variância de 33,971 e coeficiente de correlação igual a 0,9658.

A constante k do modelo de Freundlich apresenta valores superiores de uma ordem de grandeza para o corante comercial em relação ao corante "*in natura*" de repolho roxo. Esta diferença, como já discutido anteriormente (item

4.5.9.2), põe em evidencia a natureza diversa das soluções dos dois tipos de corante.

Os valores de n de Freundlich próximos de um, indicam a quase linearidade da isoterma para o corante comercial. No caso do corante "*in natura*", o valor de n obtido próximo a 2, aponta para uma ligeira tendência de adsorção desfavorável (TREYBAL, 1980).

Um aspecto a se comentar sobre os experimentos realizados em batelada, é que, após a operação de agitação, parte da massa de argila ficou em suspensão mesmo após um período longo de decantação, superior a 5 horas. A estabilidade da suspensão, devido ao tamanho reduzido e a natureza coloidal das partículas de argila, provoca dificuldades na separação da solução de sobrenadante para as leituras de concentração de corante a serem realizadas posteriormente no espectrofotômetro.

Nem a decantação, nem a centrifugação das amostras conseguiram solucionar plenamente o problema. Com a centrifugação (3500 rpm) se consegue separar a argila, mas a massa separada se compacta de forma excessiva, impossibilitando a sua reutilização para o estudo da dessorção do corante.

Possivelmente em razão da natureza complexa da solução, não se logrou obter uma boa simulação em batelada para os ensaios com corante "*in natura*".

5.2 SIMULAÇÃO DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS EM COLUNA

Nesta seção do capítulo, é apresentado um estudo de simulação das curvas de ruptura e eluição obtidas experimentalmente com o uso de colunas.

Portanto, utiliza-se um modelo-simulador para a transferência de solutos em meios porosos submetidos a escoamento uniforme em condições de saturação de umidade. O referido modelo é apresentado detalhadamente em NOVY QUADRI e QUADRI (1996), tendo sido usado posteriormente para o estudo de modelagem da interação de um pesticida (PCP) com um solo agrícola de Santa Catarina (ALVES, 1998). No presente estudo, foi acrescentado ao modelo original um termo de fixação irreversível do soluto (corante) sobre o meio poroso adsorvente.

5.2.1 O Modelo para a Coluna com Termo de Fixação Irreversível

O princípio da conservação da massa segundo uma formulação diferencial, é utilizado para modelar e descrever macroscopicamente a transferência unidirecional de um soluto em meio a um escoamento uniforme em regime permanente no interior de um meio poroso. Como ponto de partida, toma-se o modelo de COATS e SMITH (1964) que divide a fase líquida em duas frações: uma móvel, que efetivamente escoar, e outra imóvel, abrangendo todo o líquido estagnado que não participa do escoamento. Em seguida, inclui-se no modelo o fenômeno da adsorção do soluto sobre a fase sólida, através de isotermas de Freundlich:

$$s_m = k c_m^n \quad ; \quad s_{im} = k c_{im}^n \quad (5.7)$$

onde, k e n são constantes da isoterma (considerada a mesma para as duas frações de líquido); c_m e c_{im} são as concentrações de soluto [kg m^{-3}] nas frações móvel e imóvel, respectivamente; s_m e s_{im} são as concentrações

mássicas de soluto adsorvido [kg de soluto/ kg de sólido], em contato com líquido móvel e imóvel, respectivamente. Negligenciando a parcela difusiva referente à fração de líquido imóvel no balanço diferencial de massa de soluto, e incluindo as parcelas do transiente de adsorção, escreve-se:

$$\rho_d f \frac{\partial s_m}{\partial t} + \rho_d (1-f) \frac{\partial s_{im}}{\partial t} + \theta_m \frac{\partial c_m}{\partial t} + \theta_{im} \frac{\partial c_{im}}{\partial t} = D_m \theta_m \frac{\partial^2 c_m}{\partial z^2} - q \frac{\partial c_m}{\partial z} \quad (5.8)$$

com ρ_d = a densidade aparente do meio seco [kg m^{-3}]; f = a fração de sítios de adsorção sobre a fase sólida em contato com a fração de líquido móvel; t = tempo [s]; θ_m e θ_{im} correspondendo aos teores volumétricos totais de líquido [$\text{m}^3 \text{m}^{-3}$] das frações móvel e imóvel, respectivamente; D_m = coeficiente de dispersão hidrodinâmica [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]; z = coordenada espacial [m]; e q = velocidade de Darcy [m s^{-1}].

Admitindo a possibilidade de trocas de soluto entre as duas frações de líquido, segundo uma cinética de primeira ordem, adota-se uma relação entre c_m e c_{im} , dada por:

$$\left[\theta_{im} + \rho_d (1-f) k n c_{im}^{n-1} \right] \frac{\partial c_{im}}{\partial t} = \frac{3 k_L \theta_{im}}{R_p} (c_m - c_{im}) \quad (5.9)$$

sendo k_L o coeficiente convectivo de transferência de massa [LT^{-1}] e R , o raio das partículas, consideradas esféricas. A introdução da Equação. (5.9) e das derivadas em relação à t das expressões dadas pela Equação (5.7) na Equação (5.8), tendo ainda em vista que $q = \theta_m v$ (onde v = velocidade média intersticial de poro [m s^{-1}]), permite escrever:

$$\left(\theta_m + \rho_d f k n c_m^{n-1}\right) \frac{\partial c_m}{\partial t} + \frac{3 k_L \theta_{im}}{R_p} (c_m - c_{im}) = \theta_m D_m \frac{\partial^2 c_m}{\partial z^2} - \theta_m v \frac{\partial c_m}{\partial z} \quad (5.10)$$

Uma parcela (termo fonte) de fixação irreversível do soluto será adicionada ao modelo (Quadri, 2001). A inclusão deste termo na Equação 5.10 se justifica experimentalmente como descrito no item 4.5.7, levando à Equação seguinte:

$$\left(\theta_m + \rho_d f k n c_m^{n-1}\right) \frac{\partial c_m}{\partial t} + \frac{3 k_L \theta_{im}}{R_p} (c_m - c_{im}) + c_{fix}(t,z) = \theta_m D_m \frac{\partial^2 c_m}{\partial z^2} - \theta_m v \frac{\partial c_m}{\partial z} \quad (5.11)$$

onde $c_{fix}(t,z)$ é o termo de fixação irreversível [$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$], sujeito às seguintes condições:

se:

$$\left. \begin{array}{l} c_{fix}(t,z) dt \leq c_{lim} - \int_0^{t^*} c_{fix}(t,z) dt \\ e \\ c_{fix}(t,z) dt \leq \theta_{im} (c_{im} - c_{ini}) \end{array} \right\} \text{então } c_{fix}(t,z) = \frac{c_{lim} - \int_0^{t^*} c_{fix}(t,z) dt}{dt}; \quad (5.11a)$$

ou se:

$$\left. \begin{array}{l} c_{fix}(t,z) dt \leq c_{lim} - \int_0^{t^*} c_{fix}(t,z) dt \\ e \\ c_{fix}(t,z) dt > \theta_{im} (c_{im} - c_{ini}) \end{array} \right\} \text{então } c_{fix}(t,z) = \frac{\theta_{im} (c_{im} - c_{ini})}{dt}; \quad (5.11b)$$

ou finalmente, se:

$$c_{fix}(t,z).dt > c_{lim} - \int_0^{t^*} c_{fix}(t,z)dt \text{ então } c_{fix}(t,z) = 0; \quad (5.11c)$$

sendo c_{lim} = a concentração limite de máxima fixação irreversível por unidade de volume de meio poroso [kg m^{-3}]; c_{ini} = a concentração inicial de soluto na fase líquida [kg m^{-3}]. Assim a fixação irreversível do corante se dará até uma concentração máxima estipulada, obrigando-se este corante a passar pela fase líquida estagnada, antes de se fixar sobre o sólido.

Buscando modelar a situação física de um volume de solução injetado em uma coluna finita de comprimento L , no caso de escoamento permanente, aplica-se à Eq.(5.11) as seguintes condições:

- condição inicial: concentração inicial na coluna, uniforme e constante, igual a c_{inj} :

$$c_m = c_{im} = c_{ini} \quad ; \quad t = 0 \quad ; \quad \forall z \quad (5.12)$$

- condições de contorno:

- na entrada, injeta-se uma solução de concentração c_0 com velocidade v de $t = 0$ até $t = t_1$. A partir de $t = t_1$, passa-se a injetar água pura:

$$v c_m - D_m \frac{\partial c_m}{\partial z} \Big|_{z=0} = \begin{cases} v c_0 ; z = 0 ; 0 < t \leq t_1 \\ 0 ; z = 0 ; t > t_1 \end{cases} \quad (5.13)$$

- na saída, negligenciando-se qualquer efeito de dispersão do lado de fora da coluna e satisfazendo-se a condição de continuidade da variável c_m , tem-se:

$$\left. \frac{\partial c_m}{\partial z} \right|_{z \rightarrow L^+} = 0 \quad ; \quad z = L \quad \text{e} \quad t > 0 \quad (5.14)$$

O modelo matemático apresentado pode ser resolvido adequadamente pelo método numérico dos volumes finitos (PATANKAR, 1980). As equações são discretizadas de forma a se obter um sistema de equações algébricas lineares, podendo o mesmo ser resolvido através de um método clássico de solução de matrizes. A formulação adotada é do tipo totalmente implícita, com funções lineares de interpolação (QUADRI, 2001).

5.2.2 O Programa Simulador

O programa de simulação, utilizando o modelo descrito no item 5.2.1, foi desenvolvido para computadores do tipo PC (NOVY QUADRI e QUADRI, 1996).

A Figura 5.6 apresenta o ambiente do programa para entrada de valores. O campo relativo a "Dados Dimensionais" permite ao usuário estabelecer valores dimensionais para os diferentes itens relacionados à simulação pretendida. A possibilidade de entrada com "Parâmetros Adimensionais" é encontrada no programa no campo superior direito e é disponível quando é assinalado o controle correspondente.

A abordagem adimensional é exclusiva ao caso de isoterma de adsorção linear, e em ausência de reação química, e uma vez selecionada elimina o acesso aos campos de dados dimensionais.

Os dados adicionais se referem, entre outros aspectos, às constantes de velocidade de reação de primeira ordem e de ordem zero (m_1 e γ , respectivamente). Também se estabelece o número de pontos e distribuição da malha para a implementação da solução numérica (120 pontos). Nesta área de entradas de dados, também se encontra o campo fixação irreversível, ao qual é estabelecida a massa de corante que deve ficar retida na argila por unidade de volume total da coluna.

Entrada de Dados

Dados Dimensionais

Modelo de Isoterma: []

Atenção: unidades coerentes !!!

Comprimento do meio:	9.5
Difusividade:	9.6E-02
Velocidade de poro:	0.1906
Densidade aparente seca:	1.60
Umidade do meio:	0.4071
Concentração de soluto na fonte:	0.001
Concentração inicial de soluto no meio:	1.0E-06
Fração de água móvel ($0 < f_m < 1$):	0.95
Coef. convectivo de transf. de massa:	10E-02
Duração do pulso:	4850.00
Fr. de sítios de ads. em contato com a água móvel ($0 < \theta < 1$):	0.10
Raio das partículas:	0.084

Parâmetros Adimensionais
(Somente para isothermas lineares)

Assinalar, se for o caso.

Peclet:	23.7	Omega:	0.416
Atraso:	4.28	Pulso:	6.49
Beta:	0.597	Tempo:	20.0

Dados Adicionais

Total de volumes de poro:	130.00
Valor de m_1 :	0
Valor de γ :	0
Fixação irreversível (M/L ³):	0.0131303
Número de pontos no domínio:	120
Número de perfis a memorizar:	3
Nome da extensão dos arquivos:	.tcl
Onde armazenar os arquivos?:	c:\d\marinho\toni\coluna\arg1
Distr. da malha (1-1.5):	1.0001

Lançamento

Atenção! Verifique cuidadosamente se os dados estão corretos. Utilize o mouse e/ou o teclado se necessário.

[Lançar]

Dados Experimentais

Assinalar, se existem dados disponíveis.

Nome do arquivo: c:\d\marinho\toni\coluna\arg1.mg.txt

Figura 5.6: Janela do programa para entrada de valores.

Após o início da simulação, uma janela de visualização é apresentada (Figura 5.7), mostrando o gráfico "Curva de Saída" que exhibe a evolução das concentrações do efluente em função do tempo adimensional, dado em número de volumes de poro (curva contínua). Pode-se conjuntamente afixar os dados experimentais (pontos) a fim de melhor julgar a qualidade da simulação.

Os perfis de concentração de soluto nas fases móvel e imóvel são mostrados em seqüência durante a simulação, de maneira a produzir um efeito de animação e facilitar a detecção de oscilações e/ou a não convergência da solução.

Adicionalmente, testa-se, a cada passo de tempo, o balanço de massa de soluto de maneira a se verificar a extensão do erro (diferença) entre a massa injetada menos a efluente e a massa existente no domínio de cálculo. Normalmente o método permite trabalhar com erros estimados menores que 1%.

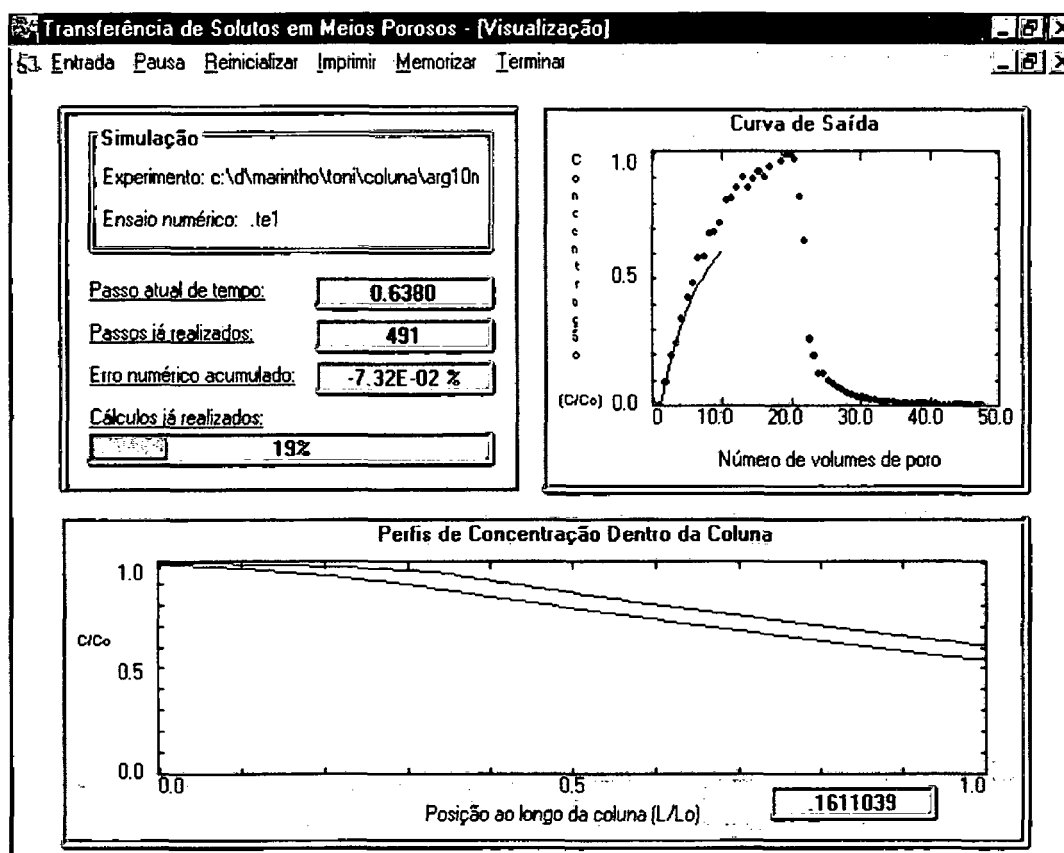


Figura 5.7: Janela do Programa que apresenta diferentes aspectos da simulação.

Foram analisados oito ensaios no total, sendo que cinco experimentos realizados com colunas de areia contendo 2,5% de argila para a adsorção do

corante comercial de repolho roxo; um com coluna de areia contendo 2,5% de Amberlite para corante comercial; e dois com colunas de areia e 2,5% de argila para o suco de repolho roxo "in natura". Destes dois últimos, o primeiro se destinou inicialmente ao estudo de cromatografia das amostras obtidas durante o ensaio (item 4.6), e o segundo ao estudo da adsorção de açúcares pelo método DNS (item 4.6).

Na Figura 5.8 são apresentados os resultados dos ensaios de coluna para a massa de corante comercial total fixada durante a obtenção das curvas de ruptura (adsorção reversível + fixação irreversível) e para a massa de corante restituída durante a eluição que representa somente a parcela de adsorção propriamente dita (reversível). No mesmo gráfico é mostrada a isoterma de Freundlich, com parâmetros $k=1,3$ e $n=1$, que melhor se adaptou ao modelo para a coluna e cujos os resultados de simulação serão apresentados nas páginas seguintes.

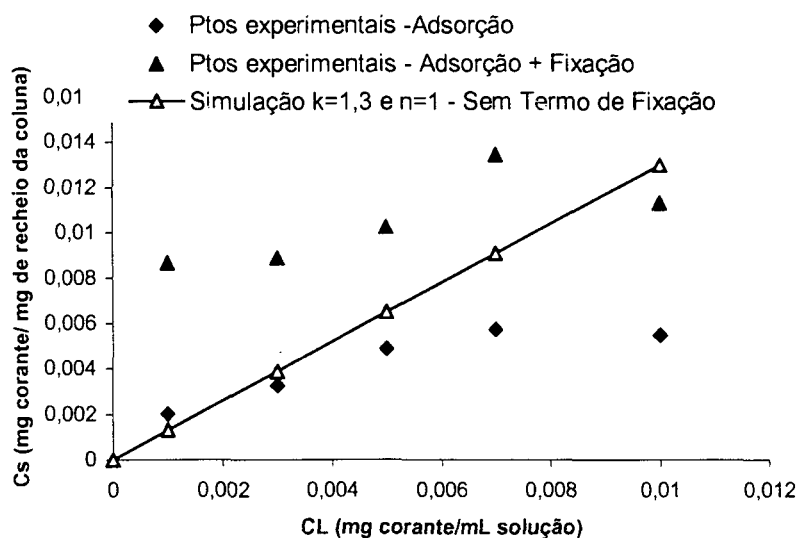


Figura 5.8: Resultados de coluna (2,5% de argila + areia) para massa de corante comercial total fixada, apenas adsorvida e a isoterma de Freundlich empregada no modelo.

Deve-se notar que o baixo valor do parâmetro k da isoterma de Freundlich para os ensaios em coluna em relação aqueles observados nos ensaios em batelada, deve-se ao fato de que nas colunas tem-se apenas 2,5% de argila no meio adsorvente e em batelada 100% argila.

Na Tabela 5.2, são mostradas as Condições experimentais e parâmetros do modelo para a simulação do corante comercial e “*in natura*” em diferentes aspectos.

Tabela 5.2 - Condições experimentais e parâmetros do modelo para a simulação do corante de repolho roxo comercial e “*in natura*” em diferentes aspectos.

Ensaio	Argila 1	Argila 2	Argila 3	Argila 4	Argila 5	Amberlite	Repolho CRO	Repolho DNS
Condições Operacionais								
L (cm)	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5
v (cm min ⁻¹)	0,1964	0,2233	0,3007	0,3410	0,3244	0,3306	0,2211	0,2503
ρ_d (g cm ⁻³)	1,60	1,64	1,60	1,60	1,58	1,59	1,56	1,55
C_1 (g mL ⁻¹)	0,001	0,003	0,005	0,007	0,010	0,010	0,00097	0,00088
C_o (g mL ⁻¹)	1.10 ⁻⁸	1.10 ⁻⁸	1.10 ⁻⁸	1.10 ⁻⁸	1.10 ⁻⁸	1.10 ⁻⁸	1.10 ⁻⁸	1.10 ⁻⁸
t_1 (min)	4850	1875	1125	800	575	725	2025	2375
Parâmetros Experimentais								
k (cm ³ g ⁻¹)	4	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	3	5
n	1	1	1	1	1	1	1	1
R (cm)	0,084	0,084	0,084	0,084	0,084	0,091	0,084	0,084
θ	0,4071	0,4071	0,4071	0,4071	0,4071	0,4071	0,4071	0,4071
m_{retida} (mg)	286,95	297,96	340,53	445,25	384,12	576,70	39,49	55,44
C_{lim} (g cm ⁻³)	0,01313	0,01198	0,01061	0,01520	0,01175	0,02552	0,00208	0,00274
Parâmetros Ajustados								
ϕ (= θ_m/θ)	0,97	0,95	0,95	0,95	0,97	0,95	0,95	0,95
k_L (cm min ⁻¹)	10E-02	10E-02	10E-02	10E-02	10E-02	10E-02	10E-02	10E-02
f	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
D_m	9,6x10 ⁻²	9,6x10 ⁻²	9,6x10 ⁻²	9,6x10 ⁻²	9,6x10 ⁻²	9,6x10 ⁻²	9,6x10 ⁻²	9,6x10 ⁻²
Pe	18,86	20,99	28,27	32,06	31,14	31,08	21,66	24,52

Para a realização das simulações, procurou-se testar diferentes valores apenas para os “Parâmetros Ajustados”, mantendo-se as condições e parâmetros experimentais fixas, segundo as condições de operação e caracterização previa das colunas.

Como se observa na Tabela acima, para os oito ensaios de coluna, obteve-se um número de Peclet na faixa que varia de 18 a 32, aproximadamente. Estes valores são considerados baixos e indicam a importância do caráter dispersivo do meio poroso durante a realização dos experimentos.

Através das simulações, verificou-se que o valor atribuído para ϕ (fração de água móvel), influencia diretamente o posicionamento do “ombro” que ocorre nas curvas de ruptura na etapa de fixação adsorção do corante na argila. O aparecimento deste “ombro”, onde as curvas de simulação com e sem fixação irreversível começam a se diferenciar mais fortemente, marca a intensificação do fenômeno de fixação irreversível. Um aumento no valor de ϕ tende a deslocar o “ombro” para uma região mais superior da curva, enquanto um decréscimo no valor de ϕ traz o “ombro” para uma região mais inicial da etapa de adsorção. Para todos os casos simulados, o modelo apontou para elevadas frações água móvel na coluna na faixa de $\phi=0,95-0,97$.

O coeficiente de dispersão foi ajustado para cada ensaio, fixando-se no valor de $10 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ para os oito casos estudados, inclusive a amberlite.

As curvas obtidas com corante comercial, e as respectivas simulações são mostradas nas Figuras 5.9 a 5.14.

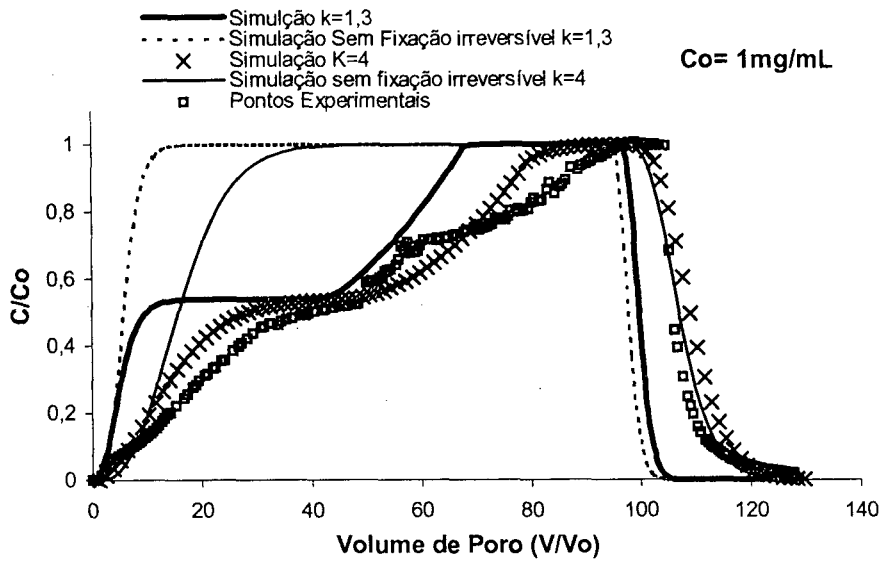


Figura 5.9: Simulação da curva de saída do corante comercial de repolho roxo com concentração de alimentação de 1 mg mL^{-1} em coluna de recheio contendo argila.

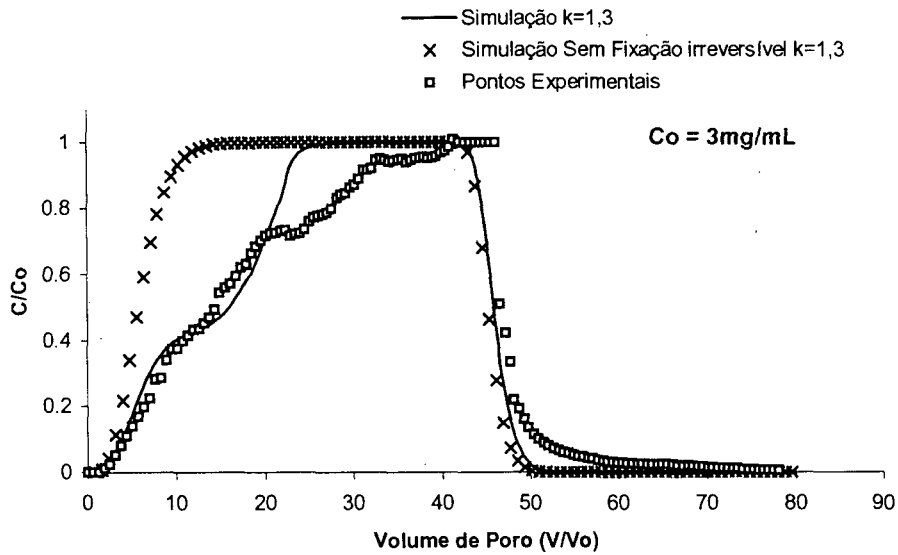


Figura 5.10: Simulação da curva de saída do corante comercial de repolho roxo com concentração de alimentação de 3 mg mL^{-1} em coluna de recheio contendo argila.

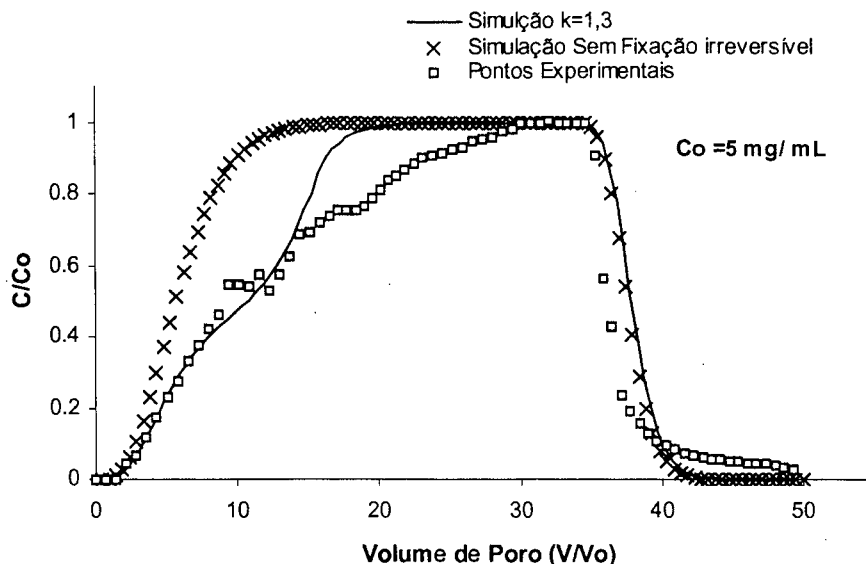


Figura 5.11: Simulação da curva de saída do corante comercial de repolho roxo com concentração de alimentação de 5 mg mL^{-1} em coluna de recheio contendo **argila**.

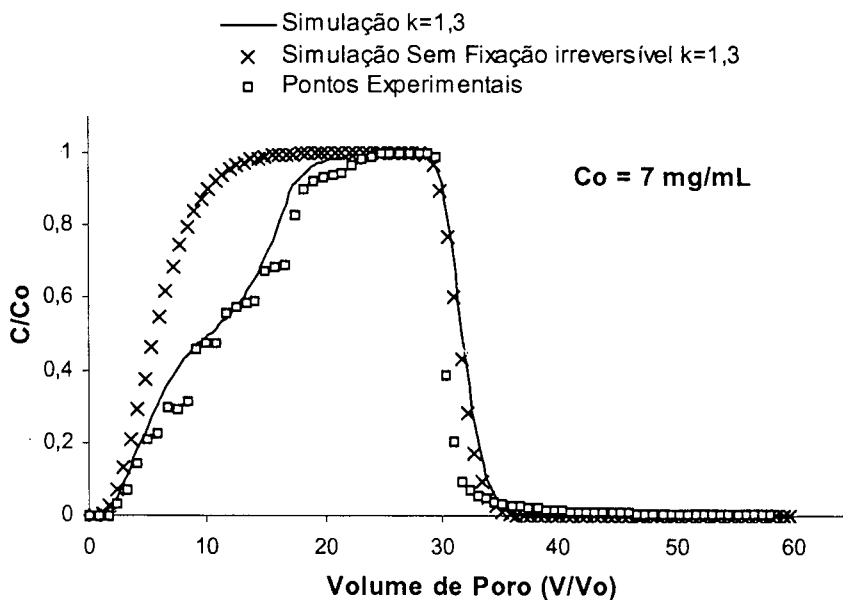


Figura 5.12: Simulação da curva de saída do corante comercial de repolho roxo com concentração de alimentação de 7 mg mL^{-1} em coluna de recheio contendo **argila**.

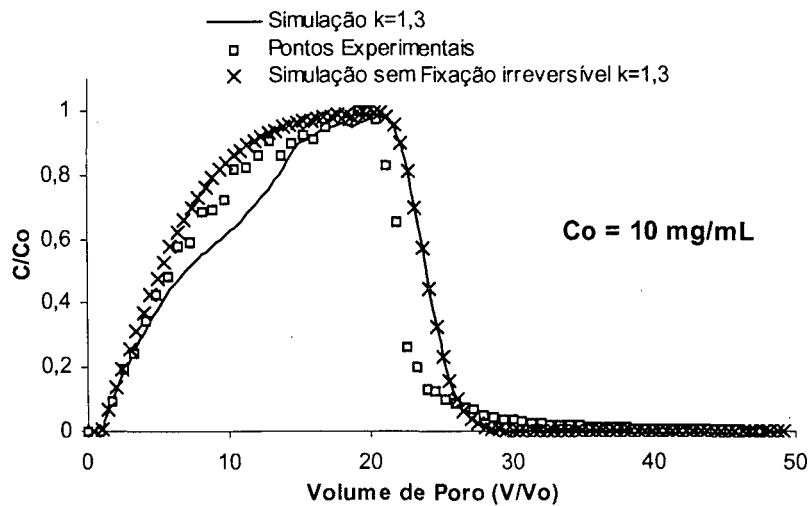


Figura 5.13: Simulação da curva de saída do corante comercial de repolho roxo com concentração de alimentação de 10 mg mL^{-1} em coluna de recheio contendo **argila**.

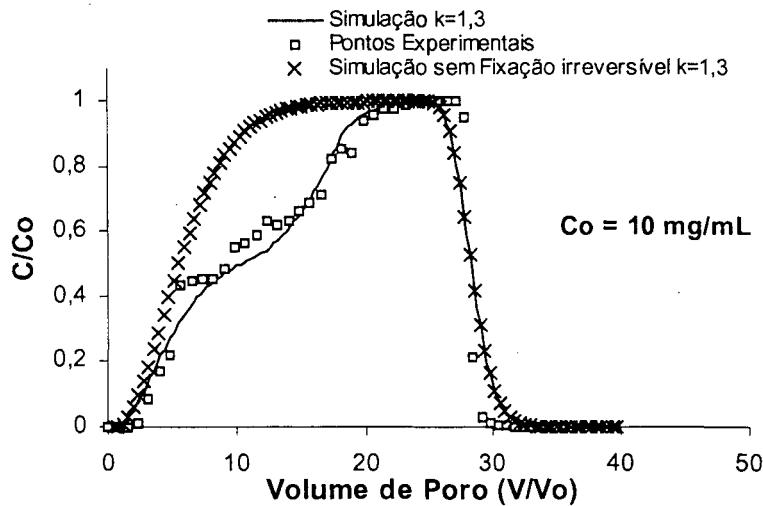


Figura 5.14: Simulação da curva de saída do corante comercial de repolho roxo com concentração de alimentação de 10 mg mL^{-1} em coluna de recheio contendo **Amberlite**.

Observa-se nas Figuras 5.9 a 5.13, que o aumento da concentração de corante comercial na solução de alimentação, reduz o tempo de processo, diminuindo também a quantidade de corante fixado de forma irreversível pela argila. Conclui-se que o modelo descreve melhor os ensaios mais curtos, onde a fixação irreversível do corante se manifesta em menor grau e também o fenômeno de colmatção é menos importante.

Na Figura 5.9 é evidenciada com maior clareza a falta de ajuste do modelo em relação aos pontos experimentais obtidos, para o experimento com mais longa duração (6550 minutos). Apenas para ilustrar a mudança do comportamento, as simulações para este caso foram efetuadas também para uma isoterma de Freundlich com $k=4$ e $n=1$, melhorando-se assim a descrição dos dados experimentais. Observa-se que durante o experimento a vazão diminui progressivamente em cerca de 12%, arrastando partículas de argila através do suporte de areia e tendendo a reduzir o comprimento efetivo da coluna. Estes fenômenos não estão previstos no modelo e certamente contribuem para a falta de ajuste verificada na Figura 5.9.

Na Figura 5.14, onde se utilizou uma coluna com 2,5% de Amberlite e 97,5% de areia, se observa que o modelo apresentou desempenho satisfatório, semelhante ao caso com argila para a mesma concentração de solução de corante de alimentação.

Tendo estudado o processo em coluna para o corante comercial, procedeu-se ao estudo com extrato de repolho roxo "*in natura*". Para isso, utilizaram-se os resultados experimentais de dois ensaios realizados. Um efetuado inicialmente para a determinação do comportamento da adsorção de açúcares (item 4.6) e outro para o estudo de cromatografia (item 4.6). Os resultados obtidos com o modelo são apresentados nas Figuras 5.15 e 5.16.

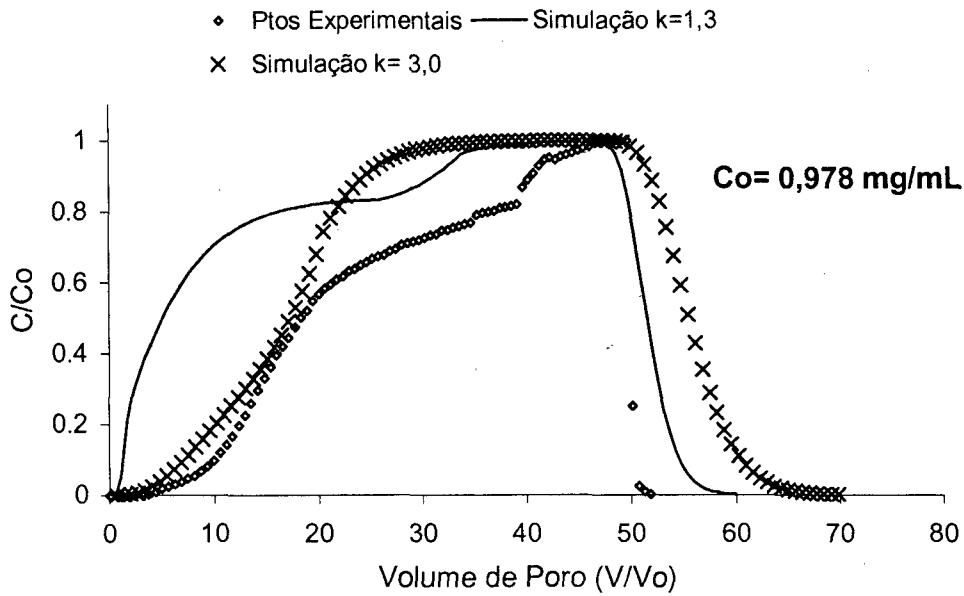


Figura 5.15: Curva experimental determinada inicialmente para o estudo de cromatografia e duas simulações.

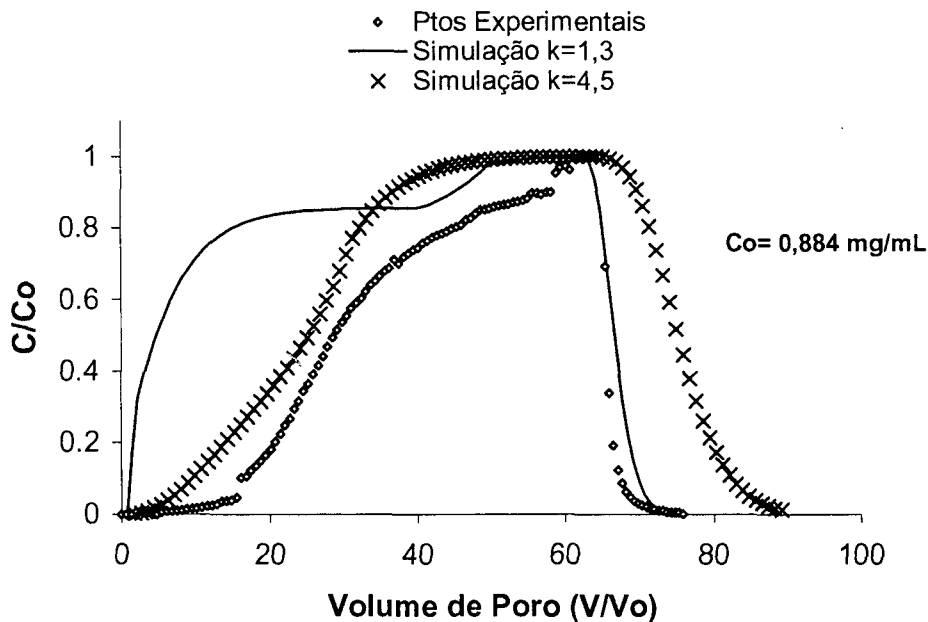


Figura 5.16: Curva experimental determinada inicialmente para o estudo da adsorção de açúcares (DNS) e duas simulações.

Constata-se, pelos resultados exibidos nas Figuras 5.15 e 5.16, que o valor da constante k da isoterma de Freundlich deve ser incrementado, como já havia acontecido para o corante comercial no caso de $C_0 = 1 \text{ mg.mL}^{-1}$, para que

o modelo de simulação possa se aproximar dos pontos experimentais. No entanto, o ajuste assim obtido não é bom e falha em representar o “ombro” observado na curva experimental, o qual, como já se comentou, marca a intensificação do processo de fixação irreversível do corante. Deve-se ter claro, que um aumento na constante k , significando um maior poder adsorptivo, é meramente um expediente de ajuste, e se opõe aos cálculos realizados (Tabela 5.2) que atestam uma diminuição da adsorção para o corante “*in natura*” em relação ao comercial, conforme também discutido no item 4.5.9.2. As simulações com $k=1,3$ (o valor utilizado para os ensaios de coluna de menor duração), mostram o “ombro” característico da fixação irreversível, mas se afastam dos pontos experimentais, visto que o suco natural de repolho roxo e a intensificação do fenômeno de colmatação trazem ao problema um nível de complexidade não contemplada pelo modelo utilizado.

Deve-se observar que todas as curvas obtidas nos ensaios em coluna apresentaram uma restituição do corante (etapa de eluição) mais abrupta do que aquela prevista pelo modelo. Na fase final da eluição, a baixas concentrações, observou-se também uma cauda, indicando uma liberação mais gradual do corante do que a indicada pelo modelo.

Assim, o modelo aqui utilizado, embora apto a colocar em evidência aspectos relacionados ao transporte e fixação do corante em diferentes meios adsorventes, apresenta consideráveis limitações ao se tentar descrever ensaios de longa duração. Isto, provavelmente, porque fenômenos como a colmatação da coluna e a presença de possíveis reações de complexação e

precipitação envolvendo a argila e o corante não são abordados na formulação do modelo.

6. CONCLUSÃO

Inicialmente, procurou-se trabalhar com uma substância relativamente pura, escolhendo-se o corante comercial de repolho roxo, estudando-se suas propriedades e determinando as melhores condições operacionais para a realização do processo de adsorção em argila. Posteriormente, estendeu-se o estudo ao corante "*in natura*" na forma de suco natural de repolho roxo.

Das cinco argilas testadas, apenas duas apresentaram condições de serem empregadas como adsorvente para o corante de repolho roxo, sem promover degradação do corante.

Com a técnica de planejamento experimental, analisaram-se sete fatores de operação (pH, concentração de corante, força iônica, temperatura, tempo de agitação, tipo de argila, massa de adsorvente), nas faixas pertinentes, para melhor se dominar o processo adsortivo. Verificou-se que os fatores concentração de corante e pH foram os mais significativos. A partir de estudos comparativos, conclui-se que a argila Tonsil Terrana 50 FF apresentou uma restituição do corante cerca de 21% superior a Amberlite, o que, a menos de outros fatores, credencia esta argila como um adsorvente promissor para o corante de repolho roxo. O estudo da cinética de adsorção e transporte do corante nesta argila revelou seu grande poder adsortivo, especialmente em pH ácido.

O estudo preliminar da entalpia aparente de adsorção no processo em batelada indicou uma adsorção exotérmica e possivelmente física. Posteriormente, os ensaios em coluna revelaram um decréscimo no percentual

de restituição do corante com o aumento do tempo de processo. Especula-se que possa ocorrer em coluna, uma interação mais forte (reação) entre o corante e a argila, promovida por tempos de contato mais prolongados. Isto, por exemplo, poderia ensejar a formação de agregados entre o corante e partículas de argila.

Para a dessorção em batelada não foi possível obter resultados representativos, devido à turbidez das soluções que mantinham parte da argila em suspensão. A estabilidade da suspensão, devido ao tamanho reduzido e a natureza coloidal das partículas de argila, provoca dificuldades na separação da solução de sobrenadante para as leituras de concentração de corante a serem realizadas posteriormente no espectrofotômetro. Nem a decantação, nem a centrifugação das amostras conseguiram solucionar plenamente o problema. Com a centrifugação (3500 rpm) se consegue separar a argila, mas a massa separada se compacta de forma excessiva, impossibilitando a sua reutilização para o estudo da dessorção do corante.

Nos ensaios com coluna de recheio com argila e suporte de areia, constatou-se problemas de colmatação, ocasionando uma queda na vazão para os ensaios mais longos e alterando o comprimento efetivo do meio adsorvente na coluna.

A etapa de eluição (dessorção) das colunas, efetuada com solução composta por etanol, água e ácido cítrico, na proporção (70:30:5) v/v/p, produz maior grau de restituição do corante comercial. O percentual chega a aproximadamente 50% para concentrações mais elevadas (10, 7 e 5 mg mL⁻¹)

e, para soluções de corante "in natura" de repolho roxo ($C_0 = 1 \text{ mg mL}^{-1}$), reduz-se para valores em torno de 10%.

No processo em dois ciclos, reutilizando-se a coluna de 2,5% de argila e 97,5% de areia, ocorreu, do primeiro para o segundo ciclo, uma redução de aproximadamente de 55% da massa de corante comercial ($C_0 = 5 \text{ mg mL}^{-1}$) retida pelo recheio da coluna. O uso da solução tampão para a reutilização da coluna, não acentuou o efeito de colmatação visto que o tempo de lavagem é pequeno frente ao período total de realização dos ensaios. É interessante também observar que em grande parte se recuperou a permeabilidade da coluna ao se voltar a utilizar a solução de corante no início do segundo ciclo. Isto demonstra a reversibilidade da queda na vazão produzida pela injeção da solução alcoólica. Nas condições estudadas para realização da operação em ciclos, reutilizando o leito inicial da coluna, o processo se mostra limitado pela redução acentuada no poder adsortivo da argila.

Constatou uma competição entre os açúcares presentes no repolho roxo "in natura" e as antocianinas pelos sítios adsortivos da argila. Este comportamento foi similar ao observado em batelada, retendo a argila cerca de 20% do total de açúcar inicialmente presente no extrato natural de repolho roxo.

Análises de cromatografia em camada delgada e análise de varredura em espectrofotômetro a comprimentos de onda nas faixas de ultravioleta e visível, à exceção do caso de corante "in natura", onde se poderia falar de uma hidrólise incipiente, não revelaram alteração nas estruturas

moleculares das antocianinas, atestando a estabilidade do corante durante o processo de separação.

Pelas análises de cromatografia em camada delgada, observou-se que o emprego de solução tampão, durante o processo de adsorção, para ajustar o pH, evita a hidrólise do corante, o que não se observa em relação à solução de HCl, geralmente usada para este fim.

Os modelos utilizados neste trabalho, embora aptos a colocar em evidência diversos aspectos relacionados ao transporte (difusão intraparticular, resistência de filme, dispersão hidrodinâmica, presença de fase líquida estagnada) e fixação irreversível do corante em diferentes meios adsorventes, apresentam consideráveis limitações ao se procurar simular ensaios de longa duração. Isto, provavelmente, porque fenômenos, como a colmatação da coluna e a presença de possíveis reações de complexação e precipitação envolvendo a argila e o corante, não são abordados pelos modelos. A composição extremamente complexa do suco de repolho roxo, com a presença de grande quantidade de açúcares, certamente é responsável pelas grandes dificuldades encontradas nas simulações com corante "*in natura*".

Para futuros trabalhos, indica-se a necessidade de um estudo mais detalhado a respeito das interações que ocorrem entre o corante, especialmente aquele "*in natura*" e os meios adsorventes utilizados. Deve-se investir mais na adequação física da argila, de forma a se obter *pellets* estáveis e bem adaptados aos processos contínuos em colunas. O aprimoramento dos modelos aqui utilizados é desejável, na medida que podem ajudar a discernir mais propriamente os mecanismos e fenômenos envolvidos no processo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Fonte de pesquisa referente à legislação (resoluções) sobre produtos alimentícios. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/mercosul/alimentos/51_00.htm> 20 novembro 2001

ALVES, C.C.A. **Deslocamento e adsorção de um pesticida (PCP) em um solo agrícola de santa Catarina: Estudo experimental e simulação**, 1999, 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Planejamento Experimental e Otimização de Experimentos**, 2 ed., Campinas: Unicamp, 1996. 299 p.

BEAR, J. **Dynamics of fluids in porous media**. New York: American Elsevier, 1972, p 579-662.

BOBBIO, F.O.; BOBBIO, P.A. **Introdução à química de alimentos**, 2 ed. Campinas: Varela, 1992, p 191-223

BOBBIO, P.A.; BOBBIO, F.O. **Química do processamento de alimentos: pigmentos**, 2 ed., Campinas: Varela, 1995, p 105-120

BRADY, N.C. **Natureza e Propriedades dos Solos**, Tradução de Figueiredo Filho, 7 ed., Rio de Janeiro: Livraria Freitas Bastos, 1989. 878 p. Título original: The nature and properties of soils.

BRIDLE, P.; TIMBERLAKE, C.F. Anthocyanins as natural food colours – selected aspects. **Food Chemistry**, vol. 58, n.1-2, p 103-109, 1997.

- CASCON, S.C.; CARVALHO, M.P.M.; MOURA, L.L.; GUIMARÃES, I.S.S.; PHILIP, T. **Corantes de Batata doce roxa para uso em alimentos**. Rio de Janeiro: Embrapa, 1984, p. 25 (Boletim de pesquisa nº9)
- COATS, K.H.; SMITH, B.D. Dead-end pore volume and dispersion in porous media. **Petrol. Eng. J.**, v.4, n.1, p.73-84, 1964
- COOPER-DRIVER, G.A. Contributions of Jeffrey Harbone and co-workers to the study of anthocyanins, **Phytochemistry**, vol. 56, p 229-236, 2001
- COUTINHO, M.R. **Obtenção de antocianinas em pó provenientes do repolho roxo (*Brassica oleracea*)** 2002, 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC.
- DARAVINGAS, G.; CAIN, R.F. Thermal Degradation of Black Raspberry Anthocyanin Pigments in Model System, **Journal of Food Science**, vol. 33, p 138-142, 1968.
- DIVISÃO TÉCNICA E ECONÔMICA –CEASA/PR. **Relatório da comercialização de repolho roxo- movimento 2001**, Curitiba, 2001.
- GEANKOPLIS, C.J. **Transport Process and unit operations**, 3 ed., Editora Prentice-Hall, 1993, p 697-707.
- GERMÁN-HEINS, J., FLURY, M. Sorption of Brilliant Blue FCF in soils as affected by pH and ionic strength, **Geoderma**, vol. 97, p87-101, 2000.
- HRAZDINA, G.; IREDALE, H.; MATTICK, L.R. Anthocyanin composition of *Brassica oleracea* cv. Red Danish. **Phytochemistry**, vol. 16, n. 2, p. 297-299, 1977.

- 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**, vol. 180, p 131-140, 2001.
- INSTITUTO DE PLANEJAMENTO E ECONOMIA AGRÍCOLA DE SANTA CATARINA - INSTITUTO CEPAS/SC. **Relatório dos principais hortigranjeiros de Santa Catarina 2001**, Florianópolis, 2002.
- JACKMAN R.L.; YADA, R.Y. Anthocyanins as food colorants – A review, *Journal of Food Biochemistry*, vol. 11, p 201-247, 1987.
- JACKMAN, R.L. SMITH, J.L. Anthocyanins and betalains. In: HENDRY, G.A.F. and HOUGHTON, J.D. **Natural Food Colorants**. London: Blackie Academic. 1992. p 183-241
- JACOBSEN, O.H., MOLDRUP, P.; LARSEN, C.; KONNERUP, L.; PETERSEN, L.W. Particle transport in macropores of undisturbed soil columns. **Journal of Hydrology**, vol. 196, p 185-203, 1997.
- KETELSEN, H.; MEYER-WINDEL, S. Adsorption of brilliant blue FCF by soils, **Geoderma**, vol 90, p.131-145, 1999.
- KUSKOSKI, E.M. **Extração, identificação e estabilidade de pigmentos dos frutos de baguaçu (Eugenia um berlliflora, Berg)**, 2000, 113 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Alimentos)- Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC.
- LANCASTER, J.E.; LISTER, C.E.; REAY, P.F.; TRIGGS, C.M. Influence of pigment composition on skin color in a wide range of fruit and vegetables. **Journal American Soc. Hort. Science**, vol 122, nº 4, p 594-598, 1997.

- MASEL, R.I. **Principles of Adsorption and reaction on solid surfaces.**
Canada: John Wiley & Sons , Inc., 1996, p 112.
- MAZZA, G.; BROUILLARD, R. Recent Developments in the Stabilization of Anthocyanins in Food Products. **Food Chemistry**, vol. 25, p 207-225, 1987.
- MIYAMOTO, N.M.; KAWAI, R.; KURODA, K.; OGAWA, M. Adsorption and aggregation of a cationic cyanine dye on layered clay minerals **Applied Clay Science**, vol. 16, p 161-170, 2000.
- MILLER, G. L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. **Analytical Chemistry**. vol.31, n. 3, p. 426-428,1959.
- MOREIRA, R.F.P.M.; PERUCH,M.G.; KUHNEN,N.C. Adsorption of textile dyes on Alumina, equilibrium studies and contact time effects. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, vol. 15, n.1, p. 21-28,1998.
- MORGADO, A.F. **Caracterização e propriedades tecnológicas de uma argila esmectítica de Santa Catarina**, 1998, 181 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade de São Paulo - Escola Politécnica, São Paulo - SP.
- MORITTA, T. ; VIEGAS, R.M. **Manual de Soluções e Reagentes e Solventes.**
2 ed., Editora Edgar Blücher, 1995, p 274-275.
- MURRAY, H.H. Traditional and new applications for kaolin, smectite and palygorskite: a general overview. **Applied Clay Science**, vol. 17, p 207-221, 2000.

- NEUMANN, M. G., GESSNER, F., CIONE, A. P. P., SARTORI, R.A. CAVALHEIRO, C.C.S. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Química Nova**, vol.23, n.6, p 818-824, 2000.
- NODA, Y.; KNEYUKI, T.; IGARASHI, K.; MORI, A.; PACKER, L. Antioxidant activity of nasunin, an anthocyanin in eggplant peels, **Toxicology**, vol. 148, p119-123, 2000.
- NOVY QUADRI, M.G. **Transferts de solutés dans les sols saturés et non saturés: application au pentachlorophénol**, 1993 204 f. These (Dotorat-LTHE): Université Joseph Fourier- Grenoble I, Grenoble-France.
- NOVY QUADRI, M.G., QUADRI, M.B., 1996. "Um Modelo para o Transporte de Solutos Através de Meios Porosos Tendo em Vista Diferentes Tipos de Interação com a Matriz Sólida". Anais do 10º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, pp. 267-274. Imprensa Universitária UFC – Fortaleza –CE.
- PATANKAR, S.V., **Numerical Heat Transfer and Fluid Flow**. Hemisphere Publishing Corporation. New York. 1980
- PELEKANI, C.; SNOEYINK, V.L. A kinetic and equilibrium study of competitive adsorption between atrazine and Congo red dye on activated carbon: the importance of pore size distribution. **Carbon**, vol. 39, p. 25-37, 2001.
- PERUCH, M.G.B. **Adsorção de corantes têxteis em solução aquosa sobre carvão ativado e alumina ativada**, 1997, 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC.
- PETERSON, J.; DWYER, J. An Informatics Approach to Flavonoid Database Development, **Journal of Food Composition and Analysis**, vol. 13, p 441-454, 2000.

- QUADRI, M.B., 2001. Comunicação pessoal. E-mail: m-quadri@enq.ufsc.br
- RENAUD, S.; DE LORGERIL, M. Wine, alcohol, platelets, and the French paradox for coronary heart disease. *Lancet*, vol.339, n. 8808, p 1523-1526,1992.
- ROHM AND HAAS COMPANY **Ficha Técnica PDS 0529A da Amberlite XAD7HP**, São Paulo, 1999
- RUTHVEN, D.M. Encyclopedia of Separation Technology. In: **Kirk-Othmer Encyclopedia**. John Wiley & Sons, New York, 1997, vol. 1, 129p
- SAPERS, G.M., TAFFER, I.; ROSS, L.R. Functional Properties of a Food Colorant prepared from Red Cabbage, *Journal Food of Science*, vol.46, 1981, p 105-109.
- SILVERSTEIN, R.M.; BUSSLER,G.C.; MORRIL,T.C. **Identificação Espectrométrica de compostos orgânicos**, 5 ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1994, p 85.
- SONDHEIMER, E.; KERTESZ, Z. I. The Anthocyanin Of Strawberries. *Journal Of The American Chemical Society*, vol. 70, n.3476, 1948
- STRINGHETA, P.C.; **Identificação da estrutura e estudo da estabilidade das antocianinas extraídas da inflorescência de capim gordura (*Melinis minutiflora*, Pal de Beauv.)**, 1991,138 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – UNICAMP, Campinas-SP.
- SÜD CHEMIE DO BRASIL LTDA. **Catalogo de especificações EP.60.BE.50** São Paulo, 2000.

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

VAN BUREN, J.P.; BERTINO, J.J.; SON, W.B. Stability of wine anthocyanins on exposure to heat and light. **Amer. J. Enology & Viticulture**, vol. 19, n. 3, p 147, 1968.

ZANOTTA, P.A. **Ensaio cinéticos de branqueamento de óleo de soja**, 1999, 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC.