

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ALIMENTOS
CURSO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

VALÉRIA DOS SANTOS CASTRO

**REMOÇÃO DE CORANTE AMARELO CREPÚSCULO UTILIZANDO
CASCA DE ARROZ TRATADA COMO ADSORVENTE**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO

2019

VALÉRIA DOS SANTOS CASTRO

**REMOÇÃO DE CORANTE AMARELO CREPÚSCULO UTILIZANDO
CASCA DE ARROZ TRATADA COMO ADSORVENTE**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina Nome da Disciplina, de Curso II, do Curso Superior De Engenharia de Alimentos do Departamento Acadêmico de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheira de Alimentos.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Stéphani Caroline Beneti

CAMPO MOURÃO
2019

TERMO DE APROVAÇÃO

REMOÇÃO DE CORANTE AMARELO CREPÚSCULO UTILIZANDO CASCA DE ARROZ TRATADA COMO ADSORVENTE

por

VALÉRIA DOS SANTOS CASTRO

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado às 16:00 horas em 08 de fevereiro de 2019 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof^a. Dr^a. Stéphanie Caroline Beneti
Orientadora

Prof.Mc. Miguel Angel Aparicio Roriguez
Membro da banca

Prof^a. Dr^a. Ailey Aparecida Coelho
Membro da banca

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos primeiramente a Deus pela força e coragem de cada dia, sem ele não teria chegado até aqui. Agradeço aos meus familiares, especialmente aos meus pais e meu irmão por compartilharem deste sonho comigo, por acreditarem em mim sempre mesmo quando eu mesma não acreditava. Enfim, pelo apoio incondicional em todos os momentos.

Aos meus amigos que entraram comigo na faculdade, que foram minha família em Campo Mourão, que deram todo apoio necessário na correria de cada fim de semestre, que fizeram parte de toda minha trajetória acadêmica e foram essenciais nas noites de estudo sem dormir, nos fins de semanas de estudos: Kamila, Luma, Victória e Nicoli e Héliide, que foram tão especiais e continuam me dando apoio. E os que eu conheci um pouco mais à frente e que se tornaram essenciais na minha caminhada: Amanda, Renata, Ariane, Leticia Vanin, Leticia Aguiar, Rhayssa, Isa Lopes, Vitória e meu grande amigo Humberto.

Agradeço também as minhas amigas que quando iniciei essa caminhada sempre me apoiaram me deram força, me incentivaram e nunca me deixaram desistir, Elen, Priscila, Lorena, Barbara e Jeniffer. Agradeço também à minha amiga Ana Carla que em todos os momentos da minha graduação esteve ao meu lado sempre pronta para me ajudar, aconselhar, acalmar e ouvir sempre com carinho, atenção e paciência. Também quero agradecer aos amigos Henrique Ricardo e Elisabet Gabrieli por toda ajuda principalmente em resistência dos materiais, vocês foram essenciais.

Também gostaria de agradecer à minha grande família Handebol, feminino e masculino, uma família tão especial que nos últimos anos foi motivo de alegrias, dedicação e companheirismo onde, muitas vezes, um treino mesmo que puxado era motivo de renovar as energias para uma noite de estudos, cada campeonato e cada competição juntos foram mais que importantes mesmo que muitas vezes tivéssemos que ficar todos amontoados nos colchonetes em uma sala pequena e apertada em busca de uma medalha.

Agradeço imensamente à minha orientadora, que me auxiliou na conclusão deste trabalho, obrigada por todos os ensinamentos. Agradeço ao professor Miguel pelas ideias extremamente positivas, pela contribuição fundamental ao meu trabalho final.

À universidade, altamente conceituada, bem como a todos os professores, pelo conhecimento que passaram, tanto da área de formação quanto de vida. Aos técnicos e estagiários do laboratório, que ajudaram muito, sempre dispostos a dar um jeito para melhorar. E a todos que passaram pela minha vida e de alguma forma contribuíram para minha formação!

RESUMO

CASTRO, V. S. **Remoção de corante amarelo crepúsculo utilizando casca de arroz tratada como adsorvente.** Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2019.

Os corantes azoicos constituem a classe de corante mais usada industrialmente, sendo, também, alguns dos principais contaminantes de efluentes industriais. Dentre estes, o corante amarelo crepúsculo é um corante azoico altamente utilizado na indústria alimentícia e que deve ser eficientemente removido de águas residuais industriais. Diante da importância da remoção dos corantes dos efluentes industriais e devido as dificuldades encontradas nos tratamentos convencionais, tais como, lodo ativado, coagulação e floculação, não são suficientes para remoção do corante, assim, métodos como adsorção vêm sendo estudados como alternativa para remoção. A casca de arroz é um subproduto da agroindústria e devido seu alto teor de silício, e tem sido usada como matéria-prima de grande interesse para aplicação, por exemplo, como adsorventes em análises químicas. Assim, frente ao exposto, este estudo teve por objetivo avaliar a eficiência da remoção de corantes alimentícios utilizando casca de arroz como material adsorvente para tratamento de efluentes da indústria de alimentos. Para tal, foram realizados o tratamento da casca de arroz e a otimização do pH dos ensaios de adsorção. A partir da metodologia desenvolvida, constatou-se que o tratamento que apresentou a melhor remoção do corante amarelo crepúsculo foi utilizando casca de arroz tratada com $\text{KOH } 1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ como material adsorvente, e o pH de melhor remoção foi de aproximadamente 2 com 52,5 % de remoção do corante. Por fim, foi possível concluir que a casca de arroz tratada apresentou um bom índice de remoção de corante.

Palavras chave: Azo corantes. Casca de arroz. Efluentes.

ABSTRACT

CASTRO, V. S. **Removal of dusk yellow dye with rice husk as adsorbent.** Course Conclusion Paper - Federal Technological University of Paraná, Campo Mourão, 2019.

Azo dyes are a class of dye most used industrially, being also some of the main contaminants of industrial effluents. Among these, the dye yellow dye is an azo dye highly used in the food industry and must be efficiently removed from industrial waste water. Considering the importance of the removal of industrial effluent gases and the traditional strategies of heat conditioning, such as activated sludge, coagulation and flocculation, methods such as adsorption have been studied as an alternative for the removal. Rice husk is a byproduct of agribusiness and its high content of silicon, is a material of great interest for the application, for example, as adsorbents in chemical analyzes. Thus, in light of the above, this study had the theme of removing food dyes as a rice husk as adsorbent material for the treatment of effluents from the food industry. For this, the rice husk treatment and an optimization of the pH of the adsorbent assays were carried out. Thus, the kinetic and adsorption data were determined. From the developed methodology, what was removed for removal of the yellow dye was applied as a rice husk with 1.5 mol.L⁻¹ KOH as adsorbent material, and the best removal pH was from about 2 to 52, 5% removal of no adsorption assay. Finally, it can be concluded that a row rice husk had a good dye removal index.

Keywords: Azo dyes. Rice husk. Effluents.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura do corante alimentar amarelo crepúsculo (INS 110).....	23
Figura 2. Esquema da metodologia utilizada para o tratamento da casca de arroz..	26
Figura 3. Aquecimento das amostras em manta mantidas sob refluxo	27
Figura 4. Amostras após tratamento sob refluxo de 3 horas.....	27
Figura 5. Amostras armazenadas	28
Figura 6. Efluente sintético contendo o corante	29
Figura 7. Soluções de corante com casca de arroz sob agitação.	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores obtidos variando somente o tempo de contato da casca com a solução mãe de corante.	32
Tabela 2: Valores obtidos variando o pH da solução em contato da casca de arroz.	34

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA	15
3.1 EFLUENTES	15
3.2 CASCA DE ARROZ (CA)	16
3.3 ADSORÇÃO	17
3.3.1 Fatores que influenciam o processo de adsorção	18
3.4 CORANTES	20
3.4.1 Azo corantes	21
3.4.2 Amarelo Crepúsculo	22
4 MATERIAL E MÉTODOS	25
4.1 MATERIAL	25
4.2 TRATAMENTO DA CASCA DO ARROZ	25
4.3 PREPARO DO EFLUENTE SINTÉTICO CONTENDO O CORANTE	28
4.4 QUANTIFICAÇÃO ATRAVÉS DO ESPECTROFOTÔMETRO	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
6 CONCLUSÃO	37
REFERÊNCIAS	39
ANEXOS	47

1 INTRODUÇÃO

Os corantes fazem parte de um grupo de materiais chamados colorantes, caracterizados por sua habilidade em absorver luz visível (400 a 700 nm), segundo Allen (1992) diferem dos pigmentos tendo em vista que estes já são parcialmente ou completamente solúveis em água. As cores são adicionadas aos alimentos, principalmente, para restituir a aparência original (afetada durante as etapas de processamento, estocagem, embalagem ou distribuição), para tornar o alimento visualmente mais atraente, ajudar a identificar o aroma (normalmente associado a determinados produtos), para conferir cor aos desprovidos de cor e para reforçar as cores presentes nos alimentos (CONSTANT; STRINGHETA; SADI, 2002).

Indústrias têxteis e de alimentos estão entre as atividades que mais utilizam corantes durante o processo produtivo. Estima-se que 800 milhões de toneladas de corantes sintéticos sejam produzidas anualmente e que aproximadamente 50 % dessa quantidade são do tipo “azo” corantes, os quais podem gerar subprodutos de reconhecido caráter carcinogênico (GRELUK; HUBICK, 2011).

Estes compostos são de difícil remoção por tratamentos convencionais em efluentes industriais (como por exemplo lodo ativado, coagulação/floculação), a despeito de poderem se tornar tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos no ambiente (NAM; RENGANATHAN; TRATNYEK, 2001; KODAM; GAWAI, 2006; GUPTA; SUHAS, 2009; YIGITOGLU; TEMOCIN, 2010; MAHMOODI et al., 2014; PHAM; KOBAYASHI; ADACHI, 2015).

Os corantes presentes em efluentes são difíceis de remover, uma vez que são moléculas recalcitrantes, resistentes a digestão aeróbia e estáveis a agentes oxidantes (SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010). Ademais, a vazão e as características desses efluentes variam de acordo com o produto a ser processado, da atividade de limpeza; variando o grau de complexidade devido a composição química e a forma com que se caracterizam os poluentes (CAMMAROTA, 2011).

Segundo Rodrigues (2004) as indústrias são as principais responsáveis pela contaminação das águas, pois os efluentes são lançados aos cursos hídricos sem o devido tratamento ou depositados de forma inadequada no solo, podendo causar danos ao meio ambiente, contaminando o solo e as águas superficiais e subterrâneas,

tornando-os impróprios para uso e prejudicando a saúde humana e os demais ecossistemas.

Neste estudo será analisado o tratamento por adsorção, o qual segundo Ciola (1981) a adsorção ocorre ao colocar duas superfícies imiscíveis em contato, visto que a concentração de uma substância na sua interface é maior do que no seu interior. Esse fenômeno ocorre, pois, os átomos de qualquer superfície não possuem forças de atração perpendiculares sobre o seu plano balanceado. Os átomos, portanto, têm certo grau de insaturação. Assim, as forças de atração devem ser balanceadas, fazendo com que as moléculas presentes na fase fluida sejam adsorvidas na interface.

O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado para remoção de poluentes e apresenta boa capacidade de remoção de corantes, devido à sua alta área superficial e também à natureza química (KHARUB, 2012). Porém, esse material é não-seletivo e ineficiente para corantes à cuba e dispersos (YAGUB et al., 2014), possui alto custo associado e pode ainda ocorrer perda de até 10 %, durante o processo de regeneração térmica. Com isso, cada vez mais tem sido estudado adsorventes de baixo custo. A eficiência desses materiais, contudo, varia de acordo com o tipo de corante com a natureza do adsorvente (CERVANTES, 2009).

As principais vantagens dos processos adsorptivos no tratamento de efluentes coloridos são os menores investimentos relativos, simplicidade de projeto e operação, não suscetibilidade a compostos tóxicos gerados, e facilidade de recuperação do adsorvente, como também dos compostos adsorvidos (MITTAL et al., 2009; SHARMA et al., 2011; MAHMOODI et al., 2014; ZHANG et al., 2015).

Visando proteger a integridade do meio ambiente, alternativas estão sendo buscadas para reduzir os impactos ambientais do descarte, e recuperar os investimentos na cultura do grão. Devido seu alto teor de silício a cinza da casca de arroz, é matéria-prima de grande interesse para aplicação em vários ramos: indústria eletrônica, cerâmica e na agricultura, e também pode ser utilizada como fonte energética, que além de reduzir as emissões de gás metano na atmosfera, reduz o uso de energia gerada por fontes não renováveis (FOLETO, 2005).

Entretanto, o processo de queima da casca de arroz gera outro rejeito: a cinza. Mas tanto a cinza como a própria casca de arroz, podem ser aplicadas como adsorventes em análises químicas (FOLETO, 2005; ROSA, 2009). Assim, a remoção de cor de um efluente é o resultado dos mecanismos de adsorção e de troca iônica, que são os sítios com carga no adsorvente. A adsorção é influenciada por diversos

fatores (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 1985), tais como: tipo de interação entre o adsorvato e o adsorvente; área superficial do adsorvente; tamanho dos poros do adsorvente; tamanho de partícula (adsorvato); tempo em que ocorre o processo; e, acidez do meio.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficiência da remoção de corantes alimentícios, utilizando casca de arroz como material adsorvente para tratamento de efluentes da indústria de alimentos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar diferentes concentrações de solução alcalina com NaOH e KOH para realizar o tratamento para obtenção de um adsorvente.
- Avaliar a influência do pH na remoção de corantes em soluções aquosas utilizando como adsorvente a casca de arroz tratada com NaOH e KOH;
- Quantificar, por meio de espectrofotômetro UV-Vis, a concentração dos corantes após passar pela coluna.

3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

Este item apresenta uma breve abordagem dos problemas causados pela contaminação de águas por corantes, bem como os fundamentos teóricos sobre adsorção, casa de arroz (matéria prima utilizada como adsorvente), o corante que será retirado do efluente sintetizado. Também será abordada brevemente a técnica de adsorção empregada e o equipamento que auxilia na quantificação do corante retido na coluna de adsorção.

3.1 EFLUENTES

Os efluentes oriundos de indústrias de alimentos, devido às grandes concentrações de matéria orgânica e às suas intensas colorações, são importantes fontes de poluição dos corpos d'água, pois diminui a transparência da água e a penetração da luz solar, provoca a depleção de oxigênio e, conseqüentemente interfere no processo fotossintético da biota aquática, principalmente nas imediações do ponto de emissão (MARMITT; PIROTTA; STULP, 2010; ZAHRIM; TIZAOUI; HILAL, 2010; HAQUE; JUN; JHUNG, 2011; ZHANG et al., 2012b).

Os efluentes líquidos industriais possuem uma composição extremamente complexa, de modo que é necessário utilizar técnicas adequadas para o tratamento do efluente levando em consideração que as políticas ambientais atuais estão se aprimorando e se tornando severas. Sendo assim, cada vez mais busca-se padrões de concentração menores dos poluentes que estão contidos nos efluentes. As indústrias devem se conscientizar e adotar procedimentos que atuem de forma eficiente na remoção substâncias como metais pesados e elementos considerados tóxicos (JIMENEZ; BOSCO; CARVALHO, 2004).

A remoção de cor a partir de efluentes torna-se ambientalmente importante, mesmo uma pequena quantidade de corante em água pode ser visível e altamente tóxico para a vida aquática, afetando processos simbióticos, reduzindo a capacidade de reoxigenação da água, dificultando a passagem de luz solar e, conseqüentemente,

reduzindo a atividade fotossintética (CHIOU; HO; LI, 2004; SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010).

Sabe-se que corantes presentes em efluentes são difíceis de remover, uma vez que esses são moléculas recalcitrantes, resistentes à digestão aeróbia e estáveis a agentes oxidantes (SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010). Outra dificuldade é o tratamento de efluentes contendo baixas concentrações de moléculas de corantes. Neste caso, os métodos convencionais para removê-los são economicamente desfavoráveis e/ou tecnicamente complicados (CRINI; BADOT, 2008).

3.2 CASCA DE ARROZ (CA)

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de arroz, classificado como o maior da América Latina, com destaque para o estado do Rio Grande do Sul, que representa 71,2 % da produção do país com um montante de aproximadamente 8.433.761 toneladas previstas para o ano de 2016 (EPE, 2014; IBGE, 2016).

A casca de arroz é um subproduto proveniente da etapa de beneficiamento do arroz, considerando que a nível global são produzidas cerca de 470 milhões de toneladas anualmente e que a casca corresponde a 20 % do peso dos grãos, gerasse em torno de 94 milhões de toneladas de casca de arroz a cada ano (KOOK et al., 2016).

Muitas plantas, durante seu crescimento, absorvem sílica do solo e a acumulam dentro de suas estruturas, e o arroz é uma dessas. Boa parte da sílica concentra-se na casca do arroz, conformando uma estrutura muito resistente às condições do meio ambiente, tornando-se uma capa protetora do grão (BEHAK, 2007).

A CA equivale a cerca de 20% do peso do grão e é composta por quatro camadas estruturais: epiderme externa, parede de lignina, célula parênquima esponjosa e epiderme interna. Dentre as camadas, a sílica encontra-se mais concentrada na epiderme externa (KIELING, 2009), na região interna da casca que apresenta um aspecto liso da epiderme interna, encontram-se em maior concentração a celulose e a lignina, principais compostos orgânicos da casca. Uma pequena, mas significativa quantidade de sílica reside na epiderme interna, adjacente ao grão de arroz (FONSECA, 1999).

A casca de arroz tem se destacado por proporcionar resultados positivos na remoção de uma variedade de compostos orgânicos, inorgânicos e poluentes presentes em soluções aquosas, demonstrando potencial adsorvente devido a sua estrutura porosa e granular, baixo custo, facilidade de obtenção e insolubilidade em água, fazendo com que pesquisas sejam direcionadas a formas de aplicação deste resíduo (RAHMAN et al., 2005; AGRAFIOTI et al., 2014). A casca de arroz (rica em sílica), possui sítios ativos para adsorver íons em sua superfície (PENHA et al., 2016).

A utilização da casca de arroz é uma boa alternativa, levando em consideração principalmente a disponibilidade de subprodutos agrícolas e por terem densidade baixa, não sofrem sobre pressão em uma mini coluna de adsorção compactada, além disso, possuem baixo custo se comparado com adsorventes sintéticos e, ainda, levando em consideração a natureza abrasiva da casca de arroz, isso pode ser favorável, onde após tratamentos, a capacidade de adsorção de pode aumentar (TARLEY; FERREIRA; ARRUDA, 2004).

Em estudo executado por McKay et al. (1986), referente à adsorção de corantes, a casca de arroz não se mostrou uma boa opção para o tratamento de corantes com caráter básico. Portanto, possivelmente esse material adsorvente possui em sua superfície sítios ativos de características básicas, favorecendo a adsorção de compostos ácidos devido à interação entre as diferentes cargas das superfícies das duas substâncias.

3.3 ADSORÇÃO

Recentemente, a técnica de utilização da adsorção tem sido amplamente aplicada e estudada em uma infinidade de áreas, como na separação e purificação de misturas líquidas, gasosas, no pré-tratamento de gases e líquidos antes do uso em sistemas industriais e principalmente no tratamento de águas e efluentes industriais (OLIVEIRA, 2006).

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde o componente em uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorvatos, enquanto que a fase sólida que

retém o adsorvato é chamada adsorvente. A remoção das moléculas a partir da superfície é chamada dessorção (MASEL, 1996).

A migração destes componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentrações entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. Usualmente o adsorvente é composto de partículas que são empacotadas em um leito fixo, por onde passa a fase fluida continuamente até que não haja mais transferência de massa. Como o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (BORBA, 2006).

O fenômeno de adsorção ocorre porque átomos da superfície têm uma posição incomum em relação aos átomos do interior do sólido. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante na direção normal à superfície, para dentro, a qual deve ser balanceada. A tendência a neutralizar essa força gera uma energia superficial, atraindo e mantendo na superfície do adsorvente as moléculas de gases ou de substâncias de uma solução com que estejam em contato (CIOLA, 1981; BARROS, 2001; VASQUES, 2008).

3.3.1 Fatores que influenciam o processo de adsorção

O processo de adsorção depende de vários fatores, os quais incluem: natureza do adsorvente, adsorvato e as condições de adsorção (ANIA et al., 2002; SALAME et al., 2003). A intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica, visto que a adsorção é um fenômeno de superfície. Para partículas maiores, a resistência à difusão é menor e grande parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para adsorção (SEKAR et al., 2004).

Os materiais adsorventes são definidos por Gregg e Sing (1982), como substâncias sintéticas ou naturais que possuem uma superfície interna de poros seletivamente acessível a uma determinada combinação de moléculas. A escolha do adsorvente adequando depende diretamente do tipo de adsorvato e é essencial para a garantia da efetividade do método (SAYILGAN et al., 2016).

A agitação é considerada um fator importante na adsorção por proporcionar por meio da dispersão homogênea das partículas e do maior contato íntimo entre elas o aumento da taxa de transferência de massa, sendo que maiores agitações facilitam o

transporte do adsorvato e proporcionam uma maior difusão entre adsorvato/adsorvente (AL-QODAH, 2000; O'NEILL et al., 2007).

A natureza físico-química do adsorvente é fator determinante, pois a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor (DOMINGUES, 2005). A variação da temperatura atua na viscosidade do fluido, na difusividade e solubilidade das moléculas e na taxa de transporte do adsorvato para o interior do poro (XU et al., 2015).

O pH afeta a adsorção na medida em que determina o grau de distribuição das espécies químicas. A intensidade desse efeito pode ser maior ou menor, conforme o adsorvente, uma vez que as cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da superfície (APEEL; MA; RHUEL, 2003).

O adsorvente em solução aquosa pode adsorver íons OH^- ou H^+ . A carga superficial de cada partícula dependerá do pH da solução. Assim, os grupamentos superficiais de cada sítio ativo do adsorvente podem dissociar ou associar prótons da solução, dependendo das propriedades do adsorvente e do pH da solução. Conseqüentemente, a superfície dos sítios ativos torna-se positivamente carregada quando se associa com os prótons provenientes da solução, sob condições ácidas, ou negativamente carregadas quando ocorre a perda de prótons para a solução, sob condições alcalinas (ČEROVIĆ et al., 2007).

O mecanismo de adsorção de corantes no adsorvente em processos de remoção de cor envolve três etapas: i) o corante migra através da solução para a superfície exterior das partículas do adsorvente; ii) o corante move-se dentro dos poros das partículas, iii) então, ele é adsorvido nos sítios no interior da superfície das partículas do adsorvente (ALLEN et al., 1989; SANGHI; BHATTACHARYA, 2002).

Como vantagens sobre outras operações de separação, a adsorção apresenta um baixo consumo de energia, a possibilidade de separação de misturas com azeotropia, a não necessidade de uso de outros componentes para ajudar a separação, entre outros (SCHEER, 2002).

Objetivando a redução dos custos e o aumento da utilização desses recursos por parte das indústrias, têm sido estudados alguns meios alternativos, como os chamados biossorventes, que por sua vez são considerados adsorventes eficientes e custo baixo, que contam com sítios adsorptivos capazes de adsorverem as espécies

com carga residual por processos de troca iônica, por exemplo. Contudo, unir meios de baixo custo e eficientes como os bioissorvente à resíduos agroindustriais que causariam dificuldades de descarte correto ou ainda problemas ambientais seria ideal. A casca de arroz possui um grande potencial para ser utilizado como bioissorventes, e pode ser utilizada tanto *in natura* quanto após tratamento com reagente específico (MIMURA et al., 2010).

3.4 CORANTES

Os órgãos sensitivos do ser humano captam cerca de 87 % de suas percepções pela visão, 9 % pela audição e os 4 % restantes por meio do olfato, do paladar e do tato. A percepção da cor não se refere apenas à habilidade do homem em distinguir a luz em diferentes comprimentos de onda. A cor é o resultado produzido no cérebro pelo estímulo recebido quando a energia radiante penetra nos olhos, permitindo a distinção do verde, do azul, do vermelho e de outras cores. A aceitação do produto alimentício pelo consumidor está diretamente relacionada a sua cor. Esta característica sensorial, embora subjetiva, é fundamental na indução da sensação global resultante de outras características, como o aroma, o sabor e a textura dos alimentos. Desta forma, a aparência do alimento pode exercer efeito estimulante ou inibidor do apetite (CONSTANT, STRINGHETA, SANDI, 2002).

De maneira geral, os produtos alimentícios processados industrialmente apresentam uma coloração “desbotada”, pois a cor é alterada ou até mesmo perdida durante o processamento. Por essa razão, com o intuito de melhorar o aspecto visual e conferir uma aparência equivalente à de um produto natural, surge a necessidade da adição de corantes nos alimentos processados. Corantes são aditivos alimentares definidos como toda substância que confere, intensifica ou restaura a cor de um alimento (BRASIL, 2002).

A legislação brasileira prevê a existência e utilização de corantes, através do Ministério da Saúde e sua Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Enquanto a legislação dos EUA, por exemplo, é normatizada pela FDA (COSENTINO, 2005). Os corantes utilizados em alimentos e bebidas são classificados com relação a sua origem, em naturais (vegetal e animal) e sintéticos:

- a) Corante orgânico natural – é aquele obtido a partir de vegetal ou, eventualmente, de animal, cujo princípio do corante tenha sido isolado com emprego de processos tecnológicos adequados, que evitem a sua contaminação com outros produtos químicos;
- b) Corante orgânico artificial – obtido por síntese orgânica, e não encontrado em produtos naturais;
- c) Corante sintético idêntico natural – corante cuja estrutura química é igual à do princípio isolado do corante orgânico natural;
- d) Corante inorgânico ou pigmento – obtido a partir de substâncias minerais e submetido a processos de elaboração e purificação adequados ao seu emprego em alimentos;
- e) Caramelo – o corante natural obtido pelo aquecimento de açúcares a temperaturas superiores aos dos pontos de fusão (BRASIL, 1977).

Os limites máximos permitidos para aditivos alimentares, incluindo os corantes, são estabelecidos pela Resolução nº 04, de 24 de novembro de 1988, do Conselho Nacional de Saúde do Ministério da Saúde (BRASIL, 1988). Ainda segundo a legislação vigente, em produtos que contêm corantes devem vir descritos em seu rótulo a classe do aditivo (corante) e o nome por extenso e/ou INS, além disso, os corantes artificiais devem apresentar no rótulo a indicação “colorido artificialmente” (NETTO, 2009).

3.4.1 Azo corantes

Os primeiros corantes azo foram produzidos na Europa a partir de um interesse em compostos para substituir a busca por extratos naturais. Até meados do século XIX, os corantes eram obtidos de plantas e produtos animais e possuíam uso limitado devido à pouca variação de cores (BAFANA; DEVI; CHAKRABARTI, 2011).

A classe de corantes azoicos compreende vários compostos que apresentam um anel naftaleno ligado a um segundo anel benzeno por uma ligação azo ($N=N$). Esses anéis podem conter um, dois ou três grupos sulfônicos. Esse grupo representa a classe de corantes sintéticos em alimentos mais importantes e utilizados (PRADO e GODOY, 2003). No entanto, alguns corantes azoicos e seus subprodutos, como as

aminas aromáticas, são altamente cancerígenos (CICEK et al., 2007). As aminas aromáticas são formadas como metabólitos da clivagem reductiva das ligações azo, e muitas vezes são mais tóxicas do que as moléculas intactas dos corantes (AZBAR et al., 2004).

Na estrutura molecular, podem estar presentes grupamentos arila, que se caracterizam pelo anel benzênico, formando compostos aromáticos, ou por radicais alquila, formando cadeias orgânicas não aromáticas fechadas ou abertas. Substâncias azo usadas como corantes são geralmente derivadas de aminas aromáticas, apresentando anéis benzênicos em sua estrutura ligados por um ou mais grupamento azo. Esse número é o que determina sua classificação como monoazo, diazo ou triazo, quando há uma, duas ou três ligações azo na molécula, respectivamente (CHUNG, 2016; FATIMA et al., 2017).

Por volta de 1884, cerca de 9 mil corantes azo já eram produzidos e patenteados para uso, e ao início do século seguinte, alguns deles já eram usados em alimentos, estando presentes em vários itens tais como vinhos, ketchup, mostardas e geleias (DOWNHAM; COLLINS, 2000; TRAVIS, 2007).

Considerando a facilidade de produção, o baixo custo, a excelência na coloração dos alimentos, a neutralidade de sabor e a necessidade de pouca quantidade combinada com a boa solubilidade, o uso dos corantes azo determinou uma boa vantagem econômica e o interesse por eles cresceu bastante no século XX. Da mesma forma, a necessidade de regulamentação aumentou, uma vez que a quantidade desses aditivos em uso chegava a 700, causando preocupação sobre os efeitos toxicológicos (DOWNHAM; COLLINS, 2000).

Os corantes do tipo azo constituem a classe de corante mais usada industrialmente, correspondendo a mais da metade dos corantes comercialmente utilizados (NAM; RENGANATHAN; TRATNYEK, 2001; FAHMI ARIFFIN et al., 2010; YIGITGLU; TEMOCIN, 2010; FRANCISCON et al., 2012).

3.4.2 Amarelo Crepúsculo

O corante alimentar Amarelo Crepúsculo FCF (INS 110) também denominado por Amarelo-alaranjado S, por Amarelo alimentar CI 3 e por Amarelo- sol, é um corante

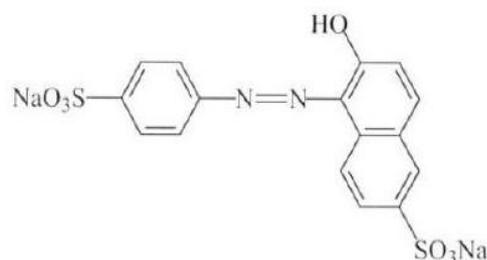
azóico que confere cor amarela alaranjada aos alimentos (LIDON; SILVESTRE, 2007).

O pigmento possui uma extensa gama de aplicações, como na preparação de doces e balas, queijos, geleias, sopas industrializadas, marmeladas, sorvetes, refrigerantes e bebidas energéticas, camarões industrializados, sobremesas congeladas e suplementos alimentares, o que garante que o seja terceiro corante mais usado no mundo. Em conjunto com os corantes vermelho 40 e tatrazina, consiste em 90 % dos corantes presentes em alimentos (KOBYLEWSKI; JACOBSON, 2010; GÓMEZ et al., 2016).

Os Estados Unidos, Japão e países da União Europeia permitem seu emprego em alimentos, e o Canadá permite seu emprego em alguns produtos específicos e numa concentração máxima de 300 ppm (partes por milhão). A fórmula química do corante Amarelo Crepúsculo é $C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$ e sua fórmula estrutural apresenta-se na figura 1 segundo Lindon e Silvestre (2007).

A estrutura química consiste em um monoazo sulfonado, de nome 2-hidróxi-(4-sulfonatofenilazo) naftaleno-6-sulfonato. A presença dos dois grupos sulfonados garante ao corante uma boa solubilidade em água (ROVINA et al., 2016). Possui boa estabilidade na presença de luz, calor e ácido, apresentando descoloração na presença de ácido ascórbico e SO_2 (AGOSTINI, 1997).

Figura 1. Estrutura do corante alimentar amarelo crepúsculo (INS 110).



Fonte: Lindon e Silvestre (2007).

De acordo com Lindon e Silvestre (2007), à semelhança dos outros corantes azoicos, o AC se encontra habitualmente na forma de sal de sódio, mas, também são permitidos os sais de potássio e de cálcio. O corante AC apresenta-se sob forma de grânulos ou pós de cor laranja a vermelha e pode ser utilizado num grande número de gêneros alimentícios, com destaque para os refrigerantes, produtos de confeitaria, doces, compotas e geleias, sobremesas, queijos fundidos, sopas e bebidas alcoólicas.

Estudos recentes indicam que aproximadamente 12% dos corantes sintéticos são perdidos durante as operações de fabricação e processamento. Cerca de 20 % desses corantes perdidos entram nas estações de tratamento de efluentes (ESSAWY; ALI; ABDELMOTTALEB,2008).

A remoção do colorido das águas naturais é um dos grandes problemas ambientais, uma vez que estes corantes são de difíceis descoloração devido a sua estrutura complexa e origem sintética. O tratamento de efluentes utilizado pela maioria das indústrias, consiste basicamente em processos físico-químicos (adsorção, coagulação e/ou precipitação) seguido de tratamento biológico, por meio de lodo ativado (KUNZ et al., 2002). Os processos físico-químicos permitem certa depuração dos efluentes. Contudo, os compostos poluentes não são destruídos, pois estes promovem apenas uma transferência de fase, no caso dos efluentes do meio aquoso para sólido, persistindo o problema do ponto de vista ambiental (FREIRE et al., 2000).

A técnica de adsorção tem mostrado ser uma excelente maneira de tratar efluentes de resíduos industriais, oferecendo vantagens significativas, como o baixo custo, disponibilidade, rentabilidade, facilidade de operação e eficiência, em comparação com os métodos convencionais, especialmente do ponto de vista econômico e ambiental (PURKAIT et al., 2007; SANTOS; BOAVENTURA, 2008).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

Para desenvolvimento do procedimento experimental, foram utilizadas cascas de arroz doadas pela empresa Feijão de Ouro localizada em Maringá - Pr. Para o tratamento das cascas foram utilizados: hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH).

Utilizou-se também o ácido Sulfúrico (H_2SO_4) 95-98 % de pureza, bem como as vidrarias em geral e os equipamentos disponibilizados no laboratório da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), do campus Campo Mourão, tais como: manta aquecedora da marca CIENLAB modelo MA-1, sistema de refluxo de ácido, capela, estufa da marca CIENLAB modelo CE-220/100, balança analítica da marca MARCONI modelo AL500C e espectrofotômetro da marca BEL Engineering, modelo UV-M51 UV\Vis Spectrophotometer. Os materiais utilizados, tanto para o preparo da solução para o tratamento da casca, quanto da solução usada para curva de calibração, e água destilada para as diluições, são provenientes da UTFPRCM.

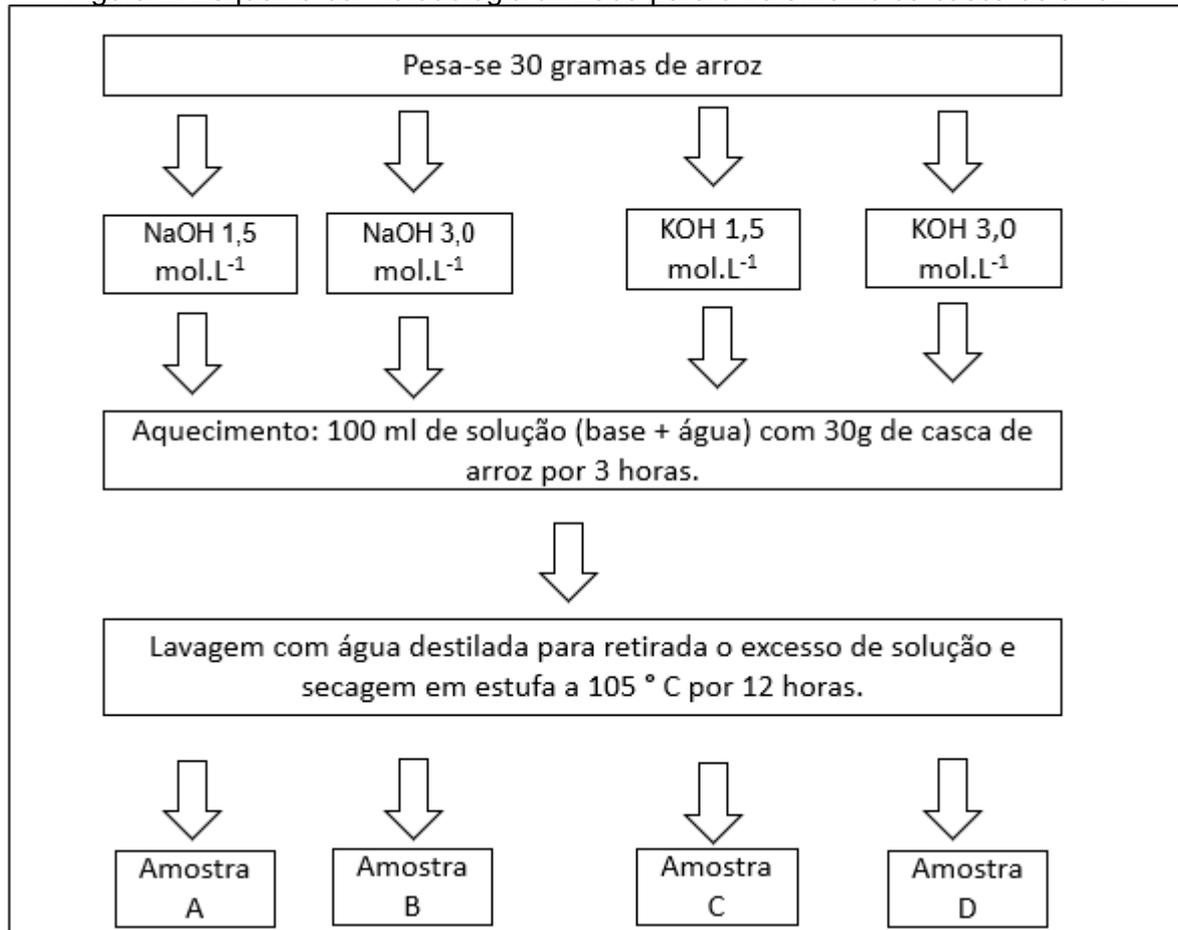
4.2 TRATAMENTO DA CASCA DO ARROZ

Inicialmente, a casca de arroz foi lavada em água corrente e em seguida lavadas com água destilada, foram secas em estufa por 12 horas em 105 °C. Posteriormente, a casca seca foi tratada com solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) 1,5 mol.L⁻¹ e 3,0 mol.L⁻¹ e hidróxido de potássio (KOH) 1,5 mol.L⁻¹ e 3,0 mol.L⁻¹. Para melhor compreensão dos tratamentos realizados a Figura 2 abaixo demonstra da realização do procedimento experimental.

O primeiro tratamento foi realizado utilizando solução de hidróxido sódio 1,5 mol.L⁻¹ e 3,0 mol.L⁻¹ obtendo-se as amostras A e B respectivamente. O segundo tratamento realizado utilizando solução de hidróxido de potássio 1,5 mol.L⁻¹ e 3,0 mol.L⁻¹ obtendo-se a amostras C e D ,respectivamente.

Os tratamentos foram realizados da seguinte forma: em um balão de fundo chato, foram adicionados 30 gramas de amostra de casca de arroz adicionados 100 mL de solução preparadas nas concentrações previamente estabelecidas e mantidas sob refluxo por 3 h em temperatura de ebulição.

Figura 2. Esquema da metodologia utilizada para o tratamento da casca de arroz



Fonte: A autora (2019)

O aquecimento das amostras se deu por intermédio das mantas aquecedoras, onde após a fervura foram mantidas por 3 horas com monitoramento constante da temperatura, o sistema foi mantido sob refluxo para condensação de vapores, como pode ser observado na figura 3.

Figura 3. Aquecimento das amostras em manta mantidas sob refluxo



Fonte: A autora (2019).

Posteriormente os resíduos foram lavados adequadamente com água destilada para garantir que todo o excesso de base tenha sido removido, em seguida, foram espalhados em um recipiente plano para garantir que fossem secos de forma uniforme na estufa a 105 °C por 12 horas, como demonstra a figura 4.

Figura 4. Amostras após tratamento sob refluxo de 3 horas



Fonte: A autora (2019).

Este procedimento foi realizado para as amostras: A, B,C e . Após a secagem em estufa as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e guardadas em

temperatura ambiente, até a realização das posteriores análises como mostra a figura 5.

Figura 5. Amostras armazenadas



Fonte: A autora (2019).

4.3 PREPARO DO EFLUENTE SINTÉTICO CONTENDO O CORANTE

A solução foi preparada com por 0,4 g de corante amarelo crepúsculo e 1000 mL de água destilada. Esta concentração foi escolhida com base no estudo realizado por Vargas (2012). A solução foi feita com o intuito de simular o efluente ou uma água de captação a ser tratada que realmente possa ser encontrado nas indústrias. A indústria alimentícia é uma das indústrias que mais utiliza corante na obtenção de seus produtos, ou seja, nos efluentes ou águas de captação há uma grande mistura de corantes.

Figura 6. Efluente sintético contendo o corante



Fonte: A autora (2019)

4.4 QUANTIFICAÇÃO ATRAVÉS DO ESPECTROFOTÔMETRO

Utilizou-se esse equipamento com o intuito de testar as amostras de cascas de arroz após terem sido tratadas e avaliar a eficácia das amostras como material adsorvente. Para tal inicialmente foi necessário desenvolver uma curva de calibração para a solução de corante. Foi preparada uma solução mãe de Amarelo Crepúsculo, a partir desta, foram obtidas as demais soluções utilizadas nos experimentos, realizando as diluições necessárias. Para obtenção da curva foram preparadas sete diluições da solução mãe contendo corante amarelo crepúsculo entre as concentrações $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,35 \text{ mg.L}^{-1}$. Esta concentração foi escolhida com base no estudo realizado por Vargas (2012).

A curva de calibração para a quantificação do Amarelo crepúsculo em solução aquosa por espectrofotometria UV-VIS é apresentada no anexo 1. A equação da reta gerada pela curva de calibração é mostrada na Equação 1.

$$Y = 3,2694x; R^2 = 0,9993 \quad \text{Eq. 1}$$

Quando a curva já estava definida com seus sete pontos, as amostras foram lidas em espectrofotômetro de absorção molecular na região do ultravioleta visível

para quantificar a concentração da solução. Sendo assim, o resultado obtido pelo equipamento é equivalente à concentração da solução após a eluição da mesma então por diferença é possível saber precisamente o quanto de corante ficou retido na casca de arroz.

Os testes de adsorção foram realizados em duas etapas, primeiramente avaliou-se a capacidade de remoção variando -se apenas o tempo em que a solução contendo corante ficava em contato com a casca tratada. Primeiramente colocou-se as amostras: A, B, C e D no balão de fundo chato, em seguida a solução mãe contendo corante amarelo crepúsculo.

Os frascos foram agitados nos tempos pré-determinados 0, 30, 60, 90, 150, 180 e 210 minutos à 100 rpm como mostra na figura 7 em seguida retirou-se 2 mL de solução para cada ensaio nos tempos pré-determinados. Em seguida as amostras foram pipetadas, diluídas e as soluções analisadas no UV/VIS. O procedimento anterior também foi realizado utilizando casca de arroz sem tratamento, para que assim fosse avaliado se haveria alguma remoção ou não de corante, utilizando a casca de arroz sem tratamento como adsorvente.

Figura 7. Soluções de corante com casca de arroz sob agitação.



Fonte: A autora (2019)

Na segunda etapa avaliou-se a capacidade de remoção variando -se o pH da solução de corante que ficava em contato com a casca tratada. Primeiramente

colocou-se as amostras: A, C e D no balão de fundo chato, e em seguida a solução mãe contendo corante amarelo crepúsculo. Em seguida mediu-se o pH utilizando o pHmetro de bancada, e para as três amostras o pH inicial foi de aproximadamente 9 utilizou-se então solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ para variar o pH deixando-o alcalino retirou-se 2 mL de solução para os pH: 9,10,11,12,13 e 14.

Em seguida as amostras foram pipetadas, diluídas e as soluções analisadas no UV/VIS. O procedimento anterior também foi realizado utilizando casca de arroz sem tratamento, para que assim fosse avaliado se haveria alguma remoção ou não de corante, utilizando a casca de arroz com tratamento como adsorvente. O procedimento descrito anteriormente foi repetido porém com o objetivo de variar o pH deixando-o ácido.

As amostras A, C e D foram colocadas em balão de fundo chato, e em seguida a solução mãe contendo corante amarelo crepúsculo foi adicionada. Em seguida mediu-se o pH utilizando o pHmetro de bancada, e para as três amostras o pH inicial foi de aproximadamente 9 utilizou-se então ácido sulfúrico (H_2SO_4) 95-98 % de pureza para variar o pH deixando-o ácido retirou-se 2 mL de solução para os pH: 8,7,6,5,4,3,2 e 1. Em seguida as amostras foram pipetadas, diluídas e as soluções analisadas no UV/VIS.

O procedimento anterior também foi realizado utilizando somente a solução mãe contendo corante amarelo crepúsculo para que assim fosse avaliado o comportamento o corante quando se variava o pH.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Primeiramente avaliou-se a capacidade de retenção do corante variando-se o tempo de contato da solução mãe com as amostras, A, B, C e D e da casca pura, sem nenhum tratamento. Para o cálculo da porcentagem de remoção de corante utilizou-se a equação 2:

$$\%remoção = 100 * \frac{C_i - C_f}{C_i} \quad \text{Eq.2}$$

onde:

C_i = Concentração inicial da solução de corante;

C_f = Concentração final de corante, após remoção pelo processo de adsorção.

A tabela 1 apresenta os valores obtidos nos procedimentos onde variou-se apenas o tempo de contato da casca com a solução mãe contendo corante amarelo crepúsculo.

Tabela 1: Valores obtidos variando somente o tempo de contato da casca com a solução mãe de corante.

Tempo (min)	CASCA SEM TRATAMENTO % Remoção	AMOSTRA C % Remoção	AMOSTRA A % Remoção
0	3,521±0	5,44±0	2,472± 0,01
30	2,12±0,00	4,57±0,00	1,482±0,02
60	10,77±0,02	4,31±0,01	2,064±0,00
90	24,58±0,01	3,35±0,02	0,025±0,01
120	26,85±0,00	3,61±0,00	0,375±0,01
150	21,61±0,00	3,35±0,01	4,045±0,00
180	0,81±0,01	1,95±,00	2,938±0,00

Pode-se notar que existe uma pequena remoção do corante amarelo crepúsculo, em todos os ensaios realizados, variando somente o tempo no processo de adsorção.

O pH é um fator muito importante na adsorção, especialmente de corantes. O pH do meio controla a magnitude da carga eletrostática a qual é transmitida para as moléculas ionizadas do corante (ÖNAL et al., 2006).

Estudo sobre estabilidade de corantes azo mostrou que o processo de degradação destes compostos depende primordialmente do pH da solução, além da presença de outros aditivos. Deste modo, soluções ácidas resultaram na aceleração do processo de degradação (OSTROSKI et al., 2005).

Foram realizados ensaios preliminares para estabelecer o melhor pH do processo de adsorção para a remoção do Amarelo crepúsculo. Para isso foram realizados procedimentos de adsorção entre o pH 1 a 14 retirando-se 2 ml de solução para cada procedimento.

Os valores obtidos no procedimento onde avaliou-se o comportamento da solução mãe contendo corante após a variação do Ph são apresentados na Tabela 2. Por seguinte testou-se a possibilidade de utilizar a casca de arroz sem nenhum tratamento, para avaliar se somente com a variação do pH utilizando ácido sulfúrico da solução seria possível que existisse remoção do corante. Na tabela 2 abaixo encontram-se os valores obtidos neste ensaio.

Em seguida a solução de corante foi adicionada em elemeyers contendo as amostras A, C e D onde novamente utilizou-se ácido sulfúrico para variar o pH. Na tabela 2 abaixo encontram-se os valores encontrados nos ensaios onde variou-se o pH utilizando casca de arroz tratada como adsorvente

Soluções aquosas de corantes podem comportar-se, de maneiras distintas, perante a um determinado material adsorvente quando se varia o pH da solução (CARDOSO, 2010). Em todos os procedimentos observou-se que em pH acima de 8 a solução contendo corante amarelo crepúsculo apresentou uma coloração avermelhada dificultando assim a leitura no espectrofotômetro e, soluções onde o pH era baixo a cor amarela se intensifica. Como demonstram as figuras 8 e 9.

De acordo com Prado e Godoy (2003), este corante possui boa estabilidade na presença de luz, calor e ácido, porém pode apresentar perda de cor na presença de ácido ascórbico e dióxido de enxofre. É pouco solúvel em etanol e insolúvel em azeites, estável até 130 °C e em meio alcalino apresenta coloração vermelha.

Contudo é importante ressaltar que a variedade de produtos alimentícios onde o pH seja de aproximadamente 8 é limitada, sendo assim essa alteração de cor, que altera a remoção do corante quando se utiliza da casca de arroz tratada como adsorvente não irá ocorrer facilmente no ramo alimentício.

Tabela 2: Valores obtidos variando o pH da solução em contato da casca de arroz.

pH	AMOSTRA D % REMOÇÃO	AMOSTRA A % REMOÇÃO	AMOSTRA C % REMOÇÃO	SEM	CORANTE
				TRATAMENTO % REMOÇÃO	PURO % REMOÇÃO
1	-	48,79	52,5±0,00	-	-20,07
2	51,50± 0,04	24,84	38,5±0,07	-	-55,55
3	9,99±0,086	0,37	11,4±0,27	0,37	-
4	0	0	1,5±0,00	-	-
5	0	0	3,3±0,00	-	-
6	0	0	1,0±0,02	-	-
7	0	0	1,1±0,00	-	-
8	0,55±0,01	19,95	0	-5,74	-57,30
9	1,25±0,00	29,74	6,1±0,14	-	-
10	11,39±0,14	47,57	31,8±0,06	-	-
11	37,69±0,03	49,66	56,4±0,01	-	-
12	48,00±0,01	49,66	50,6±0,00	-	-
13	49,66±0,00	54,21	41,1±0,03	53,33	-
14	64,34±0,01	-	-	-	-

Figura 8. Solução de corante com pH modificando apresentando coloração avermelhada em pH acima de 8.



Em pH baixos a carga positiva na interface da solução aumenta e a superfície adsorvente fica carregada positivamente, o que faz aumentar a adsorção desses corantes em pH ácidos. Geralmente, em pH ácidos os corantes catiônicos têm o percentual de remoção reduzidos, enquanto os corantes aniônicos têm a remoção acrescida.

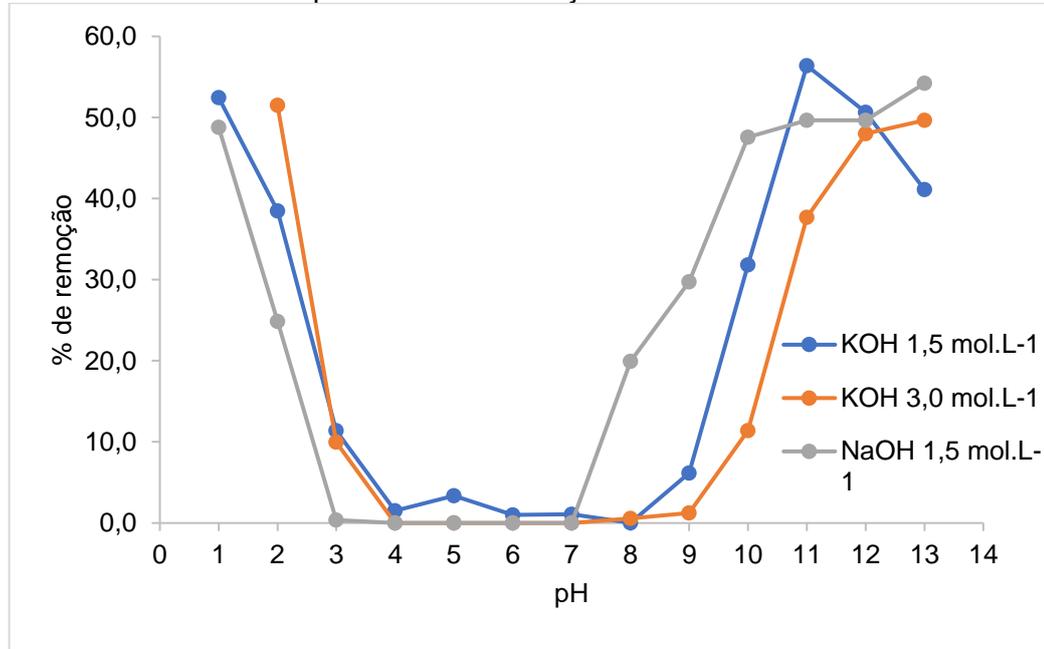
Em pH básico a carga positiva da interface da solução diminui e a superfície do adsorvente fica negativamente carregada. Como consequência, a adsorção de corantes catiônicos aumenta e a de aniônicos decresce (SALLEH et al., 2011).

Figura 9. Soluções após a modificação do pH apresentando coloração amarelo mais intensificada.



É importante ressaltar que, a solução inicial contendo o corante puro apresenta uma coloração mais próxima do alaranjado como mostra a figura 9 sendo assim, a visualização da intensificação da cor amarela, foi facilmente detectada.

Figura 10. Valores obtidos do percentual de remoção de casca de arroz tratada variando o pH



Na figura 10 pode-se observar o tratamento que apresentou a melhor remoção do corante amarelo crepúsculo foi utilizando casca de arroz tratada com KOH 1,5

mol.L⁻¹ como material adsorvente, e o pH de melhor remoção foi de aproximadamente 2 com 52,5 % de remoção no ensaio de adsorção. O grupo N-N do Amarelo crepúsculo é negativamente carregado, o que o caracteriza como um corante aniônico e isso faz com que esses corantes sejam removidos com maior facilidade em meios ácidos.

6 CONCLUSÃO

A partir dos ensaios de adsorção do presente estudo foi possível identificar que, tanto para a remoção do amarelo crepúsculo utilizando casca de arroz como adsorvente, o melhor pH foi aproximadamente 2, confirmando o caráter ácido deste corante. Os resultados obtidos mostraram índices de remoção de 52,5% para a casca de arroz tratada com $\text{KOH } 1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ sendo este o melhor percentual de remoção obtido neste trabalho. Quanto a remoção variando apenas o tempo de contato da solução com a casca de arroz tratada não houve resultados expressivos.

Um fator importante, que levou ao estudo da utilização da casca de arroz como adsorvente, é o custo relativamente baixo e por esse motivo, utilizar maiores quantidades do adsorvente traria melhores remoções, mesmo que não tivesse tratamento da superfície. A casca de arroz é um subproduto da agroindústria, nos últimos anos tem-se observado uma tendência crescente para a valorização desses subprodutos. Os resíduos descartados das indústrias de alimentos poderiam ter uma finalidade benéfica ao homem e ao meio ambiente.

Diante os fatores expostos, é notável a extrema necessidade de obter meios eficientes para retirada de corante dos efluentes e de águas de captação, levando em consideração que a maioria das técnicas existentes não são economicamente viáveis devido aos elevados custos ou não atuam de forma eficiente na retirada dos azo corantes.

A casca de arroz tratada utilizada como adsorvente desenvolvida no presente trabalho pode ser considerada um meio alternativo às técnicas empregadas atualmente, tendo em vista que trata-se de uma técnica de baixo custo e eficiente, podendo ser empregada em escala industrial de forma a minimizar os graves problemas enfrentados pelos mais diversos setores na indústria, tendo como destaque para indústria têxtil e alimentícia que são as indústrias que mais utilizam corantes em seu processo produtivo.

Como sugestões para trabalhos futuros, são propostos os seguintes estudos:

- Avaliar a influência da temperatura na modificação da superfície da casca de arroz;
- Estudar influência da quantidade de casca de arroz necessária para melhores remoções do corante;

- Estudar formas de reaproveitamento/regeneração ou disposição dos sólidos adsorventes estudados.

REFERÊNCIAS

ABRAMIAN, L.; EL-RASSY, H. Adsorption kinetics and thermodynamics of azo-dye orange ii onto highly porous titania aerogel. **Desalination**, v. 278, n. 2/3, p. 412–423, 2009.

AGOSTINI, T. **A Desenvolvimento de metodologia para determinação simultânea, por clae, das vitaminas b1, b2, b6, ácido nicotínico e nicotinamida em alimentos enriquecidos**. 1997. 183p. Tese (Doutorado em Ciências de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

AGRAFIOTI, E.; KALDERIS, D. DIAMADOPOULOS, E. Arsenic and chromium removal from water using biochars derived from rice husk, organic solid wastes and sewage sludge. **Journal of Environmental Management**, v. 133, p. 309–14, 2014.

AHMAD, A. A.; HAMEED, B. H. **Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste**. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 298–303, 2010.

ALLEN, N. Color Chemistry: Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 67, n. 3, p. 385-386, 1992.

ALLEN, S.J.; MCKAY, G.; KHADER, K.Y.H. Intraparticle diffusion of a basic dye adsorption onto sphagnum peat. **Environmental Pollution**, v. 56, p. 39–50, 1989.

AL-QODAH, Z. Adsorption of Dyes Using Shale Oil Ash. **Water Resources**, v. 34, n. 17, p. 4295-4303, 2000.

BAFANA, A.; DEVI, S.; CHAKRABARTI, T. Azo dyes: past, present and the future. *Environmental Reviews*, **Environmental Reviews**, v. 19, p. 350-370, 2011.

BARROS, A. R. B. **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes**. 2001. 107 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

BEHAK, L. **Estabilização de um solo sedimentar arenoso do Uruguai com cinza de casca de arroz e cal**. 2007. 171 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

BORBA, C. E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. 2006. 163 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

BRASIL. ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Decreto no 55.871/65 de 26 de março de 1965. **Modifica o Decreto nº 50.040, de 24 de janeiro de 1961, referente a normas reguladoras do emprego de aditivos para alimentos**,

alterado pelo Decreto nº 691, de 13 de março de 1962. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br.2002b>. Acesso em 20 fev. 2018.

BRASIL. ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Portaria nº 540, de 27 de outubro de 1997. **Aprova o Regulamento Técnico: Aditivos Alimentares - definições, classificação e emprego. A secretaria de Vigilância Sanitária do MS.** Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/391619/PORTARIA_540_1997.pdf/3c55fd22-d503-4570-a98b-30e63d85bdad. Acesso em 20 fev. 2018.

BRASIL. ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução - CNNPA Nº 44, de 1977. **Considera corante a substância ou a mistura de substâncias que possuem a propriedade de conferir ou intensificar a coloração de alimento (e bebida).** Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/391619/PORTARIA_540_1997.pdf/3c55fd22-d503-4570-a98b-30e63d85bdad http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/391619/RESOLUCAO_CNNPA_44_1977.pdf/b8d43a0d-5c1b-4be1-ba69-67f69cf55446. Acesso em 20 fev. 2018.

CAMARGO, J. R.; GODOY J. R.; E.; EBINUMA, C. D. An evaporative and desiccant cooling system for air conditioning in humid climates. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, v. 27, n. 3, p. 243-247, 2005.

CAMMAROTA, M. C. Notas de aula: Tratamento de Efluentes Líquidos. Rio de Janeiro: Escola de Química, 2011. Disponível em: <http://www.eq.ufRJ.br/docentes/magalicammarota/2013/eqb485.pdf>. Acesso em 20 fev. 2018.

CARDOSO, N. F., **Remoção do corante azul de metileno de efluente aquosos utilizando casca de pinhão in natura e carbonizada como adsorvente.** 2010, 54f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

CEROVIC, L. S. et al. Point of zero charge of different carbides. **Colloids and Surfaces**, v. 27, p. 1-6, 2007.

CERVANTES, F.J. **Environmental Technologies to Treat Nitrogen Pollution.** IWA Publishing, London, UK, 2009.

CESTARI, A. R.; et al. The removal of reactive dyes from aqueous solutions using chemically modified mesoporous silica in the presence of anionic surfactant - the temperature dependence and a thermodynamic multivariate analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 307–316, 2009.

CHIOU, M.-S.; HO, P.-Y.; LI, H.-Y. Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. **Dyes and Pigments**, 2004. v. 60, p. 69–84, 2004.

CHUNG, K. T. The significance of azo reduction in the mutagenesis and carcinogenesis of azo dyes. *Mutation Research*, Amsterdam, v. 114, p. 269–281,

1983. Azo dyes and human health: a review. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 34, n. 4, p. 233-261, 2016.

CIOLA, R. **Fundamentos da catalise**. São Paulo: Editora USP, 1981.

CONSTANT, P. B. L.; STRINGHETA, P. C.; SANDI, D. Corantes alimentícios. **Boletim do Ceppa**, Curitiba, v. 20, n. 2, p. 203-220, 2002.

COSENTINO, H. M. **Efeitos da Radiação Ionizante em Corantes Naturais de Uso Alimentício**. 2005. 149p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

CRINI, G.; BADOT, P.-M. Application of chitosan, a natural minopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, 2008. v. 33, p. 399-447, 2008.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de alimentos de Fennema**. 4. ed. Porto Alegre: Artemed, 2010.

DOMINGUES, V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas**. 2005. 224 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2005.

DOWNHAM, A.; COLLINS, P. Colouring our foods in the last and next millennium. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 35, n. 1, p. 5-22, 2000.

EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Série: Recursos Energéticos - Inventário Energético de Resíduos Rurais**. Rio de Janeiro: Ministério de Minas e Energia, 2014.

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

FAHMI, A.; et al. Decolourization and COD removal of Azo dye solution by repeated ozonation and biodegradation. In: BABY, S., SANDHU, P. S. (eds.) **Water Sci. Technol.**, 2010, Bangkok, Thailand. Proceedings of the 2010 International Conference on Environmental Science and Technology, Bangkok, **Research Publishing Services**, p. 149-153, 2010.

FATIMA, M.; et al. A review on biocatalytic decomposition of azo dyes and electrons recovery. **Journal of Molecular Liquids, Amsterdam**, v. 246, p. 275-281, 2017.

FIFIELD, F. W.; KEALEY, D. **Principles and Practice of Analytical Chemistry**. Oxford: Blackwell Science Ltd, 2000.

FOLETO, L. E.; et al. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1190-1198, 2005.

FONSECA, M. R. G. **Isolantes térmicos a partir de cinza de casca de arroz: obtenção, caracterização de propriedades e sua relação com a microestrutura.** 1999. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1999.

FRANCISCON, E.; et al. Decolorization and biodegradation of reactive sulfonated azo dyes by a newly isolated *brevibacterium* sp. strain vn-15. **SpringerPlus**, v. 1, n. 37, p. 1–10, 2012.

FREIRE, R. S.; et al. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Quím. Nova[online]**, v. 23, n.4, pp.504-511, 2000.

GRELUK, M.; HUBICKI, Z. Efficient removal of Acid Orange 7 dye from water using the strongly basic anion exchange resin Amberlite IRA-958. **Desalination**, v. 278, n. 1–3, p. 219-226, 2011.

GUPTA, V. K.; et al. A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye - acid blue 113. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 891–901, 2011

HAQUE, E.; JUN, J.W.; JHUNG, S.H. Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (mof235). **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, p. 507–511, 2011.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa.** 7 ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2008.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **Estatística da Produção Agrícola**, 2016. Disponível em: <[ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistematico_da_Producao_Agricola_\[mensal\]/Fasciculo/2016/lspa_201612_20170222_133000.pdf](ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistematico_da_Producao_Agricola_[mensal]/Fasciculo/2016/lspa_201612_20170222_133000.pdf)>. Acesso em: 11 dez. 2018.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M. D.; CARVALHO, W. A. remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural: influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004.

KHARUB, M. Use of various technologies, methods and adsorbents for the removal of dye. **Journal of Environmental Research And Development**, v. 6, n. 3A, p. 879-883, 2012.

KIELING, A.G. **Influência da segregação no desempenho de cinzas de casca de arroz como pozolanas e material adsorvente.** 2009. 131 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2009.

KOOK, J. W.; et al. Gasification and tar removal characteristics of rice husk in a bubbling fluidized bed reactor. **Fuel**, v. 181, p. 942–950, 2016.

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

LIDON, F.; SILVESTRE, M. M. *Indústrias Alimentares. Aditivos e Tecnologia*. Portugal: Editora Ed., 2007.

MAHMOODI, N. M.; et al. Synthesis of cationic polymeric adsorbent and dye removal isotherm, kinetic and thermodynamic. **Journal of industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 2745–2753, 2014.

MARMITT, S.; PIROTTA, L.V.; STULP, S. Aplicação de fotólise direta e UV/H₂O₂ a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p.384–388, 2010.

MASEL, R. I. **Principles of Adsorption and Reaction on solid Surfaces**. New York: John Wiley & Sons, 1996.

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

MCKAY, G.; RAMPRASAD, G.; MOWLI, P. P. Equilibrium studies for the adsorption of dyestuffs from aqueous solutions by low-cost materials. **Water, air and Soil Pollution**. v. 29, p. 273 – 283, 1986.

MITTAL, A.; et al. Adsorptive removal of hazardous anionic dye "congo red" from wastewater using waste materials and recovery by desorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 340, p. 16–26, 2009.

NAM, S.; RENGANATHAN, V.; TRATNYEK, P. G. Substituent effects on azo dye oxidation by the Fe(III)-EDTA-H₂O₂ system. **Chemosphere**, v. 45, p. 59–65, 2001.

NETTO, R. C. M. Dossiê corantes. **Food Ingredients Brasil**, n. 9, 2009.

O'NEILL, A.; et al. Effect of the agitation on the adsorption and hydrolytic efficiency of cutinases on polyethylene terephthalate fibres. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 40, p. 1801–1805, 2007.

ÖNAL, Y. et al. Adsorption kinetics of malachite green onto activated carbon prepared from Tunçbilek lignite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 128, n. 2–3, p. 150-157, 2006.

OSTROSKI, I.; BARICCATTI, R. A.; LINDINO, C. A. Estabilidade dos corantes Tartrazina e Amarelo Crepusculo. **Acta Science Technology**, v. 27, p. 101- 106 ,2005.

PENHA, R. S.; et al. Casca de Arroz Quimicamente Tratada como Adsorvente de Baixo Custo para a Remoção de Íons Metálicos (Co²⁺ and Ni²⁺). **Revista Virtual Química**, v. 8, n. 3, p. 588-604, 2016.

PEREIRA, D. K. S. **Espectrofotometria de absorção molecular UV-VIS**. 2009. Disponível em: <<https://www.ebah.com.br/content/ABAAAAbouAI/relatorio-espectrofotometria-absorcao-molecular-uv-vis>>. Acesso em: 10 set. 2018.

PRADO, M.A.; GODOY, H.T. Corantes artificiais em alimentos. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 14, n. 2, p. 237-250, 2009.

PURKAIT, M.; et al. Removal of congo red using activated carbon and its regeneration. **Journal of Hazardous Materials**, 2007. v. 145, p. 287–295, 2007.

RAHMAN, I.; et al. Adsorption characteristics of malachite green on activated carbon derived from rice husks produced by chemical–thermal process. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 1578–83, 2005.

ROCHA, F. R. P.; TEIXEIRA, L. S. G. Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-vis. **Quim. Nova**, v. 27, n. 5, p. 807, 2004.

RODRIGUES, J. B. **Apostila Teórica de Tratamento de Águas Residuárias - Níveis de Tratamento: Preliminar e Primário**. 2004. Disponível em: <<http://jararaca.ufsm.br/websites/ces/download/A2.pdf>>. Acesso em 11 fev. 2019.

ROSA, G. C; WALLAU, M. W; NUNES, R. Caracterização de cinzas de cascas de arroz e seu uso como adsorvente de metais pesados. **In: XVII Encontro de Química da Região Sul**, 17, Florianópolis, 2009.

ROY, A.; ADHIKARI, B.; MAJUMDER, S. B. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of azo dye adsorption from aqueous solution by chemically modified lignocellulosic jute fiber. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 6502–6512, 2013.

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

SANGHI, R.; BHATTACHARYA, B. Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents. **Color. Technol.**, v. 118, p. 256–269, 2002.

SAYILGAN, S. Ç.; MOBEDI, M.; ÜLKÜ, S. Effect of regeneration temperature on adsorption equilibria and mass diffusivity of zeolite 13x-water pair. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 224, p. 9–16, 2016.

SCHEER, A. P. **Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas**. 2002, 223p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

SCHVARTSMAN, S. Aditivos alimentares. **Pediatria**, São Paulo; v. 4, n. 3, p. 202-10, 1982.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Colloid and Interface Science**, v. 279, p. 307-313, 2004.

SHARMA, P.; KAUR, H.; SHARMA, M.; SAHORE, V. A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 183, p. 151–195, 2011.

SHIRMARDI, M.; et al. Kinetics and equilibrium studies on adsorption of acid red 18 (azo-dye) using multiwall carbon nanotubes (mwcnts) from aqueous solution. **E-Journal of Chemistry**, v. 9, p. 2371–2383, 2012.

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

TARLEY, C. R. T.; FERREIRA, S. L. C.; ARRUDA, M. A. Z. Use of modified rice husks as a natural solid adsorbent of trace metals: characterisation and development of an on-line preconcentration system for cadmium and lead determination by FAAS. **Microchemical Journal**, v. 77, p. 163-175, 2004.

TRAVIS, A. S. **Anilines: historical background**. Chichester: John Wiley & Sons, Inc., 2007.

TZANAVARAS, P. D.; THEMELIS, D. Review of recent applications of flow injection spectrophotometry to pharmaceutical analysis". **Anal. Chim. Acta**, v. 588, n. 1, 2007.

VARGAS, A. M. M. et al. Kinetic and equilibrium studies: Adsorption of food dyes Acid Yellow 6, Acid Yellow 23, and Acid Red 18 on activated carbon from flamboyant pods. **Chemical Engineering Journal**, v. 181–182, n. 0, p. 243-250, 2012.

VASQUES, A. R. **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo**. 2008. 153 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

WANG, L. Application of activated carbon derived from "waste"bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Management**, v. 102, p. 79–87, 2012.

XU, J.; et al. Competitive adsorption equilibrium model with continuous temperature dependent parameters for naringenin enantiomers on Chiralpak AD column. **Journal of Chromatography A**, v. 1422, p. 163–169, 2015n

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

ZHANG, P.; et al. Effective adsorption of sodium dodecylsulfate (SDS) by hydrocalumite (CaAl-LDH-Cl) induced by self-dissolution and re-precipitation mechanism. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.367, p.264–271, 2012.

ZHANG, Y.-R.; et al. A magnetic nanomaterial modified with poly-lysine for efficient removal of anionic dyes from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 313–318, 2015.

ANEXOS**ANEXO 1 - CURVA DE CALIBRAÇÃO EM ESPECTROFOTÔMETRO UVVIS**