

Área: Engenharia de Alimentos

Adsorção de corante Amarelo Tartrazina por carvão ativado recoberto com queratina hidrolisada de pena de ave

Paulo Henrique Pasqualotto, Renan Grasselli, Marise Muttoni, Jeferson Steffanello Piccin*

Curso de Engenharia de Alimentos, Faculdade de Engenharia e Arquitetura, Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, RS

**E-mail: jefersonpiccin@upf.br*

RESUMO – No presente trabalho objetivou-se em desenvolver um agente adsorvente a partir do recobrimento de carvão ativo por queratina extraída das penas de frango, visando a remoção de corantes alimentícios presentes em soluções aquosas. Os adsorventes desenvolvidos foram utilizados na adsorção do corante alimentício Amarelo Tartrazina, em diferentes condições de pH. Na melhor condição de pH foram construídas curvas de equilíbrio dos dois adsorventes e do carvão puro, que foram comparadas aos modelos de isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, Temkin e BET. Em relação ao efeito do pH, observou-se que em pH 2 a 3 a capacidade de adsorção foi superior. No que se refere à capacidade de adsorção, o carvão puro a remoção apresentou saturação da monocamada de 312 mg/g, que foi maior que o observado para o carvão recoberto com queratina. Entretanto, o recobrimento do carvão com queratina facilitou a precipitação superficial do corante, provocando a formação de multicamadas, e levando a capacidade de adsorção superiores ao carvão para concentrações maiores que 400 mg/L. Analisando os modelos matemáticos, foi avaliado que o modelo que melhor prediz os resultados das isotermas é o modelo de BET, visto que ele é o modelo indicado para adsorção em multicamadas.

Palavras-chave: Adsorvente alternativo, isotermas de adsorção, queratina, recobrimento de carvão ativado.

1 INTRODUÇÃO

Na indústria de alimentos os corantes são utilizados para conferir e intensificar a cor dos alimentos, melhorando o aspecto sensorial do produto. No Brasil, estima-se que 50% dos corantes utilizados são sintéticos, e sua produção mundial está estimada em 700 mil toneladas de corantes por ano. Destes, 50% são perdidos durante o processo, e entre 10 e 20% são descartados nos efluentes. Esta alta perda se justifica pelo fato de os corantes terem uma baixa taxa de fixação (DOTTO, 2012). Os corantes, mesmo em quantidades pequenas, geram problemas nas águas residuais por alterar a cor da água, dificultando passagem de luz, diminuindo a re-oxigenação da água e por consequência limitando a fotossíntese de espécies vegetais aquáticas.

O processo de adsorção se destaca para a remoção de corantes em efluentes pois é de ser de fácil aplicação e alta eficiência, quando comparado a processos biológicos ou tecnologias avançadas, como processos de separação por membranas ou processos oxidativos avançados, especialmente quando a concentração de corantes é baixa. O uso de adsorventes de baixo custo o processo é significativamente rentável. O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado, devido à sua alta capacidade de adsorção. Entretanto, seu custo é relativamente alto, e para alguns casos, a utilização de um adsorvente alternativo é favorável pela diminuição de custos e podendo aumentar a capacidade de adsorção por utilizar um adsorvente com uma maior afinidade com o adsorbato.

O carvão ativado, devido ao processo de pirólise, fica empobrecido de sítios reativos de adsorção, como por exemplo os grupos aminas e amidas caracterizados pelo grupamento $R-NH_3^+$. Entretanto a queratina, por ser um aminoácido, é rica nesses grupamentos, que são bons adsorvedores de corantes alimentícios. Deste modo, a queratina pode ser usada como um agente a ser utilizado no processo de adsorção, e assim dando uma sobrevida comercial a esses resíduos agroindustriais gerados em frigoríficos, as penas. Sendo assim, este trabalho tem por objetivo desenvolver um agente adsorvente à base de carvão ativado recoberto com queratina extraída de penas de aves para utilizar na adsorção do corante alimentício amarelo tartrazina.

2 MATERIAL E MÉTODOS

As penas de aves foram obtidas de abatedouros de aves da região de Passo Fundo. As penas foram preparadas para a hidrólise da queratina através de lavagem com água quente e detergente neutro, secagem, moagem e desengorduramento usando éter de petróleo como solvente. Após isso, a hidrólise da queratina se deu através da redução da ligação de dissulfeto da cistina em meio rico em ureia, usando o método do 2-mercaptoetanol, de acordo com o descrito por Marteli (2005).

O recobrimento do carvão ativado foi realizado em mesa incubadora agitada, a 25°C e 100 rpm (Tecnal, TE-421, Brasil). Para isso, 50 ml de uma solução com 0,5% de queratina ficou em contato com 16,6 g de carvão ativado (CA) por 24h. Após, a mistura foi centrifugada e o produto de fundo foi seco a 60°C. Parte do carvão recoberto com queratina (C_Q) ainda foi submetido à ligação cruzada (CQ_G). Esse processo foi realizado por imersão de 8 gramas de C_Q em 25 ml de solução 5% de glutaraldeído, por 24 h a 25°C.

2.1 Ensaios de adsorção

Os experimentos de adsorção foram realizados a 25 °C e 100 rpm em shaker termostatizado (Tecnal, TE-421, Brasil). Na primeira etapa, na investigação do efeito do pH sobre a adsorção do corante Amarelo Tartazina, uma solução do corante com 100 mg/L teve seu pH ajustado para diferentes condições, na faixa de 2 a 9, utilizado ácido clorídrico e hidróxido de sódio. Após o ajuste, uma alíquota de 100 mL foi misturada a 0,1 g de adsorvente. Após 24 h, uma alíquota do sobrenadante foi coletada e submetida à análise espectrofotométrica no comprimento de onda característico do corante (425nm), obtendo-se a concentração final e calculando-se a remoção do corante.

Para a obtenção das curvas de equilíbrio, os ensaios de adsorção foram realizados em solução aquosa na melhor condição de pH. Para isso, 0,1 g de adsorvente foi colocado em contato com 100 ml de solução contendo o adsorbato com uma concentração conhecida, variando a concentração de 50 a 600 mg/L. Amostras do sobrenadante eram retiradas a cada 24 h e submetidas a análises espectrofotométricas, para determinação da remoção. O equilíbrio foi considerado quando a variação da concentração do sobrenadante foi inferior a 5% (PICCIN et al., 2012). A capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) foi determinada de acordo com a Equação 1:

$$q = \frac{C_o - C_f}{m} \cdot V \quad (1)$$

sendo, q a capacidade de adsorção (mg/g), C_o a concentração inicial de queratina (mg/L), C_f a concentração final queratina (mg/L), m a massa de adsorvente (base seca) (g) e V o volume da fase líquida (L).

A partir dos dados de concentração de equilíbrio (C_e) e capacidade de remoção (q_e) foram construídos gráficos de acordo com a forma linearizada dos modelos propostos (Temkin, Langmuir e Freundlich, conforme equações 2 a 4 apresentadas no quadro 1). Então, por análise visual, determinou-se a faixa na qual os dados de equilíbrio apresentaram comportamento linear conforme modelo proposto. Nesta faixa os parâmetros dos modelos foram calculados por otimização não linear de acordo com algoritmo matemático proposto por Piccin (2013). Além disso, o modelo de BET (eq. 5) também foi usado para descrever os dados de adsorção. Esse modelo foi usado por ser capaz de prever dados de adsorção em multicamadas.

Quadro 1 – Modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e BET

Modelo	Modelos		Eq.	Referência
	Normalizados	Linearizados		
Langmuir	$q_e = \frac{q_m \cdot k_l \cdot C_e}{1 + k_l \cdot C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_l q_m} + \frac{C_e}{q_m}$	(2)	Piccin (2013)
Freundlich	$q_e = k_f \cdot C_e^{1/n}$	$\ln(q_e) = \ln(k_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e)$	(3)	Piccin (2013)
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(a_t \cdot C_e)$	$q_e = B1 \cdot \ln At + B1 \cdot \ln C_e$ Sendo: $B1 = \frac{RT}{b}$	(4)	Dotto (2012)
BET	$q_e = \frac{q_{BET} \cdot k_1 \cdot C_e}{(1 - k_2 C_e)(1 - k_2 C_e + k_1 C_e)}$		(5)	Piccin (2013)

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Investigação do efeito do pH

A Figura 1 apresenta a remoção do corante amarelo tartrazina em diferentes condições de pH. A capacidade de adsorção do corante estudado por C_Q, em pH 2 e 3, foram superiores aos valores observados para a capacidade de adsorção do CQ_G. Já numa faixa de pH entre 4 e 9 mostrou um comportamento semelhante considerando o intervalo de confiança, embora seguiu a mesma tendência de decréscimo com o aumento do pH. O aumento da remoção pode ser justificado pelo fato de que em pH baixo ocorre a protonação

dos grupos amina residuais presentes na queratina, formando $R-NH_n^+$. Isso faz com que o corante, que possui natureza aniônica, seja atraído pelo adsorvente com maior facilidade.

Figura 1 - Efeito do pH sobre a remoção do corante amarelo tartrazina

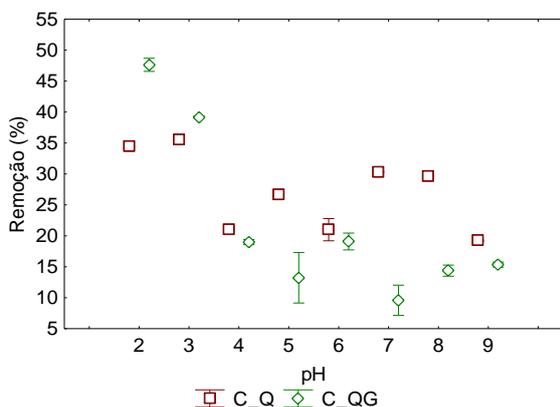
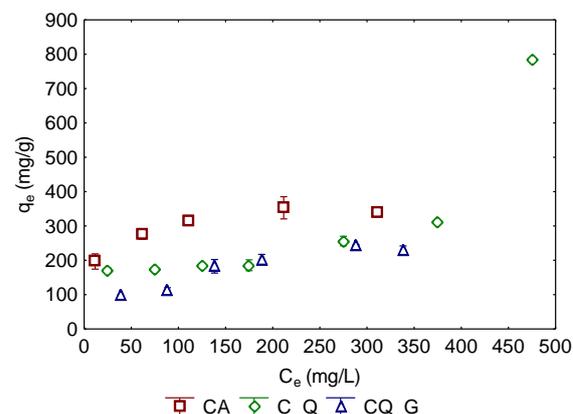


Figura 2 – Capacidade de adsorção no equilíbrio em função da concentração de equilíbrio.



3.2 Curvas de equilíbrio

A Figura 2 apresenta as curvas de equilíbrio para a adsorção do corante amarelo tartrazina por carvão ativado (CA), carvão ativado recoberto por queratina (C_Q) e submetido a ligação cruzada (CQ_G). De acordo com a classificação sugerida por Giles et al. (1960), a curva para o CA foi atribuída a uma isoterma do tipo H2, para o C_Q, uma isoterma do tipo H3, e para o CQ_G, uma isoterma do tipo L1, levando em conta a inclinação inicial da curva e o comportamento final da mesma.

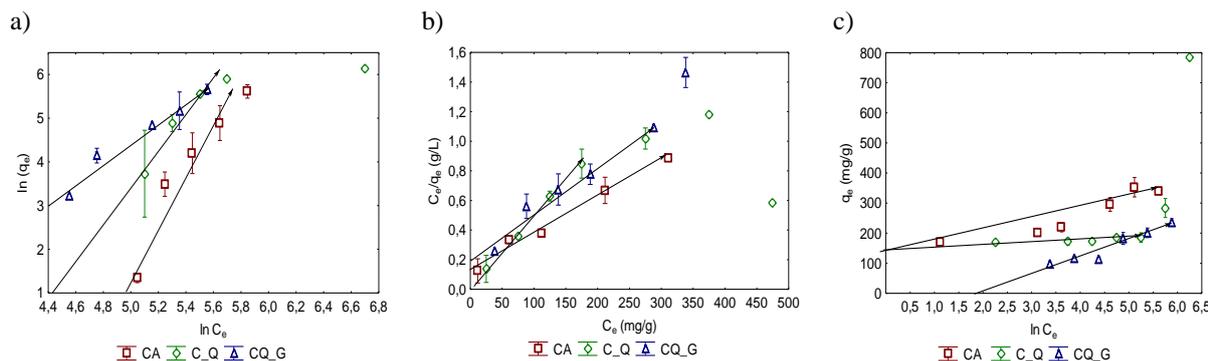
Além disso, é possível observar na Figura 2 que o adsorvente convencional (CA) tem uma capacidade de adsorção melhor até a faixa de 400 mg/L, porém a partir deste ponto percebe-se uma estabilização na capacidade de adsorção, tendo em vista a saturação dos poros e da área específica do mesmo. Já para o C_Q é observado um aumento na capacidade de adsorção, devido formação de multicamadas, indicando que para altas concentrações de corante o adsorvente em questão é mais eficiente. Além de o C_Q possuir maior afinidade com o corante, como pode ser observado pelo formato da curva em menores concentrações, mostrando um formato mais retangular se comparado aos outros (Giles et al., 1960).

3.3 Ajustes dos modelos linearizados

A Figura 3 apresenta os dados de adsorção linearizados de acordo com os modelos propostos. A partir da figura é possível observar que os modelos Freundlich, Langmuir e Temkin são adequados aos dados de CA e CQ_G para todas as concentrações de equilíbrio de corante avaliadas. Já para C_Q os modelos propostos mostram-se adequados somente até a faixa de 160 mg/L, já que para concentrações maiores que essa observa-se que os dados descolam da linearidade do modelo.

Em relação ao ajuste dos modelos, observa-se na Tabela 1 que os modelos de Freundlich e Temkin apresentaram coeficiente de correlação (R^2) superiores ao modelo de Langmuir para os três adsorventes estudados. Entretanto, em todos os casos avaliados os valores de R^2 foram inferiores a 0,9, indicando uma baixa correlação dos modelos aos dados experimentais, especialmente para a adsorção do corante pelo carvão recoberto por queratina (C_Q).

Figura 3 – Análise dos modelos linearizados de Freundlich (a), Langmuir (b) e Temkin (c)



3.4 Isoterma de BET

A Tabela 2 apresenta os parâmetros do modelo de BET. Em relação ao ajuste do modelo de BET aos dados experimentais, observa-se que o mesmo tem coeficiente de correlação superior aos demais modelos para o carvão recoberto com queratina (C_Q), pois para este caso, o modelo é capaz de prever os dados para toda a faixa de estudo, diferentemente aos modelos anteriormente testados. Já para os demais adsorventes, observa-se que o modelo de BET não é melhor que os demais modelos testados, em especial ao modelo de Freundlich e Temkin, pois para esses adsorventes não há formação de multicamadas. O ajuste do modelo de BET aos dados experimentais é apresentado na Figura 4.

4 CONCLUSÃO

No que diz respeito à capacidade de adsorção, percebeu-se que para o C_Q, os dados são favoráveis, pois se observou a formação de multicamadas, aumentando a capacidade de adsorção em altas concentrações. O q_e do CA para uma concentração a partir de 250 mg/L estabilizou em 350 mg/g, já para os outros dois adsorventes, o q_e até a concentração de 250 mg/L se manteve mais baixo, em torno de 100 a 200 mg/g, porém, a partir desta concentração o q_e do C_Q começa a aumentar, chegando a valores de 800 mg/g para uma concentração de 450 mg/L, enquanto o q_e do CA estabiliza naquela faixa. Além disso, analisando os parâmetros de cada modelo e as curvas das isotermas, percebe-se que o C_Q confere uma curva mais retangular do que os outros, e a inclinação inicial da curva mostra que este adsorvente tem muita afinidade com o corante.

Deste modo, pode-se afirmar que a utilização da queratina como agente de recobrimento é uma opção que ainda merece ser explorada no recobrimento do carvão ativado, podendo resolver o problema de corante em efluentes industriais.

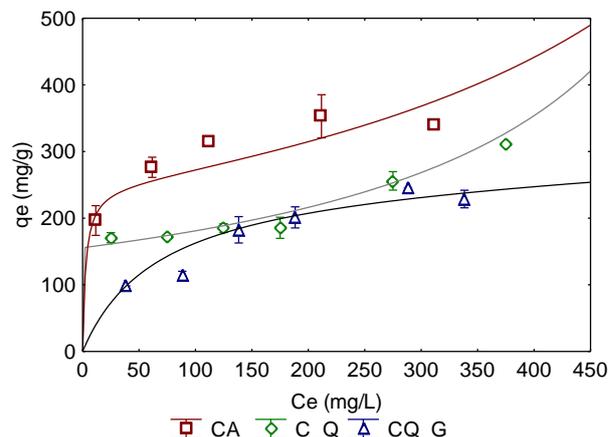
Tabela 1 – Parâmetros dos modelos propostos ajustados aos dados experimentais

Parâmetro	CA	C_Q	CQ_G
Freundlich			
k_f (mg/g)·(l/mg) ⁿ	108,6	153,7	28,4
n_f	4,74	28,87	2,69
R ²	0,89	0,76	0,88
ERRO (%)	8,52	1,79	9,91
Ce _{max} (mg/L)		<160	
Langmuir			
k_L (L mg ⁻¹)	0,154	1,1	0,013
q_m (mg g ⁻¹)	312,91	181,38	292,18
R ²	0,57	0,47	0,88
ERRO	16,97	2,78	12,18
Ce _{max} (mg/L)		<160	
Temkin			
B1	47,29	6,12	63,23
At (L mg ⁻¹)	4,74	$6,81 \cdot 10^{10}$	0,13
R ²	0,84	0,76	0,88
ERRO	9,77	4,4	12,27
Ce _{max} (mg/L)		<160	

Tabela 2 – Parâmetros do modelo de BET ajustado aos dados experimentais

Parâmetro	CA	C_Q	CQ_G
K ₁	0,37	938,38	0,015
K ₂	$11,0 \cdot 10^{-4}$	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$2,02 \cdot 10^{-4}$
q _{BET}	248,11	155,69	264,82
R ²	0,80	0,94	0,88
ERRO	10,91	4,50	12,01

Figura 4 - Ajuste do modelo de BET aos dados experimentais



5 REFERÊNCIAS

- DOTTO, G. L. **Biossorção de corantes alimentícios utilizando nanopartículas de *Spirulina platensis***. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos), Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2012, 144 p.
- DOTTO, G.L., ESQUERDO, V.M., VIEIRA, M.L.G., PINTO, L.A.A. Optimization and kinetic analysis of food dyes biosorption by *Spirulina platensis*. **Colloids and Surfaces Biointerfaces** **B** 91 (1), 234-241, 2012.
- GILES, C.H.; MACEWAN, T.H.; NAKHWA, S.N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, pp. 3973-3993, 1960.
- MARTELLI, S. M. **Obtenção e caracterização de filmes de queratina de penas de frango**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2005, 95 p.
- PICCIN, J. S.; GOMES, C. S.; FERIS, L. A.; GUTTERRES, M. Kinetics and isotherms of leather dyes adsorption by tannery solid waste. **Chemical Engineering Journal** 183 (15), 30-38, 2012.
- PICCIN, J. S. **Resíduo Sólido na indústria Coureira como adsorvente alternativo de corantes**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre/RS, 2013, 175 p.
- PICCIN, J. S.; FERIS, L. A.; COOPER, M.; GUTTERREZ, M. Dye adsorption by leather waste: mechanism diffusion, nature studies, and thermodynamic data. **Journal Chemical Engineering Data** 58 (4), p 873-882, 2013.