

ADRIANA ELAINE DA COSTA

ADSORÇÃO E PURIFICAÇÃO DE CORANTES
NATURAIS COM SÍLICA AMORFA

FLORIANÓPOLIS
2005

ADRIANA ELAINE DA COSTA

ADSORÇÃO E PURIFICAÇÃO DE CORANTES
NATURAIS COM SÍLICA AMORFA

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.

Coorientador: Prof^a. Dr^a. Mara Gabriela Novy Quadri.

FLORIANÓPOLIS
2005

Dedicatória

Especialmente aos meus pais, José Nilso da Costa e Vergínia Aparecida Zago da Costa, por terem sempre me direcionado ao caminho dos estudos, eu dedico este trabalho. A toda a minha família que, mesmo distante fisicamente, nunca deixou de me apoiar e animar. A todos os amigos, que tornaram agradáveis tanto as horas de estudo e trabalho quanto os momentos de descanso. A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina e a seus professores, pela oportunidade de realização deste trabalho.

Ao professor Marinho Bastos Quadri, pela orientação dedicada durante a realização deste trabalho.

À professora Mara G. Novy Quadri, pela coorientação, dedicação e apoio nos momentos de dificuldade.

Aos professores Dachamir Hotza e Humberto Gracher Riella, por participarem da banca examinadora e contribuírem para o enriquecimento do trabalho.

Ao professor Ricardo Antônio Francisco Machado, por possibilitar a utilização de equipamentos do Laboratório de Controle de Processos para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os integrantes do Laboratório de Processamento de Alimentos e Laboratório de Sistemas Porosos, especialmente a Marcelo Fonseca Xavier, Sibeles Recco Rosso e Toni Jefferson Lopes, pelo auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao técnico administrativo Edevilson Silva, pela atenção e prestatividade durante todo o período do mestrado.

Ao CNPq, pelo suporte financeiro para a pesquisa e realização deste trabalho.

Às empresas Chr. Hansen e Rio Deserto, pelo fornecimento dos corantes comerciais e da sílica amorfa utilizados no trabalho, respectivamente.

Aos amigos da turma de mestrado 2003, em especial a Aline Resmini Melo, Andréia Aline Bonan, Estela Cláudia Ferretti, Jaqueline Francischetti, Neiva Campregher, Ricardo Scheunemann e Roseli Fernandes, pela amizade e companheirismo.

A Deus, minha gratidão eterna.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	ix
SIMBOLOGIA.....	x
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 ANTOCIANINAS.....	3
2.1.1 Estrutura das antocianinas.....	3
2.1.2 Principais fatores que influenciam a estabilidade da cor das antocianinas	5
2.2 BETALAÍNAS.....	8
2.2.1 Estrutura das betalaínas.....	8
2.2.2 Principais fatores que influenciam a estabilidade da cor das betalaínas....	10
2.3 ADSORÇÃO.....	12
2.3.1 Natureza da adsorção.....	13
2.3.2 Equilíbrio.....	13
2.3.3 Cinética de Adsorção.....	16
2.4 ADSORVENTES ALTERNATIVOS.....	23
2.4.1 A sílica.....	24
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	25
3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS.....	25
3.1.1 Antocianinas e betalaínas.....	25
3.1.2 Sílica amorfa.....	27
3.1.3 Partículas de poliestireno recobertas com sílica amorfa.....	28
3.2 PROCESSO DE SORÇÃO EM BATELADA.....	30
3.2.1 Cinéticas de adsorção.....	30
3.2.2 Cinéticas de dessorção.....	31
3.2.3 Isotermas de adsorção com massa variável de adsorvente.....	32
3.2.4 Isotermas de adsorção com massa fixa de adsorvente.....	32
3.2.5 Isotermas de dessorção.....	32
3.3 ENSAIOS EM COLUNA.....	33
3.3.1 Dispositivo Experimental.....	33
3.3.2 Procedimentos experimentais.....	34

3.4	ANÁLISES QUANTITATIVAS E MICROGRAFIAS.....	35
3.4.1	Avaliação do teor de corantes.....	35
3.4.2	Medidas de teor de açúcares redutores.....	36
3.4.3	Caracterização dos <i>pellets</i> de poliestireno recobertos com sílica amorfa...	37
3.4.4	Determinação da área superficial e porosidade da sílica amorfa em pó pelo Método BET.....	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
4.1	INFLUENCIA DO pH SOBRE A ADSORCAO EM BATELADA DE BETALAÍNAS E ANTOCIANINAS EM SILICA AMORFA.....	41
4.2	CINÉTICAS DE ADSORÇÃO EM BATELADA DE ANTOCIANINAS E BETALAÍNAS EM SÍLICA AMORFA.....	43
4.3	ESTUDOS TERMODINÂMICOS DE SORÇÃO EM BATELADA DOS CORANTES COMERCIAIS DE ANTOCIANINAS DA UVA E ANTOCIANINAS DO REPOLHO ROXO E DE BETALAÍNAS EM SÍLICA AMORFA.....	49
4.3.1	Isotermas de adsorção para concentração inicial fixa de pigmento.....	49
4.3.2	Isotermas de adsorção para massa fixa de adsorvente e cálculo das entalpias aparentes de adsorção.....	51
4.3.3	Sorção das antocianinas e dos açúcares redutores presentes nos sucos naturais de uva e repolho roxo sobre sílica amorfa.....	55
4.4	ADSORÇÃO DAS ANTOCIANINAS PRESENTES NOS SUCOS NATURAIS DE UVA E REPOLHO ROXO EM LEITO FIXO.....	59
4.4.1	Acompanhamento da vazão do permeado ao longo dos experimentos em coluna.....	59
4.4.2	Efeito da concentração inicial de corante presente nos sucos naturais de uva e repolho roxo e da vazão de injeção sobre o processo de adsorção e dessorção em dois ciclos.....	60
4.4.3	Adsorção e dessorção em dois ciclos dos açúcares redutores presentes nos sucos naturais de uva e repolho roxo.....	64
4.4.4	Adsorção e dessorção de glicose em dois ciclos.....	68
5	CONCLUSÕES.....	70
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1:	Estrutura química de uma antocianidina (TIMBERLAKE, 1980 <i>apud</i> COUTINHO, 2002).....	04
Figura 2.2:	Figura 2.2: Transformações estruturais da malvidina 3,5-diglicosídeo com o pH (BROUILLARD e DUBOIS, 1977 <i>apud</i> MELO <i>et al</i> , 2000).....	05
Figura 2.3:	Estrutura geral da betalaína: (A) molécula de ácido betalâmico, presente em todas as moléculas de betalaína; (B) estrutura que representará uma betacianina ou betaxantina, dependendo dos radicais R ₁ e R ₂ (DELGADO-VARGAS <i>et al</i> , 2000).....	09
Figura 2.4:	Estrutura de uma betanidina, um exemplo da classe das betacianinas (DELGADO-VARGAS <i>et al</i> , 2000).....	09
Figura 3.1:	Difração de raios X para a sílica amorfa.....	27
Figura 3.2:	Sistema utilizado para a adsorção em coluna de corantes naturais em partículas de poliestireno recobertas com sílica amorfa (LOPES, 2002).....	34
Figura 3.3:	Curvas de calibração para antocianinas de uva e de repolho roxo e betalaínas de beterraba vermelha a pH 3.....	36
Figura 3.4:	Curva de calibração para determinação da concentração de glicose em função da absorbância.....	37
Figura 3.5:	Micrografia de um conjunto de partículas de poliestireno recobertas com sílica.....	38
Figura 3.6:	Micrografia de um conjunto de partículas de poliestireno recobertas com sílica.....	38
Figura 3.7:	Gráfico de BET para a sílica amorfa.....	40
Figura 4.1:	Cinética de adsorção em batelada de corante comercial de antocianinas de uva em sílica para diferentes valores de pH.....	42
Figura 4.2:	Cinética de adsorção em batelada de corante comercial de antocianinas de repolho roxo em sílica para diferentes valores de pH.....	42
Figura 4.3:	Cinética de adsorção em batelada de corante comercial de betalaínas de beterraba em sílica para diferentes valores de pH.....	43
Figura 4.4:	Cinética de adsorção para corante comercial e suco natural de antocianinas da uva, para diferentes concentrações iniciais.....	44
Figura 4.5:	Cinética de adsorção para corante comercial e suco natural de antocianinas do repolho roxo, para diferentes concentrações iniciais.....	45
Figura 4.6:	Cinética de adsorção para corante comercial e suco natural de betalaínas de beterraba, para diferentes concentrações iniciais.....	46
Figura 4.7:	Cinéticas de adsorção para os corantes comerciais de uva, repolho roxo e beterraba, em termos da massa de corante adsorvido por massa de sílica amorfa.....	48
Figura 4.8:	Cinéticas de adsorção para os sucos naturais de uva, repolho roxo e beterraba, em termos da massa de corante adsorvido por massa de sílica amorfa.....	48
Figura 4.9:	Isotermas de adsorção do corante comercial de uva sobre sílica a temperatura ambiente ($\approx 27^{\circ}\text{C}$), 35°C , 45°C e 55°C	50

Figura 4.10: Isotermas de adsorção para corante comercial de antocianinas de uva.....	51
Figura 4.11: Isotermas de adsorção para corante comercial de antocianinas de repolho roxo.....	51
Figura 4.12: Isotermas de adsorção para corante comercial de betalaínas de beterraba..	52
Figura 4.13: Determinação da entalpia de adsorção dos corantes comerciais de betalaínas e antocianinas de uva e de repolho roxo sobre sílica.....	54
Figura 4.14: Isotermas de adsorção para as antocianinas presentes nos sucos naturais e corantes comerciais de uva e de repolho roxo.....	55
Figura 4.15: Isotermas de dessorção para as antocianinas presentes nos sucos naturais de uva e repolho roxo.....	56
Figura 4.16: Isotermas de adsorção para os açúcares redutores presentes nos sucos naturais de uva e repolho roxo.....	56
Figura 4.17: Isotermas de dessorção para os açúcares redutores presentes nos sucos naturais de uva e repolho roxo.....	57
Figura 4.18: Evolução da vazão do permeado com o tempo durante o ensaio de adsorção e dessorção com suco natural de uva, Co(corante) = 0,5 mg/mL..	59
Figura 4.19: Evolução da vazão do permeado com o tempo durante o ensaio de adsorção e dessorção com suco natural de uva, Co(corante) = 1,5 mg/mL..	59
Figura 4.20: Curvas de ruptura e eluição para suco natural de uva com diferentes concentrações iniciais e vazão de 1,4 mL/min.....	60
Figura 4.21: Curvas de ruptura e eluição para suco natural de repolho roxo com diferentes concentrações iniciais e vazão de 1,4 mL/min.....	61
Figura 4.22: Curvas de ruptura e eluição para suco natural de uva com diferentes concentrações iniciais e vazão de 2,6 mL/min.....	62
Figura 4.23: Curvas de ruptura e eluição para suco natural de repolho roxo com diferentes concentrações iniciais e vazão de 2,6 mL/min.....	62
Figura 4.24: Curvas de ruptura e eluição para as antocianinas e para os açúcares presentes no suco natural de uva; Co(açúcar) = 15,75 mg/mL, Co(corante) = 0,5 mg/mL, vazão = 1,4 mL/min.....	64
Figura 4.25: Curvas de ruptura e eluição para as antocianinas e para os açúcares presentes no suco natural de uva; Co(açúcar) = 45,55 mg/mL, Co(corante) = 1,5 mg/mL, vazão = 1,4 mL/min.....	65
Figura 4.26: Curvas de ruptura e eluição para as antocianinas e para os açúcares presentes no suco natural de repolho roxo; Co(açúcar) = 10,61 mg/mL, Co(corante) = 0,5 mg/mL, vazão = 1,4 mL/min.....	65
Figura 4.27: Curvas de ruptura e eluição para as antocianinas e para os açúcares presentes no suco natural de repolho roxo; Co(açúcar) = 30,97 mg/mL, Co(corante) = 1,5 mg/mL, vazão = 1,4 mL/min.....	66
Figura 4.28: Curvas de ruptura e eluição para os açúcares redutores presentes em soluções de glicose, vazão = 1,4 mL/min.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Antocianinas mais comuns, respectivos comprimentos de onda de máxima absorção e fontes na natureza (TIMBERLAKE, 1980 <i>apud</i> COUTINHO, 2002; BOBBIO e BOBBIO, 1995 <i>apud</i> LOPES, 2002).....	04
Tabela 2.2: Algumas betalainas conhecidas e seus respectivos radicais (STRACK et al, 1993 <i>apud</i> DELGADO-VARGAS et al, 2000).....	10
Tabela 2.3: Tipo de isoterma de acordo com o valor do fator de separação RL.....	16
Tabela 3.1: Características físico-químicas e microbiológicas dos corantes naturais comerciais de uva, repolho roxo e beterraba.....	26
Tabela 3.2: Caracterização dos sucos naturais centrifugados de repolho roxo e de beterraba e do suco natural industrializado de uva.....	26
Tabela 3.3: Análise química da sílica amorfa <i>Bugram Protect</i>	28
Tabela 3.4: Análise físico-química da sílica amorfa <i>Bugram Protect</i>	28
Tabela 3.5: Formulação utilizada para obtenção do poliestireno (comunicação pessoal, LOPES).....	30
Tabela 3.6: Parâmetros do gráfico BET para a sílica amorfa.....	40
Tabela 4.1: Dados de entrada e parâmetros ajustados das simulações.....	47
Tabela 4.2: Parâmetros do modelo de Freundlich ($q_{\infty} = K_F C_{\infty}^{1/n}$) para adsorção do corante comercial de antocianinas de uva em sílica amorfa.....	50
Tabela 4.3: Parâmetros dos modelos de Freundlich e Langmuir para os corantes comerciais de antocianinas e betalainas.....	53
Tabela 4.4: Valores obtidos para as entalpias de adsorção.....	54
Tabela 4.5: Parâmetros do modelo de Freundlich para as isotermas de sorção de antocianinas e de açúcares redutores presentes nos sucos naturais de uva e de repolho roxo.....	57
Tabela 4.6: Massa de corante adsorvido e dessorvido em cada ciclo para diferentes concentrações iniciais, vazão de 1,4 mL/min.....	61
Tabela 4.7: Massa de corante adsorvido e dessorvido em cada ciclo para diferentes concentrações iniciais, vazão de 2,6 mL/min.....	63
Tabela 4.8: Massas adsorvidas e dessorvidas de açúcares redutores presentes nos sucos naturais de uva e de repolho roxo, para cada ensaio.....	66
Tabela 4.9: Massas adsorvidas e dessorvidas de açúcares redutores presentes em soluções de glicose.....	69

SIMBOLOGIA

ρ_d	massa específica da partícula	$(M L^{-3})$
ΔH	entalpia de adsorção	$(L^2 T^{-2})$
ε_p	porosidade da partícula	
A	absorbância	
b	parâmetro de afinidade de Langmuir	$(L^3 M^{-1})$
Bi	número de Biot	
C	concentração de corante na amostra	$(M L^{-3})$
C(t)	concentração “ <i>bulk</i> ” na fase líquida externa à partícula	$(M L^{-3})$
C*	concentração de corante na fase líquida no interior dos poros da partícula em equilíbrio ao final de um processo de adsorção	$(M L^{-3})$
C_e	concentração na fase líquida no equilíbrio	$(M L^{-3})$
C_i	concentração de corante na fase líquida no interior dos poros da partícula	$(M L^{-3})$
C_o	concentração de soluto referente à alimentação	$(M L^{-3})$
D_{ef}	coeficiente de difusão efetivo	$(L^2 T)$
K_{CONV}	coeficiente convectivo de transferência de massa	$(L T^{-1})$
K_F	constante de adsorção da isoterma de Freundlich	$(L M^{-1})$
K_L	constante de equilíbrio de Langmuir	$(L^3 M^{-1})$
L	comprimento da coluna	(L)
n	expoente da isoterma de Freundlich	
q_0	máxima capacidade de adsorção da monocamada	$(M M^{-1})$
q_e	quantidade de corante adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio	$(M.M^{-1})$
q_i	concentração de corante na fase sólida	$(M M^{-1})$
R	raio das partículas esféricas	(L)
r	coordenada radial	(L)
RL	fator de separação adimensional	
t	tempo	(T)
T	temperatura	(θ)

RESUMO

O estudo de técnicas de purificação de corantes naturais que aliem eficácia a baixo custo é imprescindível para aumentar a viabilidade da produção dos mesmos em larga escala, visto que, mesmo com a proibição de alguns corantes sintéticos por causarem efeitos nocivos à saúde humana, os corantes naturais perdem em competitividade no mercado pelo alto preço associado e menor estabilidade.

O presente trabalho tem por objetivo investigar a utilização da sílica amorfa como adsorvente de betalaínas presentes na beterraba e de antocianinas presentes na uva e no repolho roxo no sentido de promover a purificação parcial destes pigmentos naturais, em batelada e em leito fixo.

Os estudos cinéticos e termodinâmicos de adsorção em batelada foram realizados utilizando corante comercial e suco natural de beterraba, de uva e de repolho roxo, em diferentes concentrações iniciais, nos quais se constatou um rápido alcance do equilíbrio e adsorções físicas e exotérmicas. Para possibilitar a adsorção em coluna, a sílica amorfa em pó foi fixada na superfície de partículas aproximadamente esféricas de poliestireno, eliminando problemas de fluxo. Os ensaios de adsorção em leito fixo foram realizados para duas concentrações iniciais de corante e duas vazões. Como os sucos naturais de uva e de repolho roxo apresentam alta concentração de açúcares redutores, também foi investigada a adsorção desses açúcares pela sílica amorfa.

Pelo processo de sorção em leito fixo, a proporção inicial de aproximadamente 30 gramas de açúcares redutores por grama de antocianinas do suco natural de uva foi reduzida para cerca de 0,22g/g. Para o suco natural de repolho roxo, houve uma redução de 20 gramas de açúcares redutores por grama de antocianinas para cerca de 0,16g/g. No processo em batelada, a proporção final obtida nas soluções dessorvidas foi em torno de 4 gramas de açúcares redutores por grama de pigmento. Tanto nos ensaios em batelada quanto em leito fixo verificou-se que a sorção de açúcares redutores sobre sílica amorfa parece independe da sorção de corante, levando à conjectura de que as moléculas de corante e de açúcar são adsorvidas em diferentes tipos de sítios ativos.

A purificação dos corantes naturais por adsorção em leito fixo constituído por partículas de poliestireno recobertas por sílica amorfa, além de apresentar vantagens operacionais em relação ao processo em batelada, resultou em uma grande redução na proporção entre açúcar e corante ao se comparar os sucos naturais com as soluções provenientes das eluições, fato de alta relevância para o aumento da estabilidade dos pigmentos em solução.

ABSTRACT

The study of natural colorants purification techniques viewing associate effectiveness and low cost is necessary to increase its production viability in industrial scale. Even with the prohibition of some synthetic colorants that cause noxious effects to the human health, the natural colorants are not still competitiveness in the market due to the high associated price and low stability.

The present work objectives to investigate the use of the amorphous silica as adsorbent of betalains from red beet and of anthocyanins from grape and red cabbage. It aims also to promote the partial purification of these natural pigments, in batch and in fixed bed. Kinetic and thermodynamic sorption studies in batch using commercial colorant and natural juice from red beet, grape and red cabbage, in different initial concentrations, showed a physical and exothermic process, where equilibrium was quickly attained. To promote a better stream in column, the powdered amorphous silica was bound by heating on the surface of polystyrene particles. The adsorption in fixed bed was accomplished for two initial concentrations of colorant and two flows. Because the natural juices from grape and red cabbage present high reducing sugars concentration, the adsorption of those sugars by the amorphous silica was also investigated.

For the fixed bed sorption process, the initial proportion of approximately 30 grams of reducing sugars by gram of anthocyanins from grape natural juice was reduced to 0,22g/g. For red cabbage natural juice, the reduction was from 20 grams of reducing sugars by gram of anthocyanins to 0,16g/g. In batch process, the final proportion obtained in the desorbed solutions was 4 g/g. The sorption process of reducing sugars on amorphous silica seems to be independent of the colorant sorption, and it is possible that those molecules are adsorbed in different kinds of active sites.

The natural colorants purification using fixed bed adsorption column using polystyrene particles covered by amorphous silica, presents operational advantages in relation to the batch process. It was more effective to decrease reducing sugars concentration, which is very important to increase the pigment shelf life in solution.

1 INTRODUÇÃO

As antocianinas são pigmentos naturais pertencentes à classe dos flavonóides, que imprimem a flores, frutos e vegetais tonalidades que vão do vermelho ao violáceo e azul (BROUILLARD e DUBOIS, 1977).

As betalaínas são pigmentos naturais que podem ser divididos em dois grupos estruturais: as betaxantinas, responsáveis pela coloração amarela, e as betacianinas, que imprimem colorações vermelhas e arroxeadas (BÖHM e RINK, 1988, *apud* DELGADO-VARGAS et al, 2000). Associadas, elas produzem coloração vermelha, amarela, rosa e laranja nas flores *Aizoaceae* e *Portulacaceae* e pigmentação roxa em frutos de *Cactaceae* e beterraba vermelha, por exemplo (PIATELLI e IMPERATO, 1969).

O interesse nas antocianinas e nas betalaínas tem aumentado significativamente devido a suas cores atrativas, solubilidade em água e efeitos benéficos à saúde (PAZMIÑO-DURAN et al, 2001). Na última década, a maioria das investigações sobre antocianinas tem centrado seu foco no estudo de técnicas de purificação (MANTELL et al., 2002), sendo uma dessas técnicas a adsorção.

Muitos materiais de baixo custo têm sido estudados para remoção de corantes de efluentes industriais, tais como madeira, casca de laranja, argilas, sílica, etc. (NAMASIVAYAM e KAVITHA, 2002), devido às suas vantagens econômicas. Sob esta perspectiva, pretende-se estudar a viabilidade do emprego da sílica amorfa como adsorvente no processo de adsorção e purificação de antocianinas e betalaínas. Ressalta-se que, na remoção de corantes de efluentes industriais, a utilização de materiais alternativos como adsorventes é facilitada pela possibilidade de descarte do material após a remoção. Já na adsorção de antocianinas e betalaínas o processo é mais delicado, devido à finalidade alimentícia e farmacêutica a que os corantes se destinam. Assim, uma alta porcentagem de corante dessorvido torna-se imprescindível, sem que ocorram alterações que comprometam suas características originais.

A sílica amorfa testada como adsorvente neste estudo é proveniente das Empresas Rio Deserto, Criciúma-SC. O produto é comercialmente denominado Bugram Protect[®], sendo proveniente de rochas fossilizadas de diatomáceas marinhas. A atual finalidade de aplicação deste produto é como anti-empastante em produtos farináceos e grãos destinados à alimentação animal. É também utilizado como defensivo agrícola inorgânico para controle de pragas na agricultura orgânica, não oferecendo prejuízo à saúde humana, característica que é necessária para que se possa utilizá-lo na adsorção de corantes naturais como antocianinas e betalaínas, com fins alimentícios e farmacêuticos.

O objetivo geral deste trabalho é investigar a viabilidade da utilização da sílica amorfa como adsorvente de betalaínas presentes na beterraba e de antocianinas presentes no repolho roxo e na uva, no sentido de promover a purificação parcial destes pigmentos naturais.

Nos ensaios em batelada verificou-se qual o melhor pH para realização dos experimentos, procedendo-se em seguida os ensaios cinéticos e termodinâmicos de sorção, efetuando-se também a escolha da solução utilizada para a dessorção.

Como a sílica amorfa utilizada apresenta-se sob a forma de um pó muito fino, sua utilização direta em coluna torna-se inviável pela baixa permeabilidade e excessiva colmatação do leito. Esse problema foi contornado fixando-se a sílica em pó na superfície de partículas de poliestireno, sob a ação de temperaturas adequadas. Durante os testes em coluna foi efetuada a adsorção contínua em leito fixo das antocianinas e dos açúcares redutores presentes nos sucos naturais de uva e de repolho roxo, até a saturação do leito, quando então se procedia a dessorção pela troca da solução de alimentação pela solução dessorvente.

Os dados cinéticos do processo de adsorção em batelada foram simulados segundo o modelo de transferência de massa no filme e no poro. Os parâmetros do modelo são ajustados aos resultados dos ensaios cinéticos em batelada, sendo que os resultados obtidos nestas simulações são apresentados e discutidos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são inicialmente apresentados tópicos relacionados a conceitos fundamentais e descobertas recentes referentes às antocianinas e betalaínas, corantes utilizados neste estudo de adsorção. Em seguida, apresenta-se uma fundamentação sobre o fenômeno da adsorção, incluindo aspectos sobre sua natureza, equilíbrio e alguns modelos utilizados para descrever sua dinâmica. Posteriormente, é apresentada uma coletânea sobre os diferentes adsorventes alternativos que vêm sendo utilizados para adsorção de corantes e justificada a possibilidade do emprego da sílica amorfa como adsorvente de corantes naturais.

2.1 ANTOCIANINAS

Os flavonóides, pertencentes à categoria dos compostos fenólicos ou polifenóis, englobam cerca de 5000 substâncias atualmente conhecidas, divididas em dois grandes grupos: as antocianinas e as antoxantinas.

As antoxantinas são pigmentos responsáveis pela coloração amarela das flores. As antocianinas imprimem a flores, frutos e vegetais tonalidades que vão do vermelho ao violáceo e azul.

O interesse nas antocianinas tem aumentado significativamente devido a suas cores atrativas, solubilidade em água (o que facilita sua incorporação em sistemas aquosos) e efeitos benéficos à saúde (PAZMIÑO-DURAN et al, 2001).

Como agente colorante, o extrato antociânico de cascas de uva e repolho roxo, por exemplo, é utilizado em diferentes tipos de alimentos, como efeito à crescente demanda por pigmentos naturais (MAZZA e MINIATI, 1993 *apud* SCHWARZ et al, 2003).

Em estudos realizados por FUKUMOTO e MAZZA (2000), as antocianinas demonstraram poder antioxidante duas vezes mais efetivo que antioxidantes comercialmente disponíveis, como BHA e Tocoferol α , comprovando seu potencial como ingrediente em alimentos funcionais e produtos farmacêuticos.

2.1.1 Estrutura das antocianinas

A antocianina normalmente é composta de duas ou três partes: uma estrutura básica não glicosilada denominada antocianidina (ou aglicona), uma ou mais moléculas de açúcares e freqüentemente, uma ou mais moléculas de ácidos esterificando os açúcares (WONG, 1995).

Na Figura (2.1) é apresentada a estrutura química de uma antocianidina.

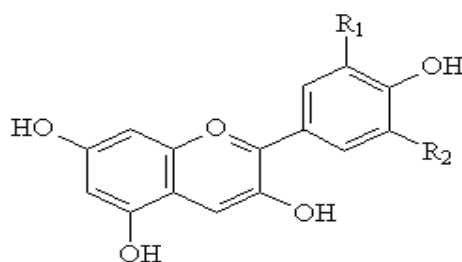


Figura 2.1: Estrutura química de uma antocianidina (TIMBERLAKE, 1980 *apud* COUTINHO, 2002)

As antocianinas constituem um dos mais difundidos grupos de pigmentos do reino vegetal, com mais de cem compostos estruturalmente diferentes já conhecidos (MAZZA e MINIATI, 1993 *apud* SCHWARZ et al, 2003).

Na Tabela (2.1) são apresentadas algumas das antocianinas mais comuns, seus comprimentos de onda de máxima absorção e fontes na natureza.

Tabela 2.1: Antocianinas mais comuns, respectivos comprimentos de onda de máxima absorção e fontes na natureza (TIMBERLAKE, 1980 *apud* COUTINHO, 2002; BOBBIO e BOBBIO, 1992 *apud* LOPES, 2002)

Antocianidina	R1	R2	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Algumas fontes na natureza
Pelargonidina	H	H	520	Rabanete vermelho, milho roxo, morango Cebola roxa, repolho roxo, morango,
Cianidina	OH	H	535	maçã, rabanete vermelho, amora preta, uva, milho roxo, cereja
Peonidina	OCH ₃	H	532	Cebola roxa, manga, uva, milho roxo, cereja
Delfinidina	OH	OH	546	Uva, berinjela, romã e maracujá
Petunidina	OCH ₃	OH	543	Uva, petúnias
Malvidina	OCH ₃	OCH ₃	542	Uva, feijão

O isolamento da maioria das antocianinas comuns tem mostrado que estas seguem um padrão geral de transformações estruturais em solução aquosa, em função do pH, o qual é apresentado na Figura (2.2) para a malvidina 3,5-diglicosídeo.

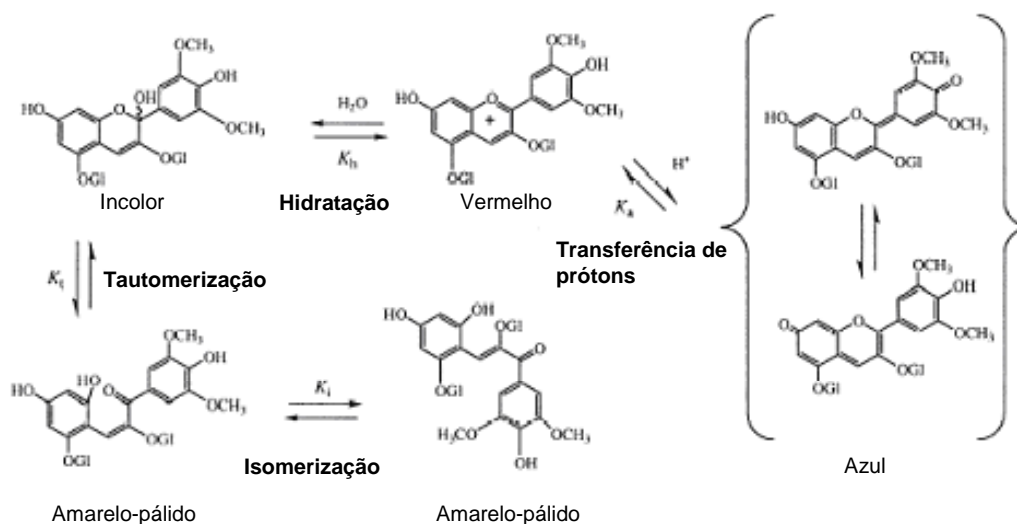


Figura 2.2: Transformações estruturais da malvidina 3,5-diglicosídeo com o pH (BROUILLARD e DUBOIS, 1977 *apud* MELO *et al*, 2000)

O cátion *flavilium* vermelho é a espécie dominante em soluções muito ácidas. Com o aumento do pH, uma série de reações químicas pode ocorrer: (i) protonação, levando à base quinoidal azul; (ii) hidratação do cátion *flavilium*, originando uma pseudo-base incolor; (iii) tautomerização, responsável pela abertura do anel, resultando na forma *cis*-chalcona amarelo-pálida, e finalmente, isomerização para a forma *trans*-chalcona amarelo-pálida (iv).

2.1.2 Principais fatores que influenciam a estabilidade da cor das antocianinas

Há muitos trabalhos concentrados no estudo da estabilidade de antocianinas, devido, sobretudo, ao crescente interesse no seu uso como corantes naturais em alimentos.

Devido à alta reatividade, as antocianinas facilmente se degradam, ocasionando a formação de compostos incolores ou de coloração marrom e produtos insolúveis (MAZZA e BROUILLARD, 1987). Assim, é primordial definir as condições de obtenção do pigmento, de forma que o mesmo apresente o mínimo de alterações de suas características para seu uso posterior (LOPES, 2002).

Muitos fatores, tais como pH, presença de co-pigmentos e íons metálicos, temperatura e exposição à luz, entre outros, afetam a estabilidade de antocianinas.

A seguir são apresentados alguns fatores de influência sobre a estabilidade das antocianinas.

2.1.2.1 pH

Em vários estudos comprovou-se que as antocianinas apresentam maior estabilidade em pH ácido, de maneira que se obtém maiores rendimentos em processos de extração e adsorção de antocianinas em pH ácido (LOPES, 2002; KUSKOSKI, 2000; STRINGHETA, 1991; CASCON *et al*, 1984).

LOPES (2002) estudou a adsorção de antocianinas do repolho roxo em argilas e, dentre sete fatores analisados (tipo de argila, massa de argila, temperatura, concentração de corante inicial, tempo, pH, força iônica), o pH foi um dos fatores que exerceram influência significativa sobre a concentração final de corante no sobrenadante. Posteriormente, com o emprego da Metodologia das Superfícies de Resposta (MSR), verificou-se que em pH ácido (pH 3 a 4,9) e baixas concentrações iniciais de corante o processo encontra-se em sua região ótima.

2.1.2.2 Temperatura

A temperatura é outro fator relevante quanto à estabilidade de antocianinas.

Nos estudos de extração de antocianinas realizados por CACACE e MAZZA (2003) constatou-se que o aumento da temperatura de 6 para 30 °C aumentou o rendimento e reduziu o tempo de extração de antocianinas de groselhas pretas, utilizando como solventes etanol e água sulfurada. Contudo, o emprego de temperaturas de extração de 40 e 70 °C resultou em baixos rendimentos, devido à degradação das antocianinas.

KIRCA e CEMEROGLU (2003) realizaram um estudo com o objetivo de determinar os parâmetros cinéticos da degradação das antocianinas presentes no suco (11,2 °Brix) e em concentrados (45 e 69 °Brix) de laranja vermelha, durante o aquecimento (70, 80 e 90 °C) e estocagem (5, 20 e 37 °C). Tanto para os ensaios de aquecimento quanto de estocagem, o aumento da temperatura ocasionou uma degradação mais rápida das antocianinas presentes no suco e nos concentrados. A degradação térmica das antocianinas apresentou uma cinética de primeira ordem, em concordância com estudos anteriores (CEMEROGLU *et al*, 1994).

2.1.2.3 Luz

A presença de luz acelera o processo de degradação das antocianinas.

No estudo realizado por CAMEZ (1999), os fatores que mais contribuíram para a degradação da cor das antocianinas de *Hibiscus sabdariffa L.* foram a incidência de luz

e variações de pH, sendo que esta degradação é acelerada pela associação da luz com o oxigênio.

Os estudos realizados por KUSKOSKI (2000) demonstraram, para antocianinas extraídas de frutos de baguaçu (*E. umbelliflora*) com diferentes tipos de solvente, que sob a ação da luz ocorre uma degradação mais acentuada das antocianinas. Os extratos de baguaçu obtidos com soluções de etanol : ácido clorídrico : água (50:1:49 v/v), etanol 70% e metanol : ácido clorídrico : água (50:1:49 v/v), apresentaram maior perda da cor original quando expostos à luz, quando comparados com amostras mantidas no escuro.

As antocianinas obtidas da *Alcalipha hispida* (BAILONI *et al*, 1998) perderam 50% da cor original após 2800 horas no escuro e após 721 horas sob exposição à luz, em solução tampão citrato/fosfato (pH 3) e temperatura de 21°C.

2.1.2.4 Íons metálicos

Em presença de cátions de Al, Fe, Sn e outros metais, as antocianinas formam produtos insolúveis que apresentam maior estabilidade a fatores como calor, pH e oxigênio em relação às antocianinas livres (BOBBIO e BOBBIO, 1992 *apud* LOPES, 2002).

O estudo do efeito do Cu⁺⁺(CuCl₂) demonstrou que a presença de íons metálicos pode alterar o padrão espectral da cor das antocianinas na região do 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 (STRINGHETA, 1991 *apud* LOPES, 2002).

2.1.2.5 Copigmentação

A reação de copigmentação é uma das principais responsáveis pela estabilidade das antocianinas na natureza (DIMITRIC-MARKOVIC *et al*, 2001).

Flavonóides não antociânicos, ácidos orgânicos, alcalóides, aminoácidos e nucleosídeos, entre outros, podem atuar como copigmentos de antocianinas, protegendo-as contra a degradação (OSAWA, 1982 *apud* FALCÃO, 2003.)

No estudo realizado por FALCÃO *et al* (2003), amostras com e sem adição de ácido gálico, em presença de luz e oxigênio do ar, foram avaliadas quanto ao tempo de meia vida das antocianinas do extrato bruto das uvas *Cabernet Sauvignon*. Constatou-se que o aumento na relação ácido gálico/extrato bruto de antocianinas aumentou o desvio no comprimento de onda de máxima absorção (efeito batocrômico) e os valores de absorvância das antocianinas (efeito hiperacrômico). Concluiu-se que a adição do ácido gálico aumentou a estabilidade das antocianinas presentes.

Segundo MARQUES (2001), a utilização do ácido gálico mostrou-se efetiva na retenção da cor do extrato antociânico do fruto do jambolão (solução aquosa a pH 2,0 e temperatura de $25,0 \pm 0,1$ °C). Com a adição deste copigmento na proporção de 1 : 9 (pigmento : copigmento), o tempo de meia-vida aumentou de 24 para 169 dias. Já o ácido tânico apresentou efeito protetor somente na proporção 1:1 (pigmento : copigmento), com incremento na estabilidade de apenas 1,4 vezes em relação à solução controle. O extrato bruto, em presença de álcool, teve sua estabilidade incrementada com a presença dos ácidos salicílico e ftálico, mesmo quando exposto à luz, tendo o tempo de meia-vida aumentado de 9 para 35 dias, sem exposição à luz, e para 19 dias, com exposição à luz.

2.2 BETALAÍNAS

O termo “betalaína” foi introduzido por Mabry e Dreiding baseado em considerações estruturais e biogénicas (MABRY e DREIDING, 1968).

As betalaínas podem ser divididas em dois grupos estruturais: as betaxantinas, responsáveis pela coloração amarela, e as betacianinas, que imprimem colorações vermelhas e arroxeadas (BÖHM e RINK, 1988, *apud* DELGADO-VARGAS et al, 2000). Associadas, elas produzem coloração vermelha, amarela, rosa e laranja nas flores *Aizoaceae* e *Portulacaceae* e pigmentação roxa em frutos de *Cactaceae* e beterraba vermelha, por exemplo (PIATELLI e IMPERATO, 1969).

Um fato muito interessante é que não há limite superior recomendado para a ingestão diária de betalaínas (FRANCIS, 1995 *apud* DELGADO-VARGAS et al, 2000), sendo que estas também não apresentam efeitos tóxicos no corpo humano (BÖHM e RINK, 1988, *apud* DELGADO-VARGAS et al, 2000), representando uma alternativa natural segura na substituição de corantes sintéticos.

2.2.1 Estrutura das betalaínas

Quimicamente, a classe das betalaínas agrupa todos os compostos cuja estrutura é baseada na fórmula geral apresentada na Figura 2.3.

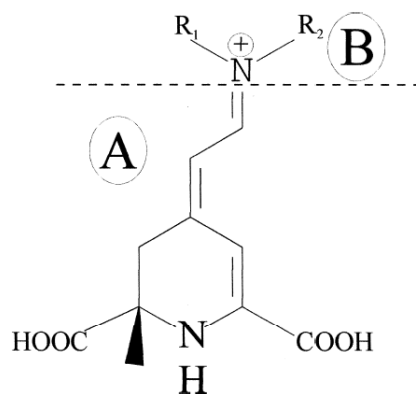


Figura 2.3: Estrutura geral da betalaína: (A) molécula de ácido betalâmico, presente em todas as moléculas de betalaína; (B) estrutura que representará uma betacianina ou betaxantina, dependendo dos radicais R₁ e R₂ (DELGADO-VARGAS et al, 2000).

A estrutura da betacianina apresenta algumas variações nos grupos acil e nas moléculas de açúcar, enquanto que a betaxantina exibe sempre a mesma molécula de dihidropiridina, mas apresenta conjugações com várias aminas e aminoácidos, conforme apresentado nas Figuras 2.4 e 2.5, respectivamente (DELGADO-VARGAS et al, 2000).

A betanidina é a unidade estrutural básica da maioria das betacianinas (PIATELLI e MINALE, 1964). Um considerável número de diferentes betacianinas pode ser obtido com a glicosilação de um dos grupos hidroxil localizados nas posições 5 e 6 da Figura 2.4.

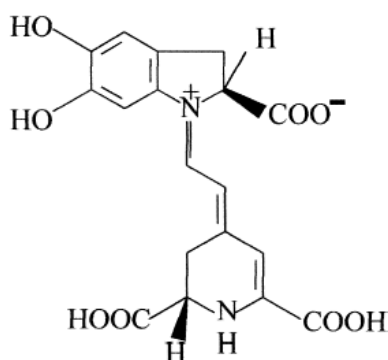


Figura 2.4: Estrutura de uma betanidina, um exemplo da classe das betacianinas (DELGADO-VARGAS et al, 2000).

As betaxantinas são constituídas de diferentes aminoácidos proteínogênicos e não-proteínogênicos. Mais de 200 aminoácidos encontrados em plantas podem dar origem a estruturas de betaxantina (STRACK et al, 1993 apud DELGADO-VARGAS et al, 2000).

A Tabela 2.2 apresenta algumas betalaínas conhecidas.

Tabela 2.2: Algumas betalaínas conhecidas e seus respectivos radicais (STRACK et al, 1993 *apud* DELGADO-VARGAS et al, 2000).

Betalaína	Radicais
Betanina	5-O-β-D-Glucose (46)
Amarantina	5-O-β-D-Glucose-2-O-β-D-Glucose (451)
Indicaxantina	Prolina (371)
Portulaxantina	Glicina (473)
Vulgaxantina	Ácido glutâmico (375)

2.2.2 Principais fatores que influenciam a estabilidade da cor das betalaínas

Quando betalaínas são utilizadas como corantes alimentícios, a estabilidade da cor é principal aspecto ser considerado. Há muitos fatores que reconhecidamente afetam a estabilidade destes pigmentos, tais como pH, temperatura, luz, atividade de água e presença de oxigênio.

2.2.2.1 pH

A cor das betalaínas não é afetada em valores de pH entre 3,5 e 7, sendo que o pH da maioria dos alimentos está compreendido nesta faixa. Soluções de betalaína nesta faixa de pH são similarmente visíveis tanto para betacianinas quanto para betaxantinas. O comprimento de onda de máxima absorbância para betacianinas está entre 537 e 538nm, e para as betaxantinas está entre 475 e 477nm (VON ELBE, 1977). Fora da faixa de pH compreendida entre 3,5 e 7 a intensidade dos espectros visíveis decresce (HUANG e VON ELBE, 1987).

A estabilidade de soluções de betanina é dependente do pH. Em seus estudos, HUANG e VON ELBE (1987) observaram que o pH ótimo para a máxima estabilidade da betanina na presença de oxigênio está entre 5,5 e 5,8. Soluções de beterraba vermelha apresentaram máxima estabilidade a pH 5,5 (SINGER e VON ELBE, 1980).

2.2.2.2 Temperatura

A temperatura também apresenta efeitos comprovados sobre a estabilidade das betalaínas (DRDÁK e VALLOVÁ, 1990). A cinética de degradação térmica da betanina

tem sido avaliada por diversos autores (ALTAMIRANO et al, 1993; DRDÁK e VALLOVÁ, 1990; HUANG e VON ELBE, 1987; SAGUY et al, 1978; VON ELBE et al, 1974). Foi demonstrado que a termoestabilidade de soluções de betanina é dependente do pH e parcialmente reversível. O aquecimento de soluções de betanina produz uma redução gradual da cor vermelha e o eventual surgimento de coloração marrom. VON ELBE et al. (1974) observaram uma cinética de reação de primeira ordem para a degradação da betanina por aquecimento.

2.2.2.3 Luz

Estudos realizados por VON ELBE et al. (1974) demonstraram que a taxa de degradação da betanina aumenta 15,6% após o pigmento ser exposto à luz do dia a 15°C. A degradação de betalaínas devido à exposição à luz seguiu uma cinética de primeira ordem. Também se observou que a degradação devido à exposição à luz foi maior a pH 3,0 do que a pH 5,0. Para a faixa compreendida entre 2200 e 4400 lux, ATTOE e VON ELBE (1981) observaram uma relação inversamente proporcional entre a estabilidade de betalaínas e a intensidade de luz. Isto é explicado pelo fato de que a absorção de luz excita os elétrons π de pigmentos cromóforos, levando-os a um estado mais energético (π^*), podendo causar uma maior reatividade ou menor energia de ativação para a molécula.

Os efeitos da radiação UV sobre a estabilidade de betaninas foram investigados por AURSTAD e DAHLE (1973). Houve total destruição dos pigmentos em tratamento de 120 h sob radiação UV. Entretanto, os mecanismos de fotodegradação de betalaínas ainda não são conhecidos.

2.2.2.4 Atividade de água

Devido à importância da água em muitas reações de degradação, a atividade de água (a_w) constitui um dos fatores primários que afetam a estabilidade das betalaínas e a cor dos produtos que contêm estes pigmentos (VON ELBE, 1987 *apud* DELGADO-VARGAS et al, 2000). A degradação das betalaínas devido à atividade de água segue uma cinética de primeira ordem (SAGUY et al, 1978), sendo que a estabilidade aumenta com o decréscimo da mesma.

SIMON et al. (1993) estudaram a influência da atividade de água na estabilidade de betaninas em vários sistemas compostos por água e álcool. Em todos os casos, observou-se uma taxa constante de dependência entre estabilidade de betaninas presentes nas soluções e atividade de água. O aumento na estabilidade das betaninas

com o decréscimo da atividade de água pode ser atribuído à reduzida mobilidade de reagentes ou limitada solubilidade de oxigênio.

Conseqüentemente, umidades elevadas acarretam altas taxas de degradação. Além disso, a especificação da atividade de água somente, sem a umidade, não é suficiente para prever a estabilidade do pigmento.

2.2.2.5 Oxigênio

A presença de oxigênio provoca escurecimento. Em estudos realizados por VON ELBE et al. (1974), soluções de betanina foram armazenadas a pH 7,0 sob atmosfera de ar e nitrogênio por 6 dias a 15°C. Observou-se que a degradação da cor aumenta 15% na presença de ar. A cinética de degradação sob atmosfera de ar segue um modelo de primeira ordem, mas ocorrem desvios desse modelo na ausência de oxigênio.

Muitos métodos têm sido pesquisados para prevenir a destruição ou aumentar a estabilidade dos pigmentos, incluindo adição de antioxidantes e estabilizantes, tratamentos com aquecimento mínimo e controle de pH, todos direcionados para a aplicação de betalaínas em produtos alimentícios (PASCH e VON ELBE, 1979; BILYK et al, 1981; ATTOE e VON ELBE, 1981; HAN et al, 1998).

2.3 ADSORÇÃO

Na última década, a maioria das investigações sobre antocianinas tem como foco o estudo de diversas técnicas de purificação (MANTELL et al, 2002), sendo que uma dessas técnicas é a adsorção.

Para o Engenheiro Químico, a adsorção é um processo de separação e, assim como outros tais processos, implica em duas fases entre as quais os constituintes se distribuem diferentemente (COULSON e RICHARDSON, 1982).

Em trabalhos recentes a adsorção é amplamente empregada para remoção de corantes de efluentes têxteis (TAKEDA et al, 2003; DOGAN e ALKAN, 2003; NAMASIVAYAM e KAVITHA, 2002).

No estudo realizado por LOPES (2002), a adsorção de antocianinas de repolho roxo em argilas mostrou-se uma técnica viável.

2.3.1 Natureza da adsorção

As moléculas adsorvidas por uma superfície vazia são mantidas por forças que provêm da superfície do sólido. Segundo COULSON e RICHARDSON (1982), essas forças podem ser:

- Físicas (fisissorção): conhecidas por forças de Van der Waals. Essas forças são relativamente fracas, sendo que a adsorção física é geralmente mais fácil de reverter do que a quimissorção. A adsorção física pode comparar-se à condensação; o calor liberado, quando ela ocorre, é pouco maior que o calor latente de condensação (10000-20000 cal/mol). Na adsorção física as moléculas são atraídas para todos os pontos da superfície do sólido e estão apenas limitadas pelo número que se pode encaixar em cada camada de moléculas adsorvidas, podendo haver várias camadas. Se for possível detectar o ponto em que se completa a primeira camada, o número e tamanho das moléculas fisicamente adsorvidas podem dar uma indicação da área de superfície disponível.
- Químicas (quimissorção): conduzem a ligações eletrostáticas ou que envolvem o compartilhamento de elétrons. O calor da quimissorção é mais comparável ao de uma reação química, cerca de 40000 cal/mol, e a velocidade de quimissorção aumenta rapidamente com a temperatura. Em quimissorção, as moléculas não são atraídas por todos os pontos da superfície do sólido, mas especificamente para os centros ativos, de maneira que uma superfície completamente adsorvida por quimissorção pode não estar completamente coberta pelas moléculas adsorvidas por quimissorção. A quimissorção se dá em uma única camada, mas após a formação desta, pode haver a formação de outras camadas por fisissorção.

2.3.2 Equilíbrio

A tecnologia de adsorção exige um certo conhecimento tanto dos processos de equilíbrio como dos cinéticos.

O tempo necessário para que o sistema atinja o equilíbrio é o primeiro passo para a investigação do comportamento deste, e pode ser verificado através do estudo da cinética da adsorção.

O comportamento do sistema em equilíbrio pode ser investigado através das isotermas de adsorção.

Existem diversos modelos para isotermas, sendo o modelo de adsorção em monocamada de Langmuir um dos mais utilizados na descrição do equilíbrio nos sistemas corantes-adsorventes porosos. Outro modelo também muito utilizado na descrição das isotermas de adsorção é o modelo de Freundlich.

2.3.2.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é válida para adsorção em monocamada, sendo muito utilizada em aplicações catalíticas por causa da sua simplicidade e por servir como ponto de partida para muitas formulações de expressões cinéticas (SATTERFIELD, 1980 *apud* PERUCH, 2001).

As hipóteses utilizadas na formulação da isoterma de Langmuir são:

- Os sítios ativos nos quais as moléculas são adsorvidas são definidos;
- Apenas uma molécula é adsorvida por sítio ativo;
- A energia das moléculas adsorvidas é a mesma em todos os sítios e, não é influenciada por outras moléculas adsorvidas em sítios vizinhos.

A expressão da isoterma de Langmuir é apresentada na Equação (2.1):

$$q_e = \frac{q_0 b C_e}{1 + b C_e}, \quad (2.1)$$

onde q_e ($M M^{-1}$) é a quantidade de corante adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio, q_0 ($M M^{-1}$) representa a máxima capacidade de adsorção da monocamada, b ($L^3.M^{-1}$) é o parâmetro de afinidade e, C_e , a concentração na fase líquida no equilíbrio ($M L^{-3}$).

A Equação (2.1) pode ser rearranjada, obtendo-se assim a seguinte forma linearizada:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 b} + \frac{C_e}{q_0},$$

onde podemos obter facilmente os parâmetros de Langmuir q_0 e b pelos coeficientes angular e linear, respectivamente.

A partir da máxima capacidade de adsorção da monocamada, q_0 , podemos obter a constante de equilíbrio de Langmuir K_L (Eq.(2.2)), que por sua vez, pode ser utilizada na determinação da entalpia de adsorção pela Equação de Classius-Clapeyron (Equação (2.3)):

$$K_L = q_0 b \quad (2.2)$$

$$K_L = A \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (2.3)$$

Valores negativos de ΔH indicam que calor é liberado durante o processo de adsorção, enquanto valores positivos indicam que calor é consumido das vizinhanças. Na maioria dos processos de adsorção, existe desprendimento de calor (ΔH negativo). A necessidade de que ΔH seja negativo é consequência, em geral, do fato de que a entropia da camada adsorvida é menor que a da solução (COUTINHO, 2002).

Geralmente a adsorção é um processo exotérmico, mas há informações de alguns exemplos de adsorção endotérmica, como no estudo realizado por SHARMA (2003). Neste estudo, a adsorção de Cr(VI) em argilas minerais de baixo custo apresentou natureza endotérmica (a quantia de Cr(VI) removida aumentou de 69,5 para 91,7% com o aumento da temperatura de 3 para 50 °C). Segundo SHARMA (2003), como até o momento há muito poucos exemplos de adsorção endotérmica, acredita-se que este efeito está relacionado a um processo de “não-adsorção”, peculiar para valores de pH ácidos, como a dissociação da sílica mineral e liberação de íons Ca^{2+} . Estes, por sua vez, reagiriam com o $HCrO_4$ dominante, produzindo compostos de superfície, resultando no aumento da captação de Cr(IV).

Para prever as características essenciais da isoterma de Langmuir podemos utilizar o fator de separação adimensional RL (HALL et al, 1996, *apud* PERUCH, 2001), apresentado na Equação (2.4):

$$RL = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (2.4)$$

O valor de RL indica o tipo de isoterma de adsorção obtido, conforme apresentado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Tipo de isoterma de acordo com o valor do fator de separação RL.

RL	Tipo de isoterma
RL > 1	Desfavorável
RL = 1	Linear
0 < RL < 1	Favorável
RL = 0	Irreversível

2.3.2.2 Isoterma de Freundlich

Outro modelo também muito utilizado na descrição das isotermas de adsorção é o modelo empírico de Freundlich:

$$q_e = K_F C_e^n \quad (2.5)$$

onde K_F e n são os parâmetros empíricos de Freundlich.

A isoterma de Freundlich considera a adsorção em multicamadas e é útil para descrever a adsorção em superfícies altamente heterogêneas (FRITZ e SCHLUNDER, 1981).

O expoente n representa adsorção favorável quando apresenta valor inferior a 1, indicando a tendência do soluto em migrar para o sólido.

A Equação (2.5) pode ser linearizada, de maneira que os parâmetros de Freundlich possam ser determinados pelos coeficientes angular e linear:

$$\log q_e = \log K_F + n \log C_e$$

2.3.3 Cinética de Adsorção

O conhecimento da cinética de adsorção representa o primeiro passo para investigar as possibilidades de uso de um adsorvente em um determinado processo de separação.

O processo de adsorção de um fluido em um sólido poroso envolve as seguintes etapas:

- Transporte das moléculas de fluido do interior da fase fluida até a camada limite que circunda o sólido;

- Movimento das moléculas do fluido através da camada limite até a superfície externa do sólido e adsorção nos sítios superficiais externos;
- Difusão das moléculas de fluido no interior dos poros do sólido;
- Adsorção das moléculas do fluido nos sítios disponíveis na superfície interna do sólido.

Uma ou mais dessas etapas pode ser a etapa limitante do processo de adsorção, que poder ser modelado de maneira empírica ou fenomenológica.

A seguir são apresentados alguns modelos fenomenológicos e empíricos para descrição da cinética de adsorção. Neste trabalho, para descrever os dados cinéticos em batelada, utilizou-se o modelo de transferência de massa no filme e no poro, que será apresentado na seção 2.3.3.3.

2.3.3.1 Modelo da difusão

Este modelo é baseado na primeira lei de Fick, ou seja, assume que a taxa de transferência de massa da substância por difusão e por unidade da área da seção transversal, N_r , é proporcional ao gradiente de concentração normal à seção:

$$N_r = -D_{ef} \frac{dC}{dr}$$

onde C é a concentração da substância que se difunde, r é a coordenada espacial e D_{ef} o coeficiente de difusão efetivo.

A segunda lei de Fick, em coordenadas esféricas, é dada pela Equação (2.6):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} D_{ef} r^2 \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} D_{ef} \sin \theta \frac{\partial C}{\partial \theta} + \frac{D_{ef}}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 C}{\partial \phi^2} \right\} \quad (2.6)$$

Consideremos as seguintes suposições:

- A concentração de corante na solução é uniforme;
- Ao início da difusão, a concentração de corante no sólido adsorvente é zero;
- A resistência à transferência de massa externa é desprezível (isto requer velocidade de agitação suficiente para minimizar a espessura da camada limite que envolve a partícula do sólido);

- A difusão é radial, não havendo variações na concentração com a posição angular.

Assim, a Equação (2.6) reduz-se a:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} D_{ef} r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right\} = D_{ef} \left(\frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right) \quad (2.7)$$

Para resolver a Equação (2.7), pode-se definir a seguinte variável adimensional (CREMASCO, 2002):

$$\theta = \frac{C - C_e}{C_0 - C_e}$$

Utilizando a concentração adimensional definida pela relação acima, retomamos a Equação (2.7) na forma:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = D_{ef} \left(\frac{2}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} \right) \quad (2.8)$$

As condições inicial e de contorno adimensionalizadas são:

$$\theta(r,0) = 1, \text{ para qualquer } r;$$

$$\left. \frac{\partial \theta}{\partial r} \right|_{r=0} = 0, \text{ para } t > 0, \text{ o que mostra um valor finito em } r=0;$$

$$\theta_R = 1, \text{ para } t > 0.$$

Resolvendo a Equação (2.8) pelo método de separação de variáveis, integrando o resultado obtido ao longo do raio e retornando às variáveis originais, obtemos a seguinte solução para a concentração média da substância que se difunde:

$$\frac{\bar{C} - C_e}{C_0 - C_e} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(- \left(\frac{n\pi}{r} \right)^2 D_{ef} t \right) \quad (2.9)$$

Esta solução assume um comportamento isotérmico, o que nem sempre é uma aproximação válida. A difusividade efetiva é considerada constante, o que seria uma aproximação válida para uma etapa de concentração diferencial, mas não necessariamente válida quando a variação de concentração é grande (PERUCH, 2001).

2.3.3.2 Modelo de transferência de massa externa

O modelo considerado nesta seção foi proposto por FURUSAWA et al (1976) para adsorção em batelada com agitação.

A equação da conservação da massa para o adsorbato no seio da fase líquida a um dado tempo t , C ($M L^{-3}$), é dada pela Equação (2.10):

$$\frac{dC}{dt} = -\beta_L S_s (C - C_s) \quad (2.10)$$

onde C_s ($M L^{-3}$) é a concentração de adsorbato na superfície externa da partícula, S_s é a área superficial da partícula por unidade de volume (L^{-1}) e β_L é o coeficiente de transferência de massa na superfície ($L t^{-1}$).

Quando a resistência à difusão interna pode ser desprezada e a isoterma é linear ($q = K C_s$), uma solução analítica para C vs t é possível. Com a concentração no sólido, q ($M M^{-1}$), uniforme através da partícula, temos:

$$m \frac{dq}{dt} = \beta_L S_s (C - C_s) \quad (2.11)$$

$$\frac{dq}{dt} = k \frac{dC_s}{dt} \quad (2.12)$$

onde m ($M L^{-3}$) é a massa das partículas dividida pela volume das partículas livre de adsorbato e, K é a constante da isoterma linear ($M L^{-3}$).

Temos a seguinte condição inicial:

Quando $t = 0$, $C = C_0$ e $q = 0$.

Resolvendo as Equações (2.10) a (2.12) com a condição inicial dada acima, chegamos à solução apresentada na Eq.(2.13):

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0} - \frac{1}{1+mK}\right) = \ln\left(\frac{1}{1+mK}\right) - \left(\frac{1+mK}{mK}\right)\beta_L S_s t, \quad (2.13)$$

onde m pode ser obtida pela Equação (2.14) e, S_s para partículas esféricas, pela Equação (2.15):

$$m = \frac{W}{V} \quad (2.14)$$

$$S_s = \frac{6m}{d_p \rho_p (1 - \varepsilon_p)} \quad (2.15)$$

onde d_p (L) é o diâmetro de uma partícula, W (M) a massa total das partículas de adsorvente e V (L³) o volume das partículas livre de adsorbato.

Conseqüentemente, plotando $\ln\left(\frac{C_t}{C_0} - \frac{1}{1+mK}\right)$ vs t , podemos obter β_L , o

coeficiente de transferência de massa na superfície, pelo coeficiente angular.

Se os dados experimentais se ajustarem bem à Equação (2.13), a suposição de difusão interna desprezível é válida.

2.3.3.3 Modelo de transferência de massa no filme e no poro

Para descrever o comportamento dos dados cinéticos obtidos dos ensaios em batelada, neste trabalho, foi utilizado um modelo baseado na transferência de massa externa e difusão no poro, para adsorção em batelada com agitação. Por meio deste modelo, pode-se avaliar os coeficientes de difusão e transferência de massa externa para o sistema considerado (adsorção em batelada com agitação, partículas sólidas com pequenos poros).

As seguintes hipóteses são assumidas para equacionar o modelo:

- A transferência de massa do corante desde a solução até o interior dos poros da partícula adsorvente é governada pelo modelo de camada limite caracterizado pelo coeficiente de transferência de massa, K_{conv} .
- As partículas de adsorvente são rígidas, homogêneas, esféricas e com porosidade e tamanho uniforme;
- O coeficiente de difusão intraparticular é suposto constante e dado por um D_{ef} .

- A fase líquida externa à partícula é uma mistura ideal, de forma a se poder utilizar uma concentração global representativa da mesma;
- A relação de distribuição do soluto é modelada segundo Freundlich ou Langmuir;
- A concentração do meio varia como função do tempo, sendo o potencial de transferência de massa na superfície da partícula um valor instantâneo.

A Equação (2.16) representa o balanço diferencial de massa de soluto para uma partícula de adsorvente, considerada esférica, incluindo a parcela representativa da adsorção sobre a fase sólida:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{ef} \varepsilon_p \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) - \rho_d \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (2.16)$$

Condição inicial: $t=0$; $C_i=0$

$$q_i = 0 \text{ (partícula isenta de soluto no tempo } t=0) \quad (2.16a)$$

Condições de contorno:

Simetria no centro da partícula:

$$r = 0; \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0 \text{ para } \forall t \quad (2.16b)$$

Continuidade do fluxo de massa na superfície externa:

$$r = R; \frac{\partial C_i}{\partial r} = \frac{K_{conv}}{D_{ef}} (C^\infty(t) - C_i) \text{ para } \forall t \quad (2.16c)$$

onde: ε_p porosidade da partícula sólida;
 D_{ef} coeficiente de difusão efetiva;
 q_i concentração de corante na fase sólida;
 C_i concentração de corante na fase líquida no interior dos poros da partícula;
 t tempo;
 K_{conv} coeficiente convectivo de transferência de massa;
 R raio da partícula esférica;
 ρ_d massa específica da partícula;
 C^* concentração de corante na fase líquida no interior dos poros da partícula em equilíbrio ao final de um processo de adsorção;
 r coordenada radial.
 $C(t)$ concentração "bulk" na fase líquida externa à partícula.

Para representar a relação entre concentração de corante na fase sólida com a concentração na fase líquida foram testadas duas isotermas, a de Langmuir (Equação

(2.1)) e a de Freundlich (Equação (2.5)), sendo escolhida a que resultasse na menor variância em relação aos dados experimentais.

O Biot de massa relativo ao processo é definido por:

$$Bi = \frac{K_{conv} R}{D_{ef}} \quad (2.17)$$

A Equação (2.17) estabelece a razão entre a resistência à transferência de massa localizada na região interna e a resistência à transferência de massa na região externa à partícula.

As condições e equações apresentadas para o modelo foram resolvidas pelo método de volumes finitos, levando-se em conta durante os cálculos computacionais os critérios de unicidade de solução, convergência numérica e fechamento do balanço de massa. Toda a implementação computacional foi feita por QUADRI (2005).

2.3.3.4 Alguns modelos empíricos

Uma simples análise da cinética de adsorção é por meio da equação de Lagergren, apresentada na Equação (2.18):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.18)$$

onde k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo primeira ordem.

Integrando a Equação (2.18), temos:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (2.19)$$

Se $\ln(q_e)$ for igual ao coeficiente linear da Equação (2.19), temos uma cinética de primeira ordem verdadeira. Se for diferente, mas descrever bem os resultados, temos uma cinética de pseudo-primeira ordem.

Também é comum a utilização de uma equação de pseudo-segunda ordem baseada na capacidade de adsorção no equilíbrio, expressa por:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.20)$$

onde K_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo segunda ordem. Integrando temos:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.21)$$

Segundo DOGAN e ALKAN (2003), a possibilidade de que a difusão dentro do sólido seja a etapa controladora pode ser explorada usando o modelo para difusão no sólido, apresentado na Equação (2.22):

$$q_t = k_{dif} \sqrt{t} + C \quad (2.22)$$

onde k_{dif} é a constante da taxa de difusão no sólido, e C o intercepto.

2.4 ADSORVENTES ALTERNATIVOS

De uma maneira geral, um bom adsorvente deve aliar características como baixo custo, seletividade, alta área superficial interna, resistência mecânica, etc.

A escolha dos adsorventes é imprescindível para o processo de adsorção, sendo que vários materiais têm sido desenvolvidos para uma ampla faixa de separação. Materiais comerciais são produzidos usualmente como *pellets*, grânulos, bolas e, ocasionalmente, o material é utilizado sob a forma de pó (PERUCH, 2001).

Adsorventes comerciais são divididos em quatro classes principais: zeólitas, alumina ativada, sílica gel e carvão ativado. A faixa típica de área superficial é de 100 até 3000 m²/g, mas os materiais mais utilizados comercialmente exibem uma área superficial na faixa de 300 até 1200 m²/g. Dentre estes, o carvão ativado é o mais comumente utilizado.

Entretanto, muitos materiais de baixo custo têm sido estudados devido às suas vantagens econômicas. Dentre os adsorventes não-convencionais de baixo custo estudados para remoção de corantes, podemos citar: madeira, casca de laranja, argilas, sílica, etc (NAMASIVAYAM e KAVITHA, 2002).

Sob esta perspectiva, pretende-se estudar a viabilidade do emprego da sílica amorfa como adsorvente, no processo de adsorção de antocianinas e betalaínas. Na remoção de corantes de efluentes industriais, a utilização de adsorventes alternativos é facilitada pela possibilidade de descarte do material após a remoção. Já no caso da adsorção de antocianinas, o estudo torna-se mais delicado, devido à finalidade à qual o

corante antociânico se destina: fins alimentícios e farmacêuticos. Assim, o sucesso da operação de dessorção torna-se uma necessidade (alta recuperação do corante antociânico adsorvido, sem alterações que comprometam suas características originais).

2.4.1 A sílica

O silício forma estruturas orientadas tetraedricamente, constituindo um quinto, em peso, da composição da face terrestre, sendo o segundo elemento mais abundante, excedido apenas pelo oxigênio. Os minerais cuja composição química contém unicamente silício como cátion, SiO_2 denominam-se genericamente por sílica (BARBA, 1997).

Segundo SANTOS (1989), em todos os silicatos, os átomos de silício estão com número de coordenação 4 com o oxigênio e, cada um fica no centro de um tetraedro com os 4 oxigênios nos vértices. As ligações Si-O são covalentes, mas a estrutura dos silicatos apresenta um caráter antes iônico que covalente. Na forma ácida, as longas cadeias $(\text{SiO}_3)^{2-}$ transformam as soluções dos sais de sódio ou hidrogênio em líquidos viscosos até a formação de géis (sílica-gel).

Atualmente, existem diversos fabricantes de sílica que utilizam denominações próprias para o produto, bem como diversas formas de comercialização, conforme os métodos de produção e as necessidades de uso.

A sílica que será testada como adsorvente de antocianinas é uma sílica amorfa proveniente das Empresas Rio Deserto, filial de Criciúma-SC. O produto é denominado comercialmente de *Bugram Protect*, sendo proveniente de rochas fossilizadas de diatomáceas marinhas, constituído principalmente por sílica ativa.

A atual finalidade de aplicação deste produto é como anti-empastante em produtos farináceos e grãos destinados à alimentação animal, sendo também utilizado como defensivo agrícola para controle de pragas na agricultura orgânica. O fabricante atesta que o produto não oferece prejuízo algum à saúde de animais ou humanos, não havendo nenhum caso de intoxicação de agricultores, característica que é favorável e necessária para que se possa utilizar o produto na adsorção de corantes naturais. Além disso, uma vez que a antocianina é um corante catiônico e a sílica forma estruturas tetraédricas com ânions nos vértices, a possibilidade de que a sílica amorfa seja um adsorvente promissor para antocianinas é ainda maior.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo são descritas as substâncias, procedimentos experimentais e equipamentos utilizados para o desenvolvimento desse estudo. Primeiramente é apresentada a caracterização dos corantes e meios adsorventes, seguida dos procedimentos experimentais adotados para o estudo do processo de sorção em batelada e em coluna. Ao final, são apresentadas as análises quantitativas e qualitativas utilizadas no estudo.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS

3.1.1 Antocianinas e betalínas

Nas etapas preliminares deste estudo utilizou-se o processo em batelada para a adsorção de corantes comerciais de antocianinas de uva, antocianinas do repolho roxo e betalínas da beterraba fornecidos por Chr. Hansen Indústria e Comércio Ltda, sob a forma de pó hidrossolúvel.

O corante comercial em pó de antocianinas de repolho roxo, designado como Red Cabbage 30 WS P, é obtido por *spray-drying* e fluidização de um extrato concentrado aquoso de repolho roxo selecionado por qualidade de cor e frescor. A qualidade é padronizada como valor de cor. O corante comercial de antocianinas de uva, designado como AC 12r WS P, é produzido a partir da extração aquosa da casca de uva (*Vitis vinifera L.*). O extrato é concentrado por evaporação a vácuo. Os princípios corantes mais importantes são cianidina, peonidina, malvidina, delphinidina, petunidina e pelargonidina. O corante comercial em pó de betalínas da beterraba, especificado como B 35 WS P, é produzido pelo esmagamento de variedades selecionadas de beterrabas, com uma subsequente purificação e pasteurização do extrato líquido, ao qual é adicionada maltodextrina para posterior secagem em *spray-dryer*. Ácido cítrico é adicionado a fim de se ajustar o pH a um valor favorável à sua conservação (pH em torno de 4). O princípio corante de maior importância é a betanina (CHR. HANSEN, catálogo de produtos, 2003).

Na Tabela 3.1 são apresentados os dados técnicos dos corantes comerciais utilizados, os quais foram determinados pelo fornecedor.

Tabela 3.1: Características físico-químicas e microbiológicas dos corantes naturais comerciais de uva, repolho roxo e beterraba (CHR. HANSEN, catálogo de produtos, 2003).

Propriedade	Antocianinas de uva	Antocianinas de repolho roxo	Betalainas de beterraba
Contagem total de mesófilos	10 ³ ufc*/g max.	<5 x 10 ³ ufc/g max.	10 ⁴ ufc/g max.
Bolores e leveduras	10 ² ufc/g max.	<1 x 10 ² ufc/g max.	30 ufc/g max.
Coliformes totais	10 ufc/g max.	-	<3,0 NMP**

*ufc: unidades formadoras de colônias

**NMP: número mais provável

Depois de estabelecidas as condições mais favoráveis à adsorção, passou-se a estudar os processos de sorção utilizando sucos naturais de repolho roxo, de beterraba vermelha e de suco natural industrializado de casca de uva. Os sucos naturais de repolho roxo e beterraba foram obtidos por trituração dos vegetais em centrífuga modelo Vito RI6728, marca Walita. Após a trituração, o suco obtido passou pelos processos de filtração a vácuo em Funil de Buchner e centrifugação em duas etapas de 15 minutos, em centrífuga modelo 4k15, marca Sigma, a uma velocidade de rotação de 10000 rpm, para remoção dos sólidos insolúveis presentes em suspensão após a trituração. O suco industrializado de uva apresenta em sua composição ácido sórbico e anidrido sulfuroso, substâncias que podem favorecer a realização dos experimentos, retardando a degradação dos pigmentos.

Na Tabela 3.2 é apresentada a caracterização dos sucos naturais de repolho roxo, de beterraba e do suco natural industrializado de uva.

Tabela 3.2: Caracterização dos sucos naturais centrifugados de repolho roxo e de beterraba e do suco natural industrializado de uva

Propriedade	Suco natural industrializado de uva	Suco natural de repolho roxo	Suco natural de beterraba
pH	4,1	5,1	5,5
Brix	15,2	17,3	17,9
Acidez total titulável em ácido cítrico (g/100 ml)	0,30	0,25	0,27

3.1.2 Sílica amorfa

A sílica amorfa testada como adsorvente no presente estudo é proveniente das Empresas Rio Deserto, filial de Criciúma-SC. O produto é comercialmente denominado *Bugram Protect*, sendo proveniente de rochas fossilizadas de diatomáceas marinhas.

Nos ensaios em batelada a sílica amorfa foi empregada diretamente, sem sofrer qualquer tipo de pré-tratamento.

Na Figura 3.1 é apresentado o difratograma para a sílica utilizada. A difração de raios X (DRX) foi realizada em difratômetro Philips modelo X-Pert, geometria $\theta - 2\theta$, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$.

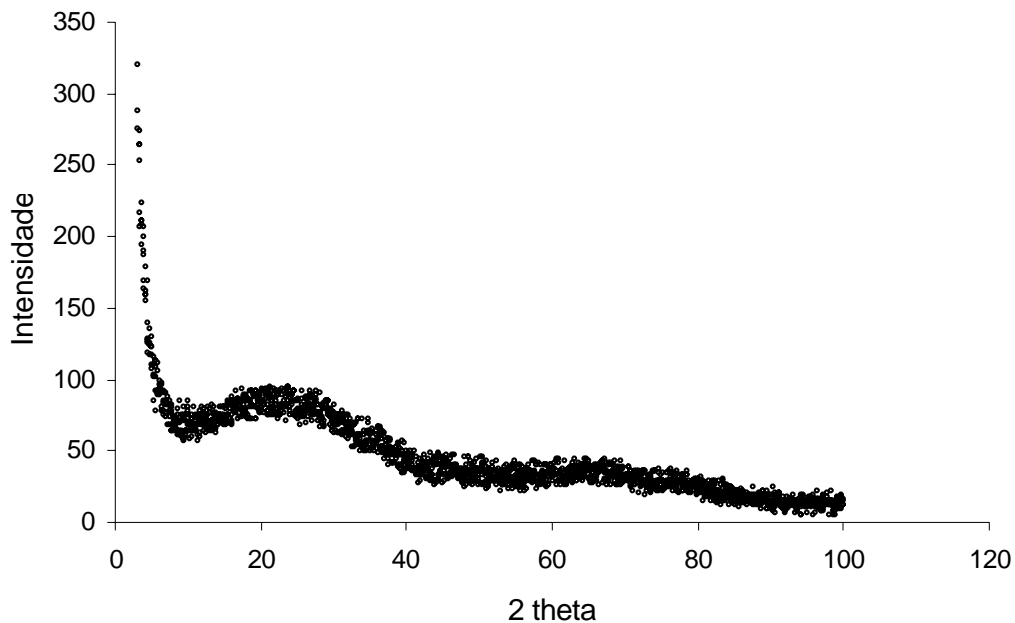


Figura 3.1: Difração de raios X para a sílica amorfa

Podemos observar na Figura 3.1 a ausência de picos, os quais, quando presentes, correspondem à banda cristalina de uma amostra. A curva com declinação suave e sem picos obtida indica a ausência de cristais, ou seja, a sílica utilizada apresenta-se no estado amorfo.

Na Tabela 3.3 é apresentada a análise química da sílica amorfa utilizada, segundo valores percentuais em massa.

Tabela 3.3: Análise química da sílica amorfa *Bugram Protect*

SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	S	P ₂ O ₆	Perda ao fogo
94,6	3,38	0,21	0,23	0,42	0,44	0,18	0,11	0,01	-	0,01	0,43

Na Tabela 3.4 é apresentada a análise físico-química da sílica amorfa. Tanto a análise química quanto a físico-química foram determinadas por Milênio Mineradora Com. Ind. Ltda.

Tabela 3.4: Análise físico-química da sílica amorfa *Bugram Protect*

Tamanho de Partículas (µm)	Capacidade de troca de cátions absorção atômica (meq/100g)							Capacidade de troca de cátions azul metileno (meq/100g)
	Ca	Mg	Na	K	Al	Fe	total	
11,8	0,48	0,024	1,10	0,12	ND	ND	1,76	2,5

3.1.3 Partículas de poliestireno recobertas com sílica amorfa

Como a sílica amorfa se apresenta sob a forma de um pó muito fino (diâmetro médio = 11,8 µm), sua utilização direta em coluna torna-se inviável pela baixa permeabilidade e excessiva colmatção do leito.

Esse problema foi contornado fixando-se a sílica em pó na superfície de partículas de polímeros, sob a ação de temperaturas adequadas. Este procedimento foi inicialmente desenvolvido por LOPES (2005) e adaptado à situação atual.

Primeiramente, tentou-se fixar a sílica em resinas de polietileno e polipropileno fornecidas pela Ipiranga Petroquímica S.A. Entretanto, o recobrimento de sílica das partículas resultantes foi insatisfatório para toda a faixa de temperatura de derretimento recomendada para os polímeros utilizados. Outro empecilho foi o diâmetro dos *pellets* de polímero ser muito elevado para o fim desejado ($D \approx 0,3$ mm, determinado pelo fabricante), resultando em uma coluna com um volume muito grande de material inerte. Tentou-se então utilizar amostras de polímeros sem aditivos, as quais também foram disponibilizadas pela Ipiranga Petroquímica, por estas estarem disponíveis em diâmetros médios bem menores ($D \approx 0,16$ mm, determinado pelo fabricante). As resinas testadas foram:

- GD 4960: polietileno de alta densidade, homopolímero, desenvolvido para o segmento de sopro, podendo também ser utilizada no processo de injeção-sopro. Apresenta boa resistência ao empilhamento e ao impacto. Temperatura de rosca: 160 a 170°C;
- LB 0120 BPS: polietileno de baixa densidade linear, copolímero de buteno, desenvolvido para o segmento de extrusão filme tubular para o empacotamento automático de embalagens de pequeno volume. Apresenta boas propriedades óticas e mecânicas. Temperatura de rosca: 180 a 200°C;
- PRB 0131: polipropileno copolímero randômico, desenvolvido para moldagem por sopro. Combina boa processabilidade com boas propriedades mecânicas, alta transparência e excelente resistência ao impacto. Temperatura de rosca: 180 a 200°C;
- PH 0133: polipropileno homopolímero, desenvolvido para sopro e termoformagem. Temperatura de rosca: 180 a 200°C.

Devido à ausência dos aditivos para sua proteção, estas resinas não apresentaram resistência térmica suficiente, degradando-se sem que houvesse a fixação da sílica na superfície das partículas.

Utilizando uma amostra de poliestireno proveniente de polimerização em suspensão realizada no Laboratório de Controle de Processos da UFSC (GONÇALVES, 2005; LOPES, 2005), finalmente foram obtidos bons resultados.

A amostra de poliestireno utilizada foi obtida pelo processo de polimerização em suspensão, no qual um ou mais monômeros insolúveis em água, contendo o iniciador, são dispersos em uma fase contínua (geralmente água) pela combinação de agitação vigorosa e adição de agentes de suspensão (agentes estabilizadores ou dispersantes). As condições de agitação são mantidas enquanto as gotas de monômero são convertidas de um estado líquido de alta mobilidade até partículas sólidas de polímero, passando por uma dispersão altamente viscosa. Inicialmente, os estabilizadores previnem a coalescência e depois estabilizam as partículas de polímero que possuem grande tendência à aglomeração à medida que avançam para o estágio viscoso. A maior dificuldade encontrada neste tipo de sistema é o controle da distribuição do tamanho final das partículas de polímero, sendo que o tamanho exato depende do tipo de monômero, tipo e concentração de agente estabilizante e condições de agitação durante o curso da reação.

A formulação empregada para a reação de polimerização é apresentada na Tabela 3.5. O intuito foi de obter poliestireno de baixo peso molecular, para permitir a

utilização de temperaturas inferiores a 200°C no aquecimento necessário para o amolecimento da matriz polimérica.

Tabela 3.5: Formulação utilizada para obtenção do poliestireno (LOPES, 2005).

Reagentes	Formulação
Estireno (ml)	1200
Água (ml)	3000
BPO (g)	9,31
*PVP (ml)	28

*Solução de PVP 10%

A amostra de poliestireno fornecida, de larga distribuição granulométrica, primeiramente foi peneirada, sendo selecionadas as partículas que ficaram retidas nos mesh 28 e 32 de peneiras da série *Tyler*. Estas partículas de poliestireno foram misturadas com a sílica amorfa na proporção de 3 g de sílica : 1 g de poliestireno, acomodadas em placas de Petri e levadas à estufa, testando-se diferentes temperaturas e tempos de aquecimento para fixação. Os melhores resultados de fixação da sílica na superfície das partículas de poliestireno foram obtidos mantendo-se as placas em aquecimento por um período de duas horas à temperatura de 160°C. Acima desta temperatura as partículas apresentaram coloração amarelada e grande fragilidade, possivelmente devido à degradação térmica do poliestireno utilizado. A temperaturas inferiores a 155°C, as partículas resultantes apresentaram fixação de sílica insatisfatória. Utilizando um aquecimento das placas a 160°C por duas horas obteve-se partículas que, após lavadas com água e secas, exibiram uma proporção de aproximadamente 1 g de sílica:3,1 g de poliestireno.

A massa total de partículas de polímero recobertas com sílica que preenchem a coluna utilizada variou de 12,182 a 12,307 g, a qual representa uma massa de sílica amorfa de aproximadamente 2,8 g.

3.2 PROCESSO DE SORÇÃO EM BATELADA

3.2.1 Cinéticas de adsorção

A estimativa do tempo necessário para que a concentração de soluto no adsorvente atingisse o equilíbrio em relação ao sobrenadante, foi efetuada através de cinéticas de sorção preliminares. Para isso, mediu-se através da absorbância, a

concentração de corante presente nas soluções sobrenadantes à sílica em diferentes tempos. Com ensaios em duplicata, determinou-se uma curva de concentração em função do tempo.

Os experimentos foram conduzidos em batelada, à temperatura ambiente. Em frascos tipo béquer foi adicionada uma massa conhecida de 3,0 g de adsorvente e 25 ml de solução tampão McIlvaine (MORITTA e VIEGAS,1995). O sistema foi submetido à agitação com o auxílio de agitadores magnéticos durante 10 minutos, com o fim de ajustar o pH para 3. Em seguida, um volume de 25 ml de solução de corante de uva de concentração previamente conhecida foi adicionado. Após um tempo pré determinado, interrompia-se a agitação deixando-se 10 minutos em decantação, e o líquido sobrenadante era coletado. As amostras foram centrifugadas a 10000 rpm e 25°C, em duas etapas de 15 minutos. A análise do teor de corantes foi realizada segundo descrito na seção 3.4.1.

3.2.2 Cinéticas de dessorção

As cinéticas de dessorção em batelada foram realizadas em béqueres de 150 ml, onde foram adicionadas 2,5 g de sílica contendo o corante adsorvido e 50 ml de solução dessorvente, mantidas sob agitação em agitador magnético, sendo as amostras coletadas em diferentes tempos até que o equilíbrio fosse estabelecido. A concentração de corante no sobrenadante foi determinada espectrofotometricamente. Três tipos de soluções dessorventes foram testadas:

- solução tampão McIlvaine pH 2,9 /etanol (85:15) em volume;
- solução água/ ácido acético (90:10) em volume;
- solução etanol/ água/ ácido cítrico (70:30:5) (mL/mL/g).

Dentre as soluções testadas em ensaios preliminares, obteve-se os melhores resultados de dessorção com a solução tampão McIlvaine pH 2,9 /etanol (85:15) em volume, que foi então utilizada neste estudo.

Após a decantação, o líquido sobrenadante era coletado. As amostras foram centrifugadas a 10000 rpm e 25°C, em duas etapas de 15 minutos. A análise do teor de corantes foi realizada segundo 3.4.1.

Como uma pequena fração da solução sobrenadante fica aderida à sílica quando da separação das fases após a adsorção, foi necessário utilizar uma metodologia que possibilitasse quantificar a massa de corante residual presente na solução aderida, de maneira a proceder corretamente aos cálculos da dessorção.

Após a adsorção, separou-se a sílica contendo o corante adsorvido da solução sobrenadante através de filtração a vácuo em funil de Buchner por 5 minutos. Em

seguida, transferiu-se aproximadamente 1 g da sílica úmida para placas de Petri, sendo aquecidas em estufa a 105°C por 24 horas, para posterior determinação da umidade. Com 2,5 g da sílica restante, realizou-se a dessorção.

Subtraindo a umidade da sílica original da umidade da amostra de sílica contendo o corante adsorvido, obtém-se o percentual de solução sobrenadante que acompanhou a sílica para a dessorção. Como a concentração de corante no sobrenadante e a massa de sílica utilizada para a dessorção são conhecidas, podemos facilmente calcular a massa de corante pertencente ao sobrenadante e considerá-la no cálculo da massa dessorvida.

Com esse método foi possível minimizar erros no tratamento dos resultados de dessorção em batelada, decorrentes da fração de solução sobrenadante que fica aderida à sílica na etapa inicial de adsorção.

3.2.3 Isotermas de adsorção com massa variável de adsorvente

Os experimentos foram conduzidos segundo método citado em 3.2.1, tendo as amostras sido coletadas depois que os sistemas atingiram o equilíbrio.

As isotermas foram construídas a partir de sistemas compostos por uma concentração fixa de pigmento de 0,5 mg/ml em contato com diferentes massas de adsorvente, cujos valores foram: 1, 3, 5, 7 e 9 gramas, nas temperaturas ambiente, 35, 45 e 55 °C. Devido a resultados duvidosos obtidos com esse sistema, conforme será apresentado em 4.3.1, também foram construídas isotermas utilizando diferentes concentrações de pigmento em contato com uma massa fixa de adsorvente.

3.2.4 Isotermas de adsorção com massa fixa de adsorvente

As isotermas foram obtidas a partir de sistemas compostos por uma massa fixa de 3 g de adsorvente em contato com soluções de diversas concentrações de corante, sendo estas 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 mg/ml. As isotermas foram realizadas nas temperaturas ambiente ($\approx 27^\circ\text{C}$), 35, 45 e 55°C.

Conduziram-se os experimentos segundo procedimento apresentado em 3.2.1, tendo as amostras sido coletas depois que os sistemas atingiram o equilíbrio.

3.2.5 Isotermas de dessorção

As isotermas de dessorção em batelada foram determinadas a temperatura ambiente, utilizando como dessorvente solução tampão McIlvaine pH 2,9 /etanol (85:15 em volume).

Após atingido o equilíbrio da adsorção, 2,5 g de sílica contendo o corante adsorvido juntamente com 50 ml de solução dessorvente foram mantidos sob agitação em agitador magnético por uma hora, tempo este suficiente para que o sistema atingisse o equilíbrio.

Devido a uma pequena fração da solução sobrenadante ficar aderida à sílica quando da separação das fases após a adsorção, procedeu-se conforme descrito na seção 3.2.2, a fim de minimizar erros no tratamento dos resultados de dessorção. A análise do teor de corantes foi realizada segundo a seção 3.4.1.

3.3 ENSAIOS EM COLUNA

Nesta seção, são apresentados os procedimentos e dispositivos utilizados para a sorção de antocianinas e açúcares presentes nos sucos naturais de uva e repolho roxo, em leito fixo composto por partículas de poliestireno recobertas com sílica. Devido aos resultados positivos obtidos quanto à sorção dos açúcares pela sílica e de interesse para a purificação dos pigmentos, também foram realizados estudos de sorção de glicose pela sílica.

3.3.1 Dispositivo Experimental

Utilizou-se nesse estudo uma coluna cilíndrica de vidro com uma capacidade interna de 140 cm³ (1,5 cm de diâmetro interno e 19,8 cm de altura), recheada com partículas de poliestireno recobertas com sílica. O fundo e o topo da coluna foram forrados com uma camada de aproximadamente 1,5 mm de Bidin[®], de maneira a proporcionar maior compactação e imobilidade ao leito.

O dispositivo experimental contou ainda com uma bomba peristáltica para alimentar as soluções à coluna e com um coletor de frações instalado na saída desta para a coleta das amostras. Foram realizados testes preliminares de vazão, nos quais ajustou-se a bomba peristáltica para trabalhar nas vazões aproximadas de 1,4 e 2,6 ml/min. O coletor de frações utilizado, o qual pode ser programado para coleta em volume, número de gotas ou tempo, foi programado para coletar as amostras por tempo em cada tubo.

Uma fotografia do sistema utilizado é apresentada na Figura 3.1.

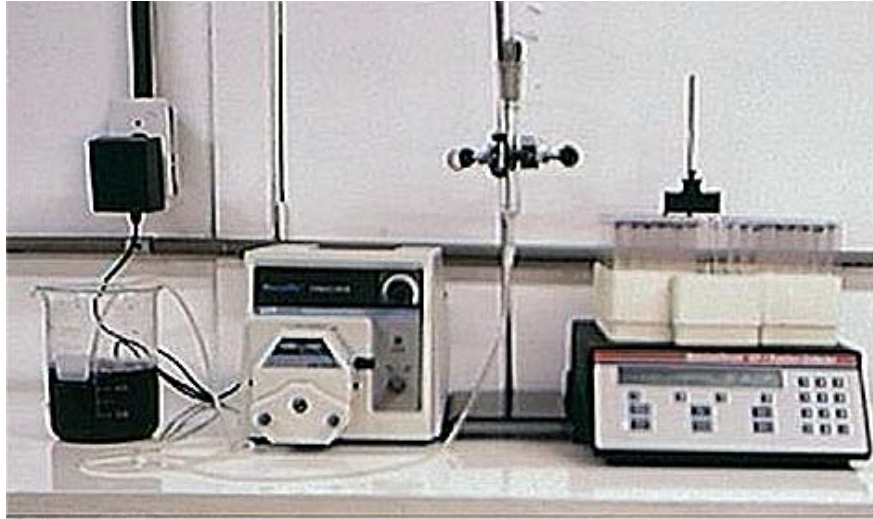


Figura 3.2: Sistema utilizado para a adsorção em coluna de corantes naturais em partículas de poliestireno recobertas com sílica amorfa (LOPES, 2002).

3.3.2 Procedimentos experimentais

Para o carregamento da coluna, primeiramente inseria-se, com o auxílio de uma pinça, uma camada circular de Bidin[®], de mesmo diâmetro que a coluna, sobre a placa de vidro perfurada situada na base da coluna. Em seguida, com o auxílio de um funil, preenchia-se a coluna com as partículas de poliestireno recobertas com sílica. Após o carregamento do leito, procedia-se a saturação do mesmo com solução tampão Mcllvaine pH 2,95 por capilaridade, utilizando um frasco de Mariotti, com o intuito de promover a compactação do leito e ajustar seu pH para um valor próximo a 3,0. Outra camada de Bidin[®], umedecida em solução tampão Mcllvaine pH 3,0, era inserida no topo da coluna, que era então tampada. Para garantir a homogeneidade do pH do leito, solução tampão Mcllvaine pH 3,0 era então injetada pelo tempo equivalente a uma passagem pelo leito, o qual depende da vazão utilizada.

Após o carregamento, saturação e ajuste do pH do leito, realizava-se então o processo de sorção em dois ciclos consecutivos: a solução de corante, com pH ajustado a 3,0, era injetada até que a concentração de saída fosse equivalente à inicial, procedendo-se então a troca da solução de corante pela solução dessorvente (solução tampão Mcllvaine pH 2,9 /etanol, 85:15 em volume), que era injetada até que não se detectasse mais a presença de corante nas amostras; em seguida, injetava-se novamente a solução de corante até a saturação do leito, quando então realizava-se novamente a injeção da solução dessorvente, até que não houvesse mais presença de corante no efluente da coluna. Durante os ensaios, efetuavam-se medidas do pH das amostras coletadas para certificar que seu valor permanecia igual a 3,0.

As amostras eram então analisadas espectrofotometricamente (seção 3.4.1), para quantificação da concentração de corante, e pelo método de DNS (seção 3.4.2), para quantificação da concentração de açúcares.

Como os resultados obtidos quanto ao total de açúcares adsorvidos e dessorvidos pela sílica foram positivos no que diz respeito à purificação dos pigmentos presentes nos sucos naturais, foram realizados ensaios de adsorção e dessorção de glicose. Nesses ensaios procedeu-se da mesma maneira como explicado neste tópico, exceto que foram utilizadas soluções de glicose ao invés de soluções de corante.

As curvas de adsorção-dessorção foram expressas 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 massa de soluto adsorvida pela sílica foi calculada pela concentração média de soluto presente em cada tubo coletado, conforme a Equação (3.1):

$$m_{\text{adsorvida}} = \sum_{i=1}^p \frac{(C_0 - C_i) + (C_0 - C_{i+1})}{2} (V_{i+1} - V_i) \quad (3.1)$$

onde:

C_0 é a concentração inicial de soluto

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

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

p é o número de tubos coletados.

3.4 ANÁLISES QUANTITATIVAS E MICROGRAFIAS

3.4.1 Avaliação do teor de corantes

Para a leitura, as amostras foram diluídas com solução tampão McIlvaine pH 3. A utilização da solução tampão tem o objetivo de ajustar o pH da amostra para que sua absorvância esteja situada na faixa linear de densidade ótica (SONDHEIMER e KERTESZ, 1948) e de validade da lei de Lambert-Beer. Por meio de um espectro de varredura foi observado que as absorvâncias máximas das antocianinas da uva e do repolho roxo e das betalaínas a pH 3 são, respectivamente, 520, 530 e 535 nm.

As concentrações foram calculadas tendo como referência curvas de calibração preparadas com corantes comerciais de antocianinas de uva e de repolho roxo e betalaínas a pH 3, apresentadas na Figura 3.2.

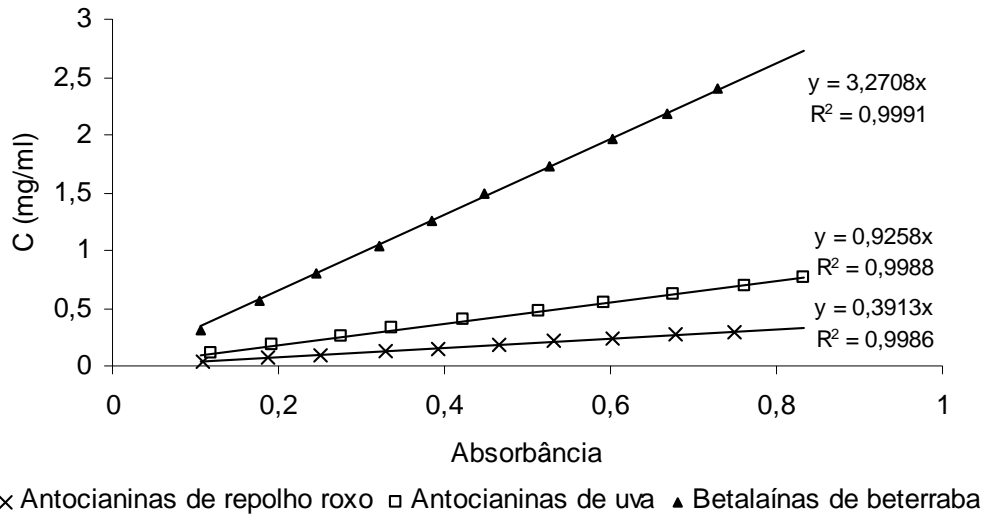


Figura 3.3: Curvas de calibração para antocianinas de uva e de repolho roxo e betalaínas de beterraba vermelha a pH 3.

3.4.2 Medidas de teor de açúcares redutores

A dosagem de açúcares redutores foi feita pelo método do ácido 3-5 dinitrosalicílico (DNS) (MILLER, 1959). O método tradicional, que faz esta determinação por titulometria, usa indicadores coloridos, cuja viragem fica mascarada para o caso dos vegetais em estudo, pois seu suco também é vermelho.

O reativo é preparado da seguinte forma: 300 g de tartarato duplo de sódio e potássio e 16 g de NaOH são dissolvidos em água destilada. Adicionam-se aos poucos 10 g de ácido dinitrosalicílico (aquecer se necessário). Completa-se o volume a 1 litro com água destilada.

A um volume de 400 μ L de amostra (extrato), previamente diluído de acordo com o necessário para leitura, é adicionado a 400 μ L de reativo DNS, sendo a mistura levada à ebulição, durante 5 minutos, em banho - maria. Após o resfriamento em banho de gelo, adiciona-se 4 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 concentração é determinada através de uma curva de calibração obtida para a concentração de glicose (g.L⁻¹) em função da Absorbância (540 nm).

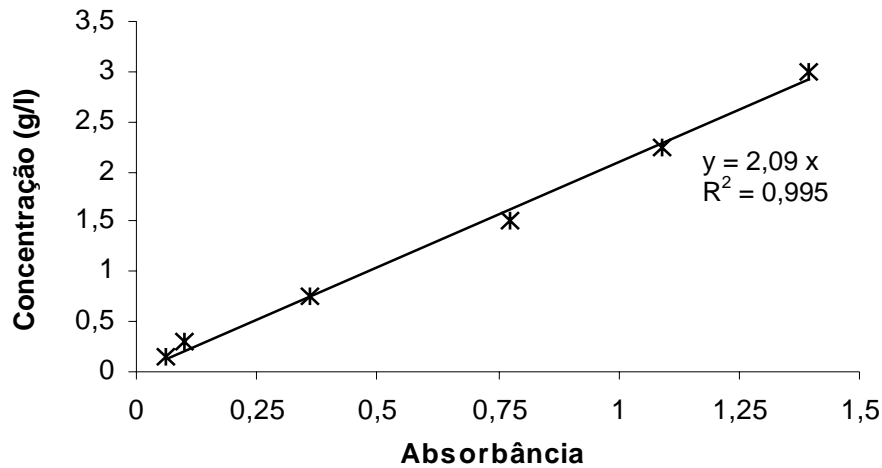


Figura 3.4: Curva de calibração para determinação da concentração de glicose em função da absorbância.

3.4.3 Caracterização dos *pellets* de poliestireno recobertos com sílica amorfa

A uniformidade de recobrimento e a espessura da camada das partículas de poliestireno recobertas com sílica foram avaliadas através da técnica da MEV.

A MEV é uma das ferramentas mais versáteis para análise de características microestruturais de objetos sólidos. Outra característica importante é a aparência tridimensional da imagem obtida, resultado direto dos efeitos de sombra e contraste obtidos. Os componentes básicos da MEV são o sistema de lentes, feixe de elétrons, coletor de elétrons, tubos visuais e gravadores de raios de cátodos (CRTs) e ferramentas eletrônicas associadas (NAGATANI et al., 1987).

Na Figura 3.4 é apresentada a micrografia de um conjunto de partículas de poliestireno recobertas com sílica, onde podemos observar o completo recobrimento e o formato aproximadamente esférico das partículas.

Na Figura 3.5 é apresentada a micrografia de uma partícula quebrada, onde podemos observar a espessura da camada de sílica que recobre a partícula de poliestireno.

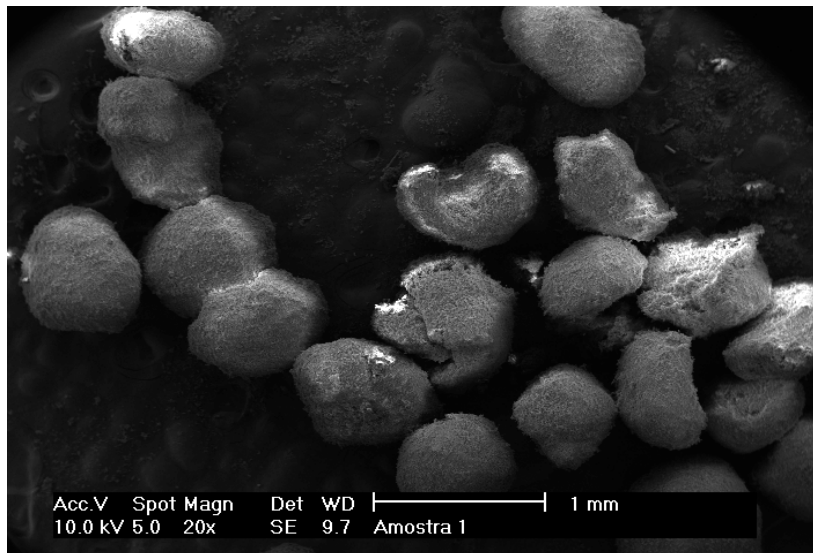


Figura 3.5: Micrografia de um conjunto de partículas de poliestireno recobertas com sílica.

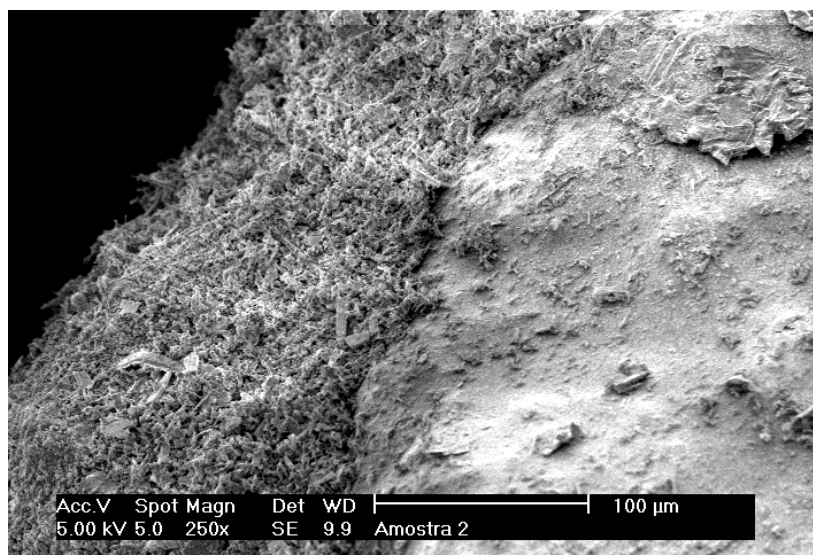


Figura 3.6: Micrografia de um conjunto de partículas de poliestireno recobertas com sílica.

3.4.4 Determinação da área superficial e porosidade da sílica amorfa em pó pelo Método BET

Uma medida da área superficial e porosidade de um material sólido adsorvente pode ser obtida pela construção de uma isoterma de adsorção, que é o resultado da medida da quantidade de adsorbato na superfície do sólido sobre uma faixa ampla de pressões relativas a temperatura constante.

Em geral, os materiais adsorvem gases devido às fracas forças de Van der Waals. Para fazer com que o gás seja adsorvido para a medida de uma área superficial, o sólido deve ser refrigerado, normalmente ao ponto de ebulição do gás. Frequentemente, o nitrogênio é o gás (adsorbato) e o sólido é refrigerado com nitrogênio líquido (77,35 K). O volume do gás adsorvido aumenta com o incremento de pressão, e a área de superfície pode ser exatamente calculada se o volume de gás suficiente para cobrir a superfície adsorvente for conhecido, formando uma monocamada.

O procedimento mais usado para a determinação da área de materiais sólidos é o método de Brunauer-Emmett-Teller (método BET), o qual é baseado no fenômeno de adsorção de um gás a uma dada pressão relativa P/P_0 formando uma monocamada de cobertura na superfície do material adsorvente. Ele permite estabelecer uma relação entre energia de adsorção na primeira camada adsorvida e a magnitude das interações adsorvente/adsorbato. Assim, quanto maior a quantidade de gás adsorvido, maior será a área superficial do adsorvente sob análise. A Equação de BET é dada por:

$$\frac{1}{V[(P/P_0)-1]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C P_0} P \quad (3.1)$$

onde:

V = volume do gás adsorvido na pressão P ;

V_m = volume do gás requerido para formar a monocamada;

C = constante BET, que indica a amplitude das interações adsorvente/adsorbato;

P/P_0 = pressão relativa do adsorbato.

Pelo método BET, obteve-se para a sílica amorfa utilizada neste trabalho uma área superficial de 12,72 m²/g e um diâmetro médio de poro de 220,9 Å.

O gráfico de BET pra a sílica amorfa é apresentado na Figura 3.6, e os parâmetros obtidos são apresentados na Tabela 3.6.

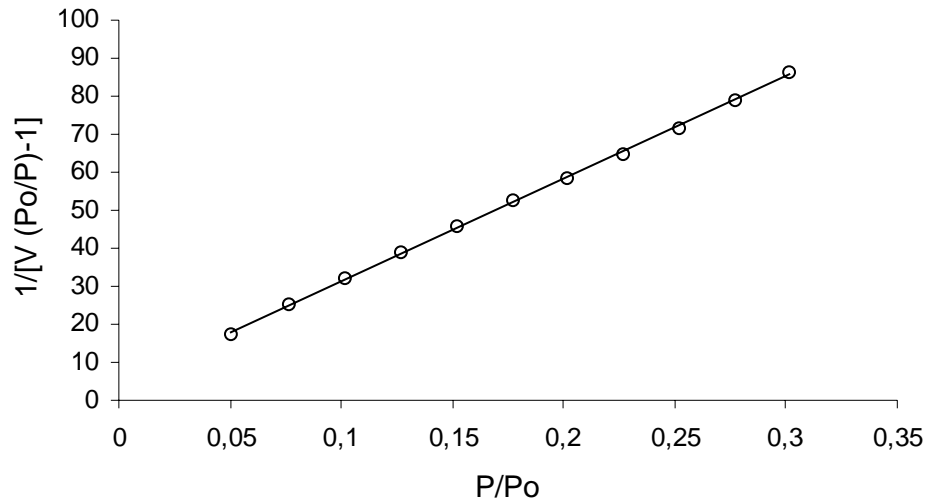


Figura 3.7: Gráfico de BET para a sílica amorfa.

Tabela 3.6: Parâmetros do gráfico de BET para a sílica amorfa

Área (m ² /g)	Coefficiente angular	Coefficiente linear	R ²	C (constante BET)
12,72	269,4	4,378	0,9998	62,52

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados dos ensaios experimentais em batelada e em leito fixo de sorção de corantes naturais sobre sílica amorfa.

Os estudos cinéticos e termodinâmicos de adsorção em batelada foram realizados utilizando corante comercial e suco natural de beterraba, de uva e de repolho roxo, em diferentes concentrações iniciais. As cinéticas de adsorção foram simuladas levando-se em consideração mecanismos simultâneos de difusão no interior da partícula e de convecção na superfície externa da mesma, utilizando o modelo de transferência de massa no filme e no poro. Devido ao menor rendimento alcançado para a adsorção de betalaínas em sílica, quando comparado ao rendimento da adsorção de antocianinas, os ensaios de dessorção foram realizados apenas com corante comercial e suco natural de uva e de repolho roxo.

Os ensaios em leito fixo de adsorção das antocianinas dos sucos naturais de uva e repolho roxo foram realizados para duas concentrações iniciais de corante e duas vazões. Cada ensaio foi constituído por dois ciclos de adsorção e dessorção consecutivos, sem substituição do recheio da coluna. Também foi observada a variação da vazão ao longo dos experimentos. Para que se pudesse realizar a adsorção em coluna, a sílica amorfa em pó foi fixada na superfície de partículas aproximadamente esféricas de poliestireno, conforme procedimento descrito na seção 3.1.3, sendo que a proporção final nas partículas peneiradas e lavadas é de 2,8 a 2,9 gramas de sílica amorfa por grama de poliestireno.

Visto que os sucos naturais de uva e de repolho roxo apresentam alta concentração de açúcares redutores, durante os ensaios em batelada e em coluna também foi investigada a possível adsorção desses açúcares pela sílica amorfa.

4.1 INFLUÊNCIA DO pH SOBRE A ADSORÇÃO EM BATELADA DE ANTOCIANINAS E BETALAÍNAS EM SÍLICA AMORFA

A influência do pH sobre a adsorção de antocianinas e betalaínas em sílica amorfa foi analisada por meio de cinéticas de adsorção realizadas a temperatura ambiente ($\approx 27^{\circ}\text{C}$), a fim de selecionar o pH mais favorável à fixação dos corantes na sílica. Estas cinéticas são apresentadas na Figuras 4.1 a 4.3, para os corantes comerciais de antocianinas de uva e de repolho roxo e betalaínas, respectivamente. Para todas as cinéticas foi mantida a razão de 3,0 g de sílica por 50 mL de solução e concentração inicial de corante de 1,5 mg/mL. As barras verticais em cada ponto

experimental correspondem aos desvios obtidos nos experimentos, os quais foram realizados em duplicata.

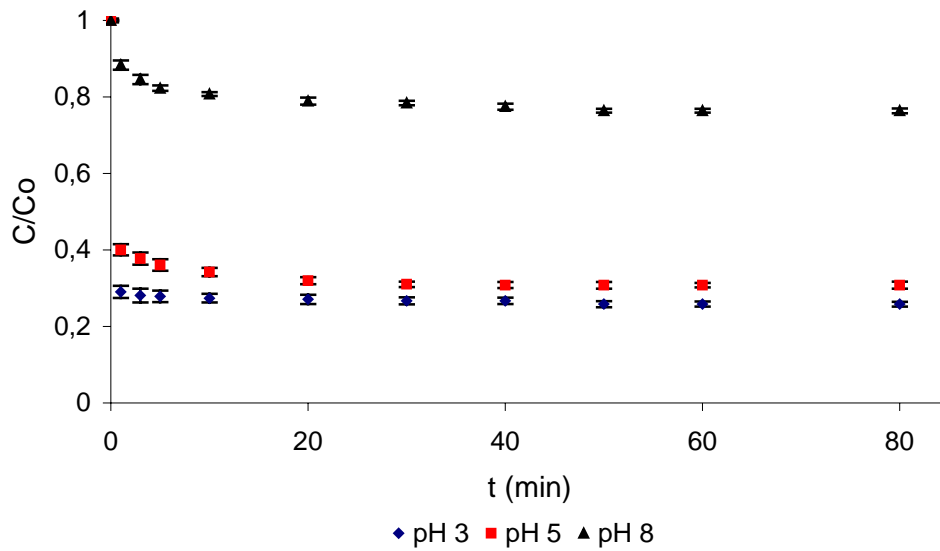


Figura 4.1: Cinética de adsorção em batelada de corante comercial de antocianinas de uva em sílica para diferentes valores de pH.

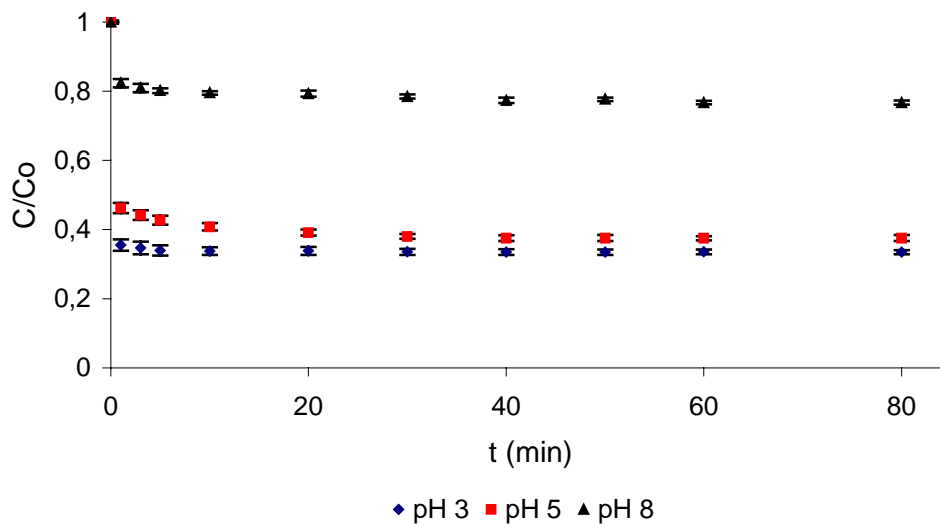


Figura 4.2: Cinética de adsorção em batelada de corante comercial de antocianinas de repolho roxo em sílica para diferentes valores de pH.

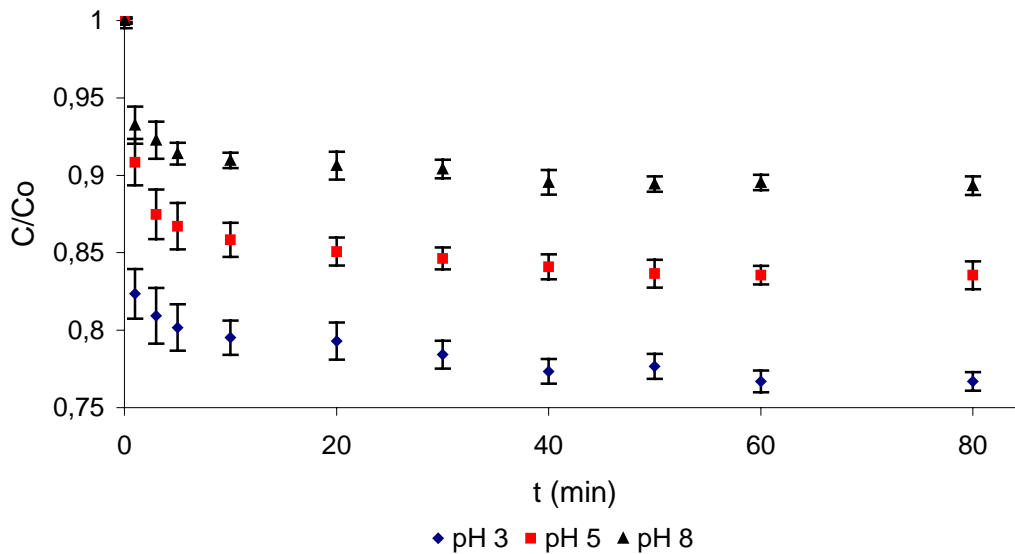


Figura 4.3: Cinética de adsorção em batelada de corante comercial de betalaínas de beterraba em sílica para diferentes valores de pH.

Por intermédio das cinéticas apresentadas nas Figuras 4.1 a 4.3, podemos observar que o aumento do pH é desfavorável à adsorção de antocianinas e betalaínas em sílica amorfa. Resultado semelhante foi obtido por LOPES (2002), durante o estudo da adsorção de antocianinas do repolho roxo em argilas. Segundo MOREIRA et al. (1998), o aumento da adsorção com o decréscimo do pH deve-se, provavelmente, ao aumento do nível de ionização do meio, o qual pode favorecer a adsorção.

Para os três corantes estudados, o equilíbrio foi atingido mais rapidamente e maiores rendimentos foram alcançados mantendo os sistemas de adsorção a pH 3. Assim, os demais estudos de adsorção em sílica amorfa foram realizados a pH 3, uma vez que este valor está dentro da faixa recomendada por Chr. Hansen Ltda, indústria fornecedora dos corantes comerciais, para a manutenção da estabilidade dos pigmentos.

4.2 CINÉTICAS DE ADSORÇÃO EM BATELADA DE ANTOCIANINAS E BETALAÍNAS EM SÍLICA AMORFA

Os estudos cinéticos de adsorção em batelada do corante comercial e suco natural de uva, de repolho roxo e de beterraba foram realizados conforme descrito na seção 3.2.1, para as concentrações iniciais de 1,5 e 3,0 mg/mL. Utilizou-se uma massa de adsorvente de 3 g em contato com 50 mL de solução composta por corante e solução tampão McIlvaine pH 3,0, em todos os ensaios cinéticos. Para as simulações, utilizou-se

o modelo de transferência de massa no filme e no poro, apresentado na seção 2.3.3.3, o qual considera simultaneamente mecanismos de difusão no interior da partícula e de convecção na superfície externa da mesma.

Na Figura 4.4 são apresentados os dados experimentais das cinéticas de adsorção em sílica e as simulações, para o corante comercial e suco natural de antocianinas de uva.

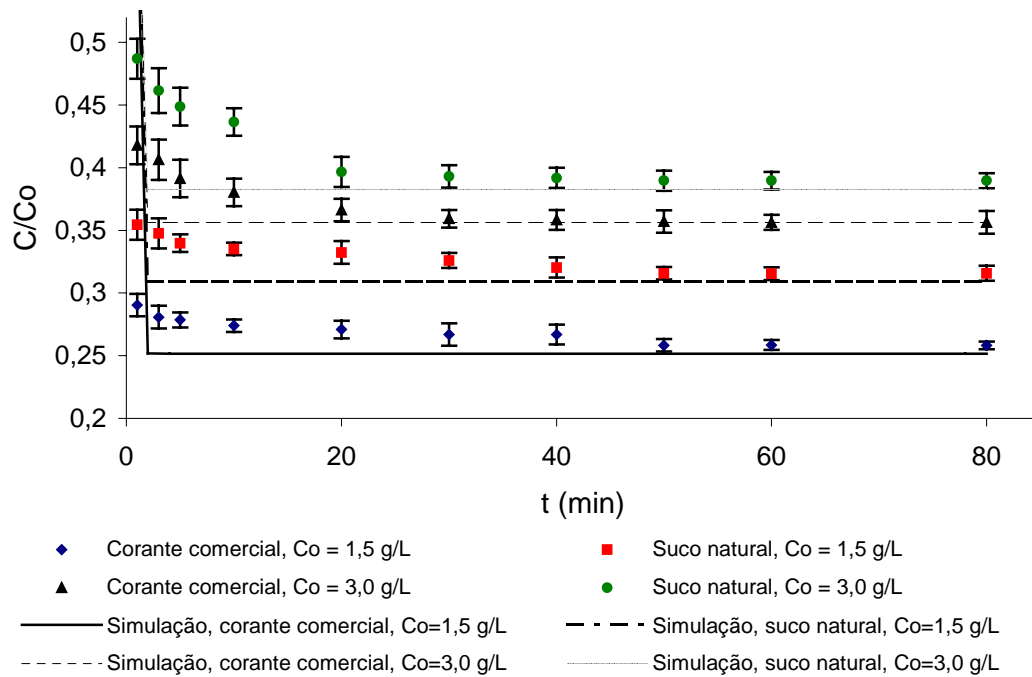


Figura 4.4: Cinética de adsorção para corante comercial e suco natural de antocianinas de uva, para diferentes concentrações iniciais.

Na Figura 4.4 podemos observar que o rendimento da adsorção foi ligeiramente maior para o corante comercial de uva, nas duas concentrações iniciais estudadas. Porém, com o aumento da concentração inicial de 1,5 para 3,0 g/L, essa diferença de rendimento mostrou-se menos significativa.

Os dados experimentais e as simulações das cinéticas de adsorção em sílica para o corante comercial e suco natural de antocianinas do repolho roxo são apresentadas na Figura 4.5.

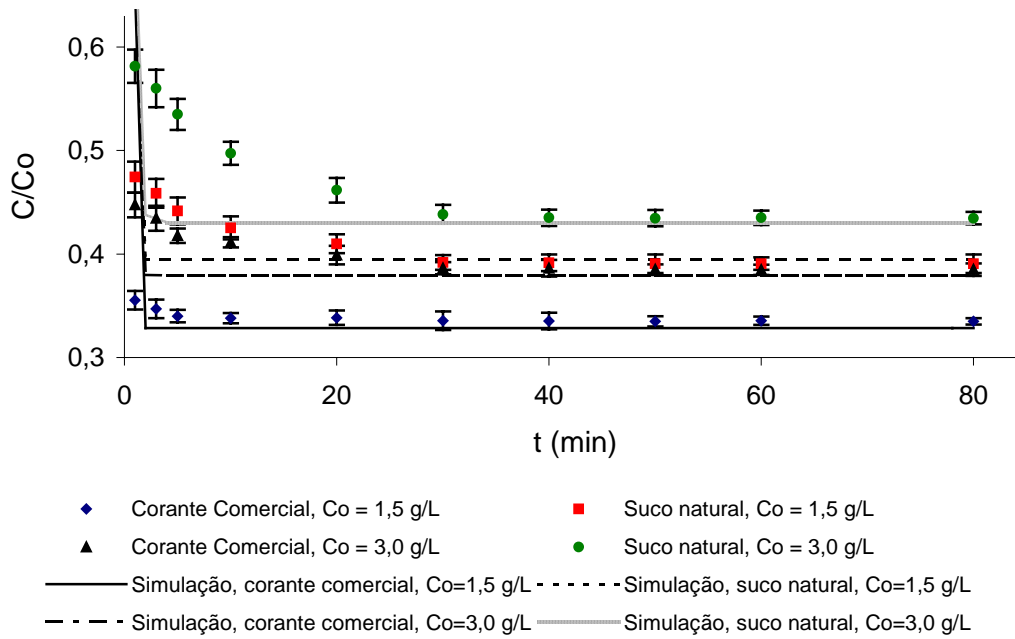


Figura 4.5: Cinética de adsorção para corante comercial e suco natural de antocianinas do repolho roxo, para diferentes concentrações iniciais.

Podemos observar na Figura 4.5 que, similarmente ao obtido para antocianinas de uva, para as antocianinas do repolho roxo também foram alcançados maiores rendimentos de adsorção com o corante comercial.

Na Figura 4.6 são apresentados os dados experimentais das cinéticas de adsorção em sílica e as simulações, utilizando o modelo de transferência de massa no filme e no poro (seção 2.3.3.3), para o corante comercial e suco natural de betalaínas de beterraba.

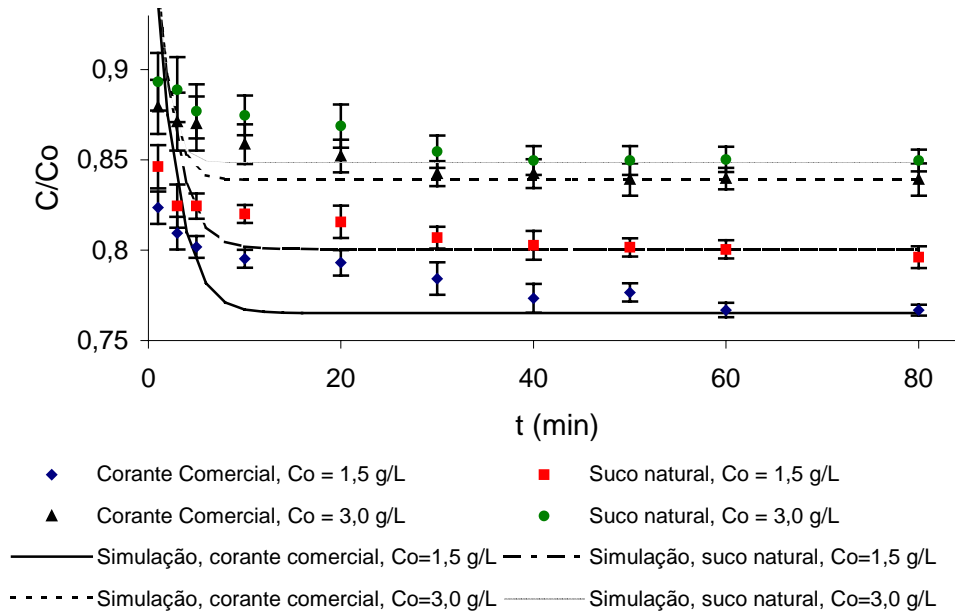


Figura 4.6: Cinética de adsorção para corante comercial e suco natural de beterraba, para diferentes concentrações iniciais.

O equilíbrio da adsorção de betalaínas em sílica amorfa também foi rapidamente atingido. Observa-se um rendimento de adsorção maior para o corante comercial, mas a diferença de rendimento entre o corante comercial e o suco natural mostrou-se menos pronunciada quando a concentração inicial foi aumentada para 3,0 g/L. Isto pode ser devido ao fato de que, ao se mudar a concentração inicial de corante, a força iônica do meio também está sendo alterada, o que pode influenciar o rendimento da adsorção. Porém, tanto para o corante comercial quanto para o suco natural, os rendimentos de adsorção obtidos para a betalaína foram baixos quando comparados aos obtidos para as antocianinas.

Na Tabela 4.1 são apresentados os dados de entrada e os parâmetros ajustados para as simulações, para as quais utilizou-se o modelo de transferência de massa no filme e no poro (seção 2.3.3.3), resolvido pelo método de volumes finitos, levando-se em conta durante os cálculos computacionais os critérios de unicidade de solução, convergência numérica e fechamento do balanço de massa. Toda a implementação computacional foi feita por QUADRI (2005).

Tabela 4.1: Dados de entrada e parâmetros ajustados das simulações

Dados de entrada	Antocianinas de uva				Antocianinas de repolho				Betalaínas de beterraba			
	Corante Comercial		Suco natural		Corante Comercial		Suco natural		Corante Comercial		Suco natural	
C_0 (mg/mL)	1,5	3,0	1,5	3,0	1,5	3,0	1,5	3,0	1,5	3,0	1,5	3,0
R (μm)	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9
ε_p	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Massa de sílica (g)	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
ρ_d (g cm^{-3})	1,07	1,07	1,07	1,07	1,07	1,07	1,07	1,07	1,07	1,07	1,07	1,07
V (mL)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Parâmetros ajustados												
K_{conv} ($\times 10^{-4}$) (cm s^{-1})	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	0,2	0,1	0,15	0,15	0,09	0,09
D_{ef} ($\times 10^{-6}$) ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$)	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
Biot ($\times 10^{-5}$)	44,3	44,3	44,3	44,3	44,3	44,3	2,95	1,48	2,21	2,21	1,33	1,33
Erro (%)*	1,77	1,78	1,77	1,77	1,77	1,77	2,03	1,68	0,58	0,57	0,57	0,57

*Erro percentual acumulado no balanço de massa

Ao analisar a sensibilidade dos parâmetros K_{conv} e D_{ef} , observou-se que a variação em K_{conv} exerce influência muito mais significativa sobre o ajuste do modelo aos dados experimentais. Os pequenos valores de Biot obtidos, para todos os corantes testados, indicam que a resistência à difusão interna nos ensaios foi muito pequena, sendo a velocidade de adsorção controlada pela transferência de massa externa, ou seja, dependente de variáveis como velocidade e homogeneidade de agitação.

Nas Figuras 4.7 e 4.8 podemos comparar o comportamento cinético da adsorção em termos da massa de corante adsorvido por massa de sílica amorfa, para os diferentes corantes comerciais e sucos naturais estudados. Os ensaios foram realizados em duplicata e a amplitude dos desvios foi inferior a 3 mg/g.

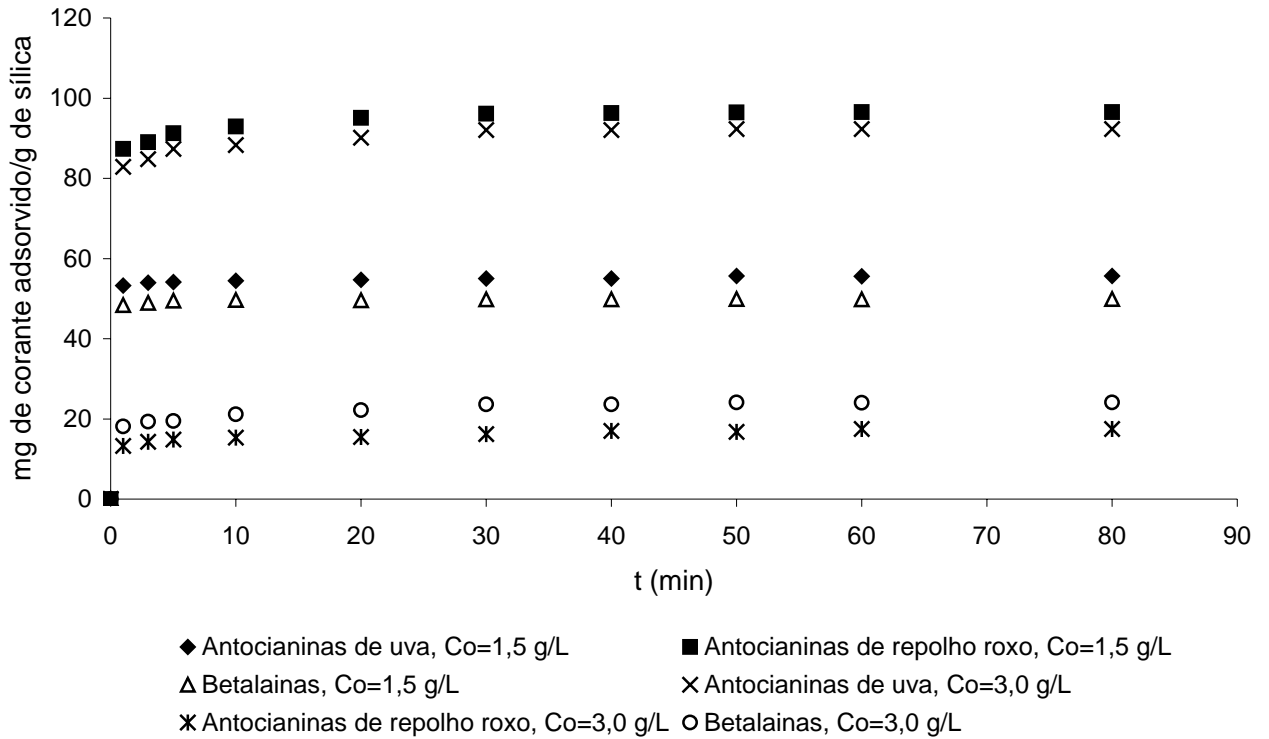


Figura 4.7: Cinéticas de adsorção para os corantes comerciais de uva, repolho roxo e beterraba, em termos da massa de corante adsorvido por massa de sílica amorfa.

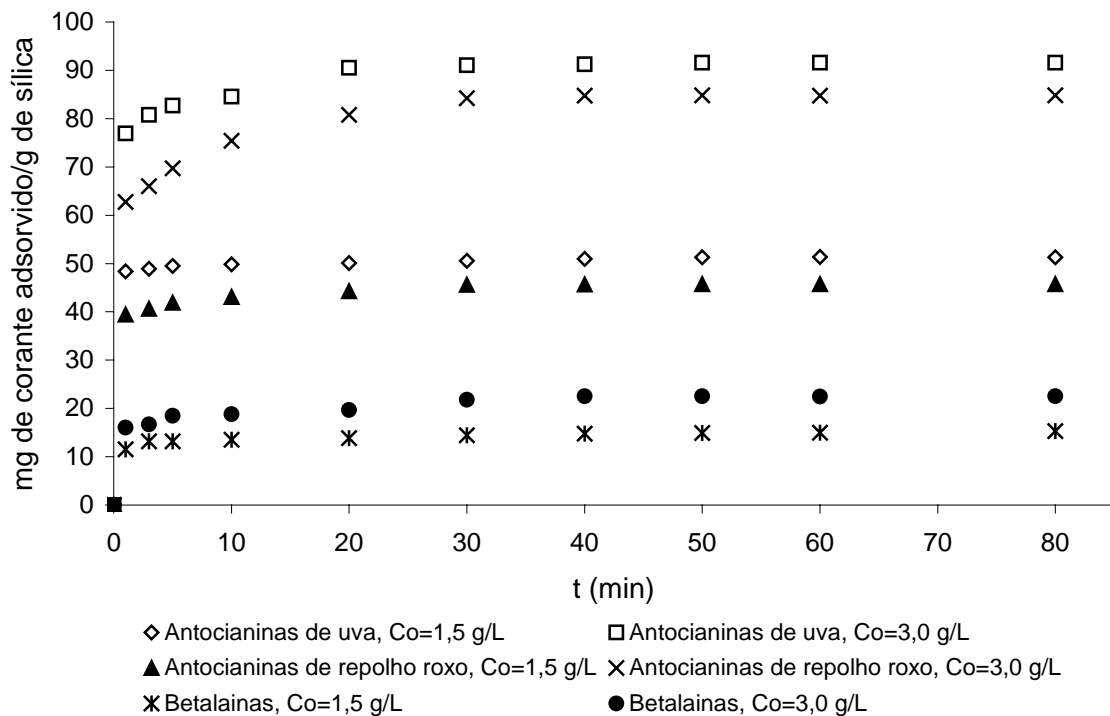


Figura 4.8: Cinéticas de adsorção para os sucos naturais de uva, repolho roxo e beterraba, em termos da massa de corante adsorvido por massa de sílica amorfa.

Podemos verificar nas Figuras 4.7 e 4.8 que as cinéticas dos corantes comerciais e sucos naturais de uva e de repolho roxo apresentam comportamento bastante similar, para as duas concentrações iniciais estudadas, tanto quanto à massa de corante adsorvida por massa de adsorvente como ao rápido alcance do equilíbrio. Para o corante comercial e suco natural de beterraba o equilíbrio também é rapidamente estabelecido, mas, como já mencionado, a massa de betalaínas adsorvida é bastante inferior à de antocianinas.

Observa-se novamente que a massa de corante comercial adsorvida é ligeiramente superior à massa de corante *in natura* adsorvida, para os três tipos de corantes estudados. Os corantes comerciais apresentam um grau de pureza superior ao dos sucos naturais, que apresentam outras substâncias como gomas em sua composição, o que pode ter provocado uma adsorção competitiva entre os pigmentos e as demais substâncias presentes nos sucos naturais, ocasionando uma adsorção de pigmentos levemente inferior (LOPES, 2002).

Com o aumento da concentração inicial de 1,5 para 3,0 mg/mL, as massas de corante adsorvidas aumentaram significativamente. Para os sucos naturais de uva e repolho roxo, observa-se que ao duplicar-se o valor da concentração inicial, a massa de corante adsorvida praticamente duplicou. Isto pode ser explicado pelo fato de que o aumento da concentração inicial de corante aumenta a possibilidade de choque entre as moléculas de corante e os sítios do adsorvente.

4.3 ESTUDOS TERMODINÂMICOS DE SORÇÃO EM BATELADA DOS CORANTES COMERCIAIS DE ANTOCIANINAS DA UVA E DO REPOLHO ROXO E DE BETALAÍNAS EM SÍLICA AMORFA

4.3.1 Isotermas de adsorção para concentração inicial fixa de pigmento

A Figura 4.9 mostra as isotermas obtidas para a adsorção do corante comercial de uva sobre a sílica amorfa, as quais foram construídas a partir de sistemas compostos por 50 mL de solução de corante e tampão McIlvaine pH 3,0, com concentração fixa de pigmento de 0,5 g/L, em contato com diferentes massas de adsorvente, cujos valores foram: 1, 3, 5, 7 e 9 gramas. Para o ajuste das isotermas foram testados os modelos de Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir não se mostrou adequado, sendo que as curvas apresentadas na Figura 4.9 correspondem aos ajustes pelo modelo de Freundlich. O ensaio foi realizado em duplicata e a amplitude dos desvios foi inferior a 1,5 mg/g.

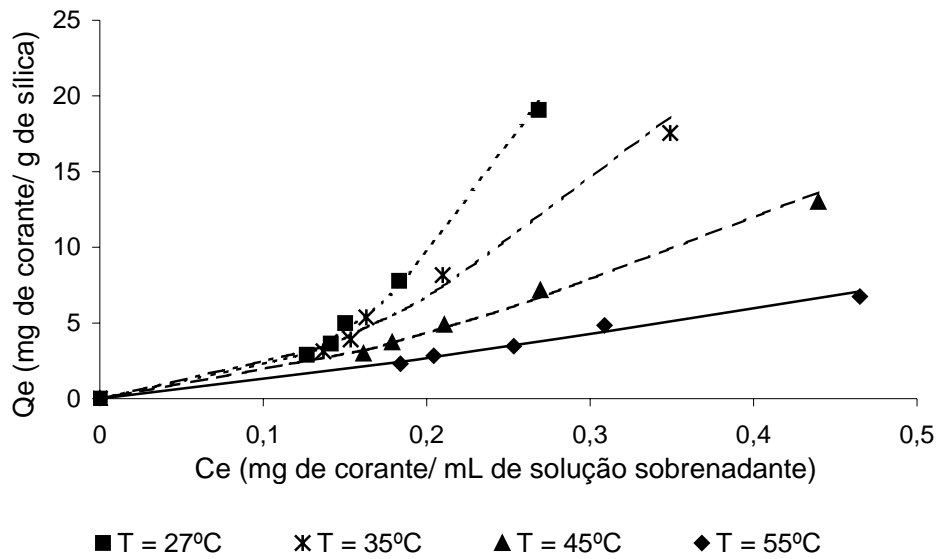


Figura 4.9: Isotermas de adsorção do corante comercial de uva sobre sílica a temperatura ambiente ($\approx 27^{\circ}\text{C}$), 35°C , 45°C e 55°C .

Na Tabela 4.2 são apresentados os parâmetros obtidos do ajuste pelo modelo de Freundlich.

Tabela 4.2: Parâmetros do modelo de Freundlich ($q_{\infty} = K_F C_{\infty}^{1/n}$) para adsorção do corante comercial de antocianinas de uva em sílica amorfa.

Parâmetro	27 °C	35 °C	45 °C	55 °C
n	2,509	1,808	1,447	1,150
K_F	530,22	124,77	44,73	17,09
R^2	0,992	0,976	0,991	0,980

Os valores encontrados para n são maiores que um, indicando a tendência do corante em permanecer na solução. Este comportamento não está de acordo com o comportamento observado na determinação das cinéticas, onde a adsorção de corante comercial de uva em sílica amorfa alcançou bons rendimentos. Alternativamente, foram construídas isotermas mantendo a massa de adsorvente fixa e variando a concentração de corante no sobrenadante, de maneira que se pudesse verificar esses resultados.

4.3.2 Isotermas de adsorção para massa fixa de adsorvente e cálculo das entalpias aparentes de adsorção

As isotermas de adsorção para os corantes comerciais de antocianinas e betalaínas foram ajustadas segundo os modelos de Langmuir e de Freundlich. Em todos os ensaios utilizou-se uma massa fixa de sílica amorfa de 3 g, em contato com 50 mL de solução composta por corante e solução tampão McIlvaine pH 3,0, com concentrações iniciais de pigmento de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 mg/mL. Foram utilizadas as temperaturas ambiente (≈ 27 °C), 35, 45 e 55 °C. Os ensaios foram realizados em duplicata e a amplitude dos desvios foi inferior a 2,0 mg/g.

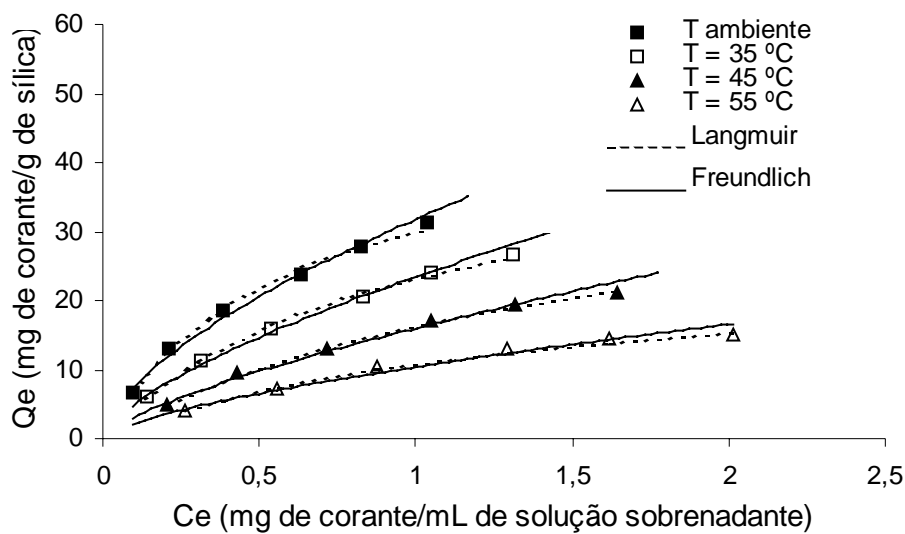


Figura 4.10: Isotermas de adsorção para corante comercial de antocianinas de uva.

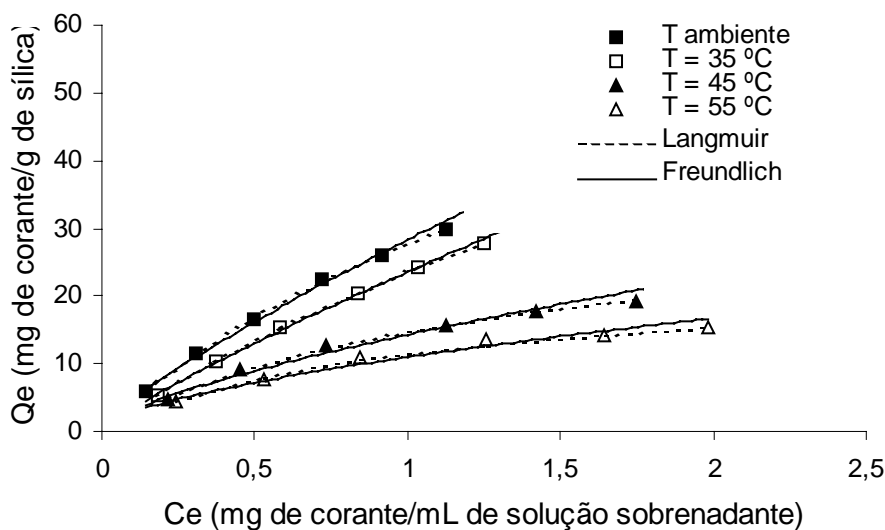


Figura 4.11: Isotermas de adsorção para corante comercial de antocianinas de repolho roxo.

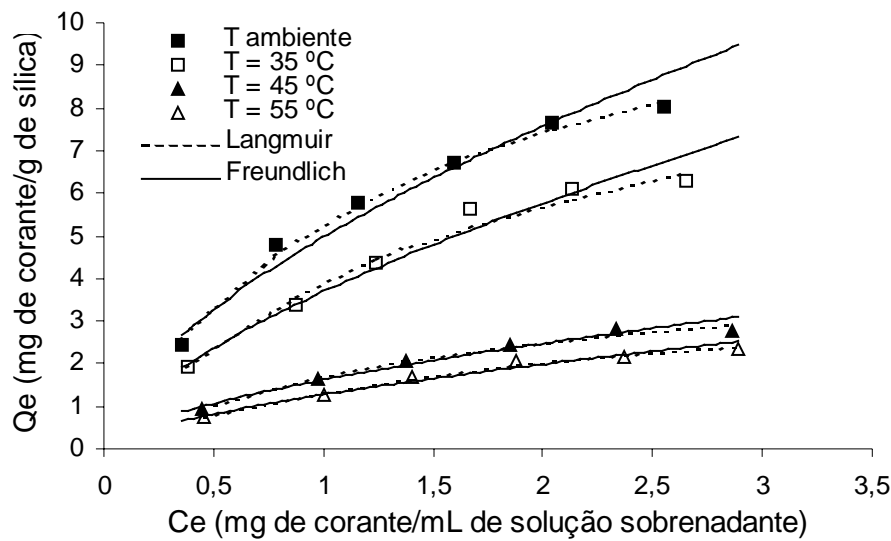


Figura 4.12: Isotermas de adsorção para corante comercial de betalaínas de beterraba.

Na Tabela 4.3 são apresentados os parâmetros dos modelos de Freundlich e Langmuir para os corantes comerciais de antocianinas e betalaínas.

Podemos observar que os valores encontrados para n apresentam um decréscimo com o aumento da temperatura. Esses valores são menores que 1, indicando que as isotermas são favoráveis, para todos os corantes testados. O fato é confirmado pelo fator adimensional de separação, RL , que também é menor que 1 em todos os casos. Comparando a Figura 4.9 com a Figura 4.10 pode-se observar que a mudança no procedimento adotado para a construção das isotermas ocasionou uma modificação sensível nos resultados.

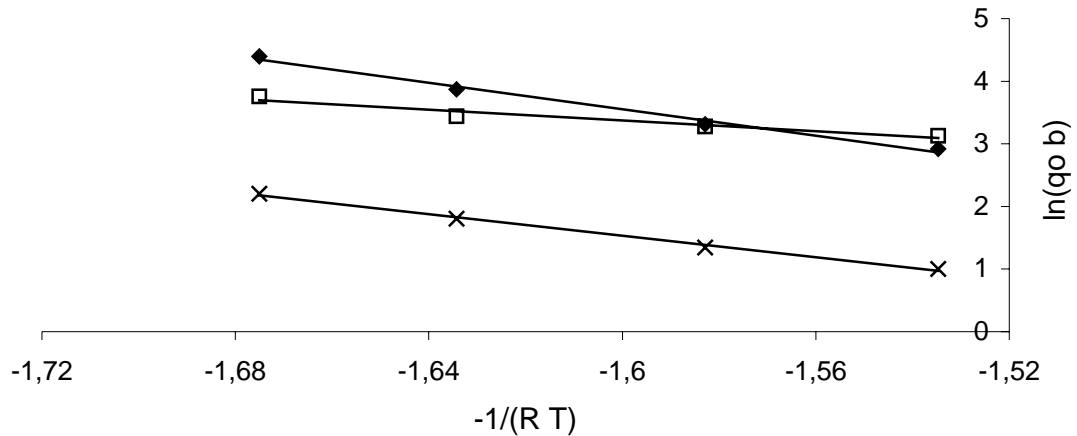
Os resultados obtidos mantendo-se fixa a massa de adsorvente estão em sintonia com o comportamento observado nas cinéticas: adsorção favorável com bom rendimento. Em um primeiro momento, ao se variar a massa de adsorvente, as isotermas apresentaram um comportamento desfavorável à adsorção. Isso ocorreu, provavelmente, porque a variação da massa de adsorvente no sistema ocasionou uma variação na força iônica do meio. Assim, obteve-se uma isoterma inadequada, visto que as condições do meio estariam variando de ensaio para ensaio.

Por intermédio dos parâmetros do modelo de Langmuir, observamos que a capacidade máxima de adsorção da monocamada, q_0 , diminuiu com o acréscimo de temperatura e, também os valores de K_F do modelo de Freundlich são inversamente proporcionais ao aquecimento. O aumento da temperatura afetou negativamente a adsorção, o que indica a ocorrência de um processo exotérmico. Como há liberação de calor para o meio, temperaturas menores são mais propícias à adsorção.

Tabela 4.3: Parâmetros dos modelos de Freundlich e Langmuir para os corantes comerciais de antocianinas e betalaínas.

Corante comercial de antocianinas de uva				
Freundlich				
Temperatura	≈27°C	35°C	45°C	55°C
n	0,71	0,67	0,66	0,61
K _F	31,77	23,28	15,98	10,369
R ²	0,9902	0,9938	0,9886	0,9812
Langmuir				
RL	0,16	0,24	0,33	0,32
K _L (mL/g)	81,301	47,847	27,473	18,484
q ₀ (mg/g)	47,619	45,455	40,816	26,525
R ²	0,9926	0,9944	0,9915	0,9820
Corante comercial de antocianinas de repolho roxo				
Freundlich				
Temperatura	≈27°C	35°C	45°C	55°C
n	0,85	0,80	0,67	0,61
K _F	28,28	23,54	14,29	10,98
R ²	0,9967	0,9983	0,9796	0,9750
Langmuir				
RL	0,32	0,50	0,30	0,25
K _L (mL/g)	42,918	31,153	26,455	22,883
q ₀ (mg/g)	78,918	95,238	33,67	23,148
R ²	0,9972	0,9985	0,9922	0,9875
Corante comercial de betalaínas de beterraba				
Freundlich				
Temperatura	≈27°C	35°C	45°C	55°C
n	0,65	0,64	0,61	0,61
K _F	4,97	3,69	1,27	1,63
R ²	0,9674	0,9803	0,9806	0,9791
Langmuir				
RL	0,31	0,37	0,36	0,42
K _L (mL/g)	9,058	6,086	2,721	1,951
q ₀ (mg/g)	12,626	10,764	4,619	4,165
R ²	0,9909	0,9622	0,9747	0,9728

Na Figura 4.13 são apresentadas as curvas para determinação da entalpia de adsorção dos corantes comerciais antocianinas de uva e de repolho roxo e de betalaínas sobre sílica amorfa.



◆ Antocianinas de uva □ Antocianinas de repolho roxo × Betalaínas de beterraba

Figura 4.13: Determinação da entalpia de adsorção dos corantes comerciais de betalaínas e antocianinas de uva e de repolho roxo sobre sílica.

Na Tabela 4.4 são apresentadas as equações obtidas para as retas apresentadas na Figura 4.13, e os respectivos valores de entalpia de adsorção, de acordo com as Equações (2.2) e (2.3).

Tabela 4.4: Valores obtidos para as entalpias de adsorção

Tipo de corante comercial	Equação obtida	Entalpia de adsorção (kcal mol ⁻¹)	Coefficiente de determinação (R ²)
Antocianinas de uva	$\ln(q_0 b) = \frac{10,55}{RT} - 13,32$	-10,55	0,9909
Antocianinas de repolho roxo	$\ln(q_0 b) = \frac{4,29}{RT} - 3,50$	-4,29	0,9418
Betalaínas de beterraba	$\ln(q_0 b) = \frac{8,60}{RT} - 12,23$	-8,60	0,9954

Os valores obtidos para as entalpias de adsorção, baixos e com sinal negativo, correspondem a adsorções físicas e exotérmicas, isto é, caracterizadas por ligações fracas e desprendimento de calor para as vizinhanças.

Devido à baixa capacidade adsorptiva da sílica em relação às betalaínas, prosseguiu-se os experimentos utilizando somente as antocianinas.

4.3.3 Sorção das antocianinas e dos açúcares redutores presentes nos sucos naturais de uva e repolho roxo sobre sílica amorfa

Concomitantemente à construção das isotermas de sorção para os sucos naturais de uva e repolho roxo, procurou-se estudar a afinidade da sílica frente aos açúcares presentes nos sucos naturais de uva e repolho roxo para avaliar a purificação das antocianinas. As isotermas de adsorção e dessorção para os sucos naturais de uva e repolho roxo são apresentadas nas Figuras 4.14 e 4.15, e para os açúcares presentes nos mesmos são apresentadas nas Figuras 4.16 a 4.17. As isotermas foram feitas apenas à temperatura ambiente ($\approx 27\text{ }^{\circ}\text{C}$), para evitar a degradação dos sucos naturais com o aumento da temperatura. Na Figura 4.14, juntamente com as isotermas dos sucos naturais, são apresentadas novamente as isotermas dos corantes comerciais de antocianinas de uva e de repolho roxo, para fins de comparação. Todas as isotermas para sucos naturais e açúcares redutores foram melhor representadas pelo modelo de Freundlich.

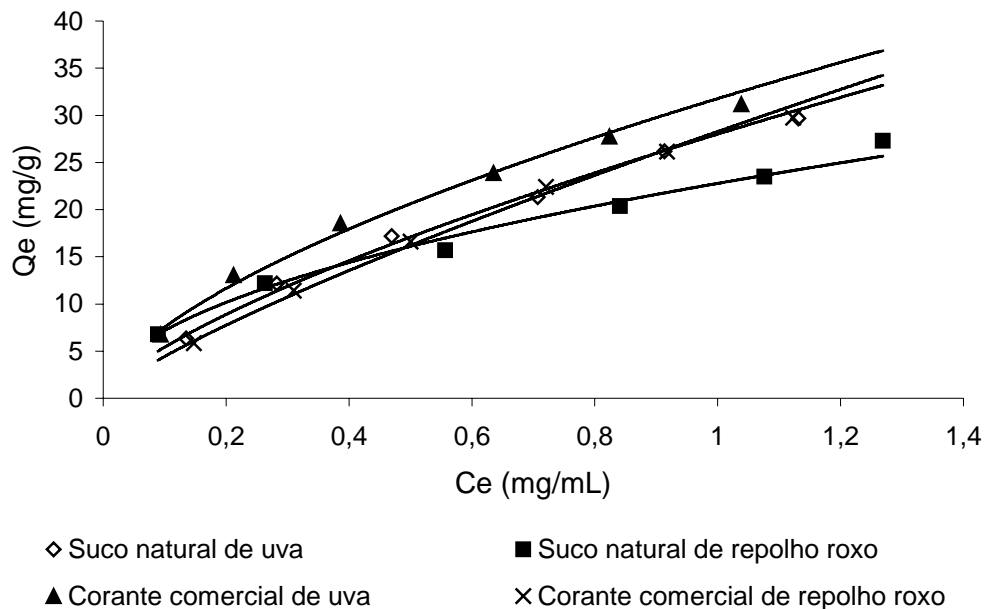


Figura 4.14: Isotermas de adsorção para as antocianinas presentes nos sucos naturais e corantes comerciais de uva e de repolho roxo.

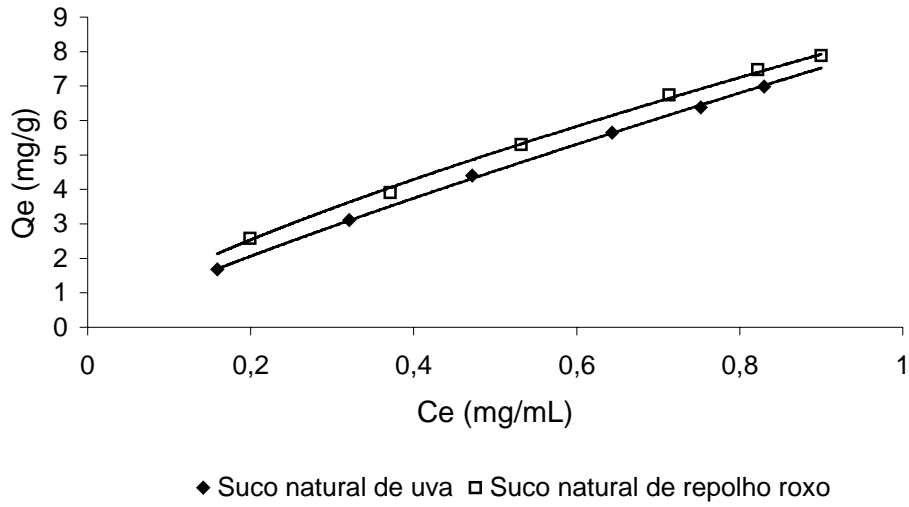


Figura 4.15: Isotermas de dessorção para as antocianinas presentes nos sucos naturais de uva e repolho roxo.

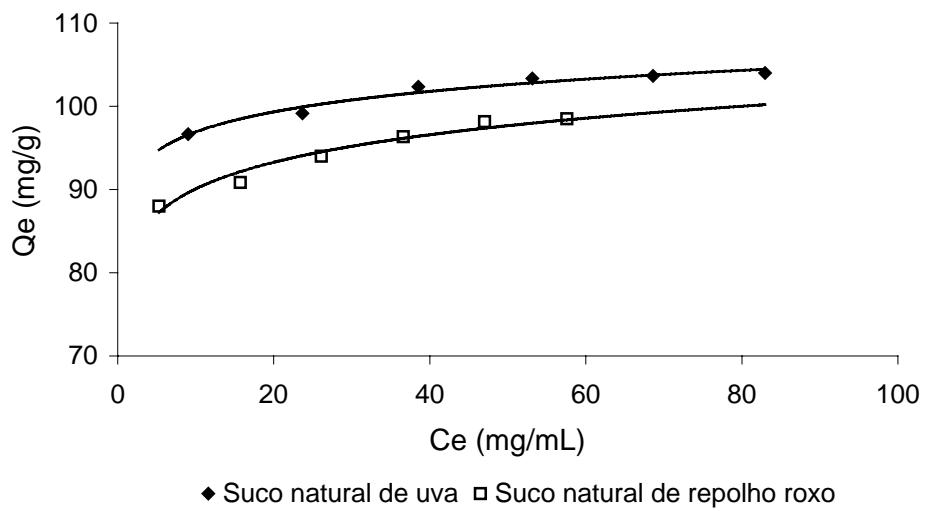


Figura 4.16: Isotermas de adsorção para os açúcares redutores presentes nos sucos naturais de uva e repolho roxo.

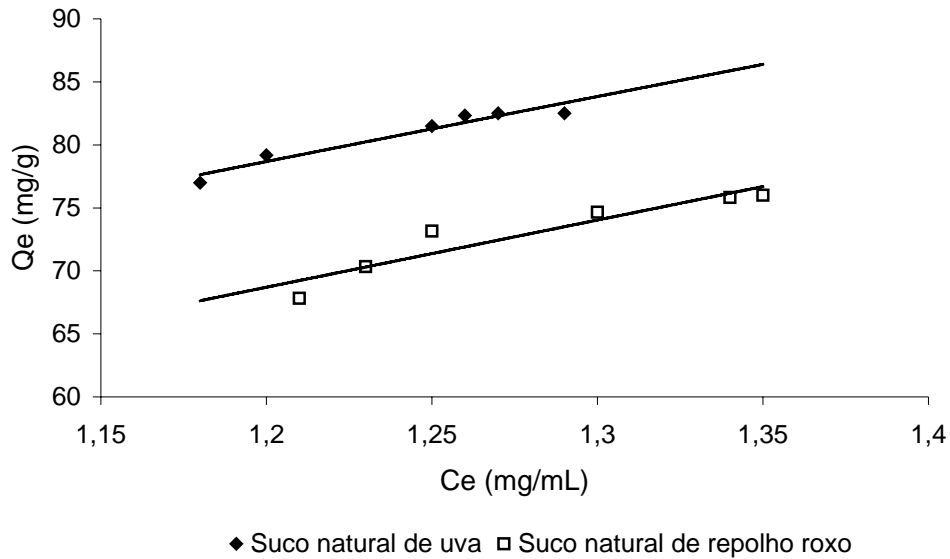


Figura 4.17: Isotermas de dessorção para os açúcares redutores presentes nos sucos naturais de uva e repolho roxo.

Na Tabela 4.5 são apresentados os parâmetros do modelo de Freundlich para as isotermas de sorção obtidas.

Tabela 4.5: Parâmetros do modelo de Freundlich para as isotermas de sorção de antocianinas e de açúcares redutores presentes nos sucos naturais de uva e de repolho roxo.

Sorção de antocianinas				
	Suco natural de uva		Suco natural de repolho roxo	
Parâmetros	Adsorção	Dessorção	Adsorção	Dessorção
K_F	28,01	8,24	22,78	8,58
n	0,71	0,86	0,50	0,77
R^2	0,9925	0,9996	0,9901	0,9979
Sorção de açúcares redutores				
	Suco natural de uva		Suco natural de repolho roxo	
Parâmetros	Adsorção	Dessorção	Adsorção	Dessorção
K_F	89,35	68,08	80,23	57,95
n	0,04	0,80	0,05	0,93
R^2	0,9663	0,9346	0,9620	0,8832

Podemos observar que todos os valores obtidos para o parâmetro n são menores que 1, indicando que as isotermas de adsorção e dessorção são favoráveis, tanto para as antocianinas quanto para os açúcares redutores presentes nos sucos naturais de uva e de repolho roxo. Os valores do parâmetro K_F atestam maior capacidade adsorptiva da sílica amorfa em relação aos açúcares do que em relação às antocianinas, e maior capacidade de adsorção do que de dessorção. O fato da maior capacidade adsorptiva de açúcares pode ser devido a estes estarem presentes nos sucos naturais em quantidade muito superior à de antocianinas, numa proporção de aproximadamente 30 gramas de açúcar redutor por grama de pigmento.

Um fato importante a ser observado na Figura 4.14 é que a presença de grande quantidade de açúcar redutor nos sucos naturais e a adsorção dos mesmos pela sílica praticamente não alterou a adsorção das antocianinas. As isotermas para as antocianinas dos sucos naturais são muito parecidas, em comportamento e em valores, com as obtidas para os corantes comerciais, os quais se apresentam praticamente isentos de açúcar. Isso conduz à especulação de que os açúcares redutores e as antocianinas estariam sendo adsorvidos em diferentes tipos de sítios ativos da sílica amorfa.

A massa de açúcares redutores adsorvida pela sílica representa apenas 4 a 6% da massa presente na solução inicial, antes da adsorção. Essa característica é favorável à purificação parcial das antocianinas. Entretanto, a baixa percentagem de adsorção de açúcares pode ser devido à massa de adsorvente utilizada não ter sido suficiente para reter uma quantidade maior de açúcares, visto que estes estão presentes em alta concentração.

Tanto para o suco natural de uva quanto para o de repolho roxo, em média 71% do açúcar adsorvido é dessorvido. No entanto, devido à baixa adsorção, a concentração de açúcares presentes no produto representa aproximadamente 3,2% da inicial, para o suco natural de uva, e 4,7%, para o suco de repolho roxo. Sendo a concentração de açúcares inicial nos sucos naturais de uva e repolho roxo em torno de 20 a 30 gramas de açúcar por grama de pigmento, respectivamente, obtém-se um produto final com 3 a 4 g/g. É uma redução bastante significativa, que revela que a sílica é um adsorvente promissor para a purificação parcial de antocianinas.

4.4 ADSORÇÃO DAS ANTOCIANINAS PRESENTES NOS SUCOS NATURAIS DE UVA E REPOLHO ROXO EM LEITO FIXO

4.4.1 Acompanhamento da vazão do permeado ao longo dos experimentos em coluna

A evolução da vazão do permeado ao longo dos experimentos pode ser observada nas Figuras 4.18 e 4.19, sendo possível verificar que, tanto para a adsorção quanto para a dessorção, a vazão se mantém praticamente constante. As vazões médias utilizadas nos experimentos foram de 1,42 mL/min e 2,60 mL/min.

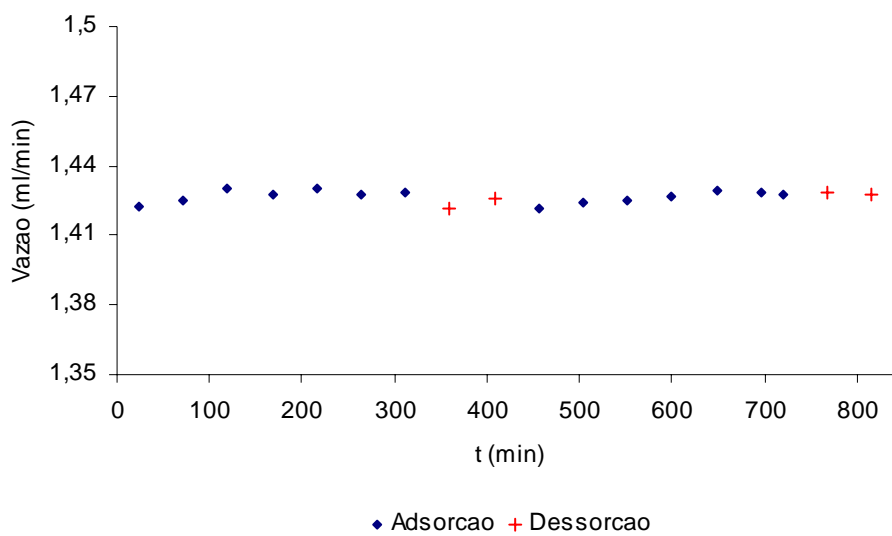


Figura 4.18: Evolução da vazão do permeado com o tempo durante o ensaio de adsorção e dessorção com suco natural de uva, $C_0(\text{corante}) = 0,5 \text{ mg/mL}$.

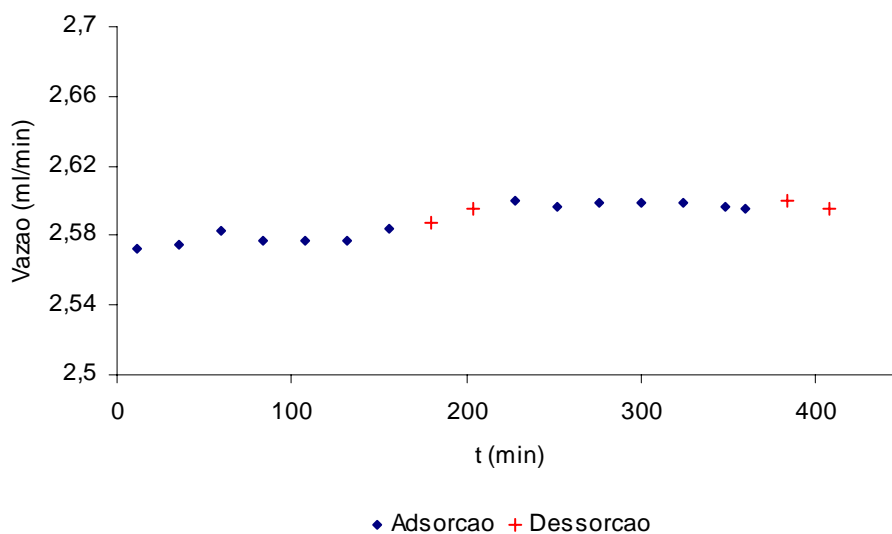


Figura 4.19: Evolução da vazão do permeado com o tempo durante o ensaio de adsorção e dessorção com suco natural de uva, $C_0(\text{corante}) = 1,5 \text{ mg/mL}$.

A pequena variação na vazão do permeado ao longo dos experimentos é um indicador de que o fluxo das soluções injetadas na coluna para adsorção e dessorção foi uniforme e homogêneo através do leito constituído de partículas de poliestireno recobertas com sílica. Problemas como baixa permeabilidade, compactação ou colmatção não foram constatados. As primeiras frações da eluição (dessorção) apresentaram sílica em suspensão, sendo necessária a centrifugação destas antes da leitura da absorbância.

4.4.2 Efeito da concentração inicial de corante presente nos sucos naturais de uva e repolho roxo e da vazão de injeção sobre o processo de adsorção e dessorção em dois ciclos

Nas Figuras 4.20 e 4.21 são apresentadas as curvas de ruptura e eluição obtidas para os sucos naturais de uva e repolho roxo, com concentrações iniciais iguais a 0,5 e 1,5 mg/mL e vazão média de 1,4 mL/min.

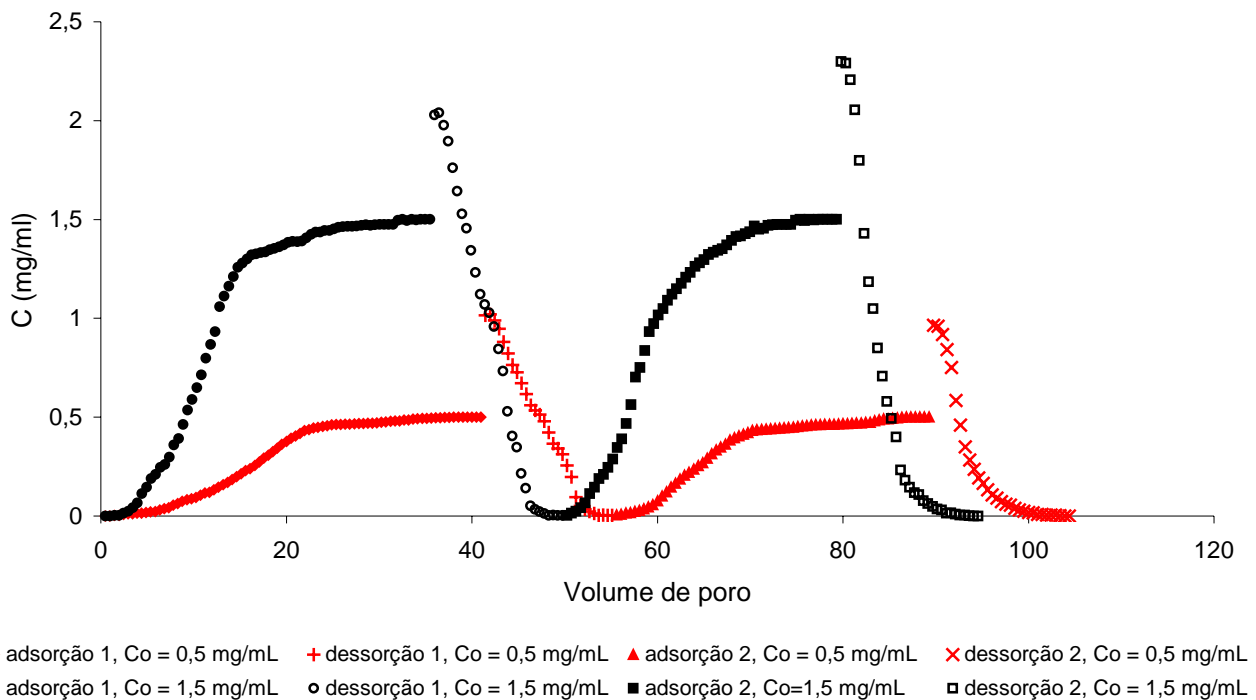
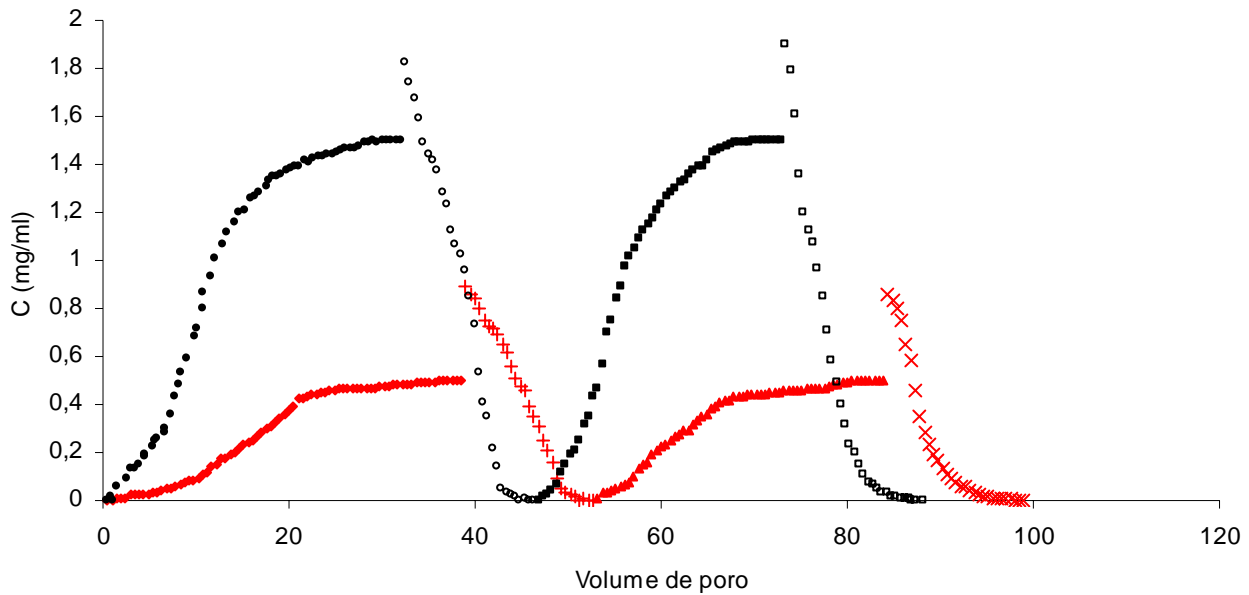


Figura 4.20: Curvas de ruptura e eluição para suco natural de uva com diferentes concentrações iniciais e vazão de 1,4 mL/min.



* adsorção 1, $C_0 = 0,5 \text{ mg/mL}$ + dessorção 1, $C_0 = 0,5 \text{ mg/mL}$ * adsorção 2, $C_0 = 0,5 \text{ mg/mL}$ x dessorção 2, $C_0 = 0,5 \text{ mg/mL}$
 * adsorção 1, $C_0 = 1,5 \text{ mg/mL}$ o dessorção 1, $C_0 = 1,5 \text{ mg/mL}$ ■ adsorção 2, $C_0 = 1,5 \text{ mg/mL}$ □ dessorção 2, $C_0 = 1,5 \text{ mg/mL}$

Figura 4.21: Curvas de ruptura e eluição para suco natural de repolho roxo com diferentes concentrações iniciais e vazão de 1,4 mL/min.

Na Tabela 4.6 são apresentadas as massas de corante adsorvido e dessorvido em cada ciclo, para a vazão de 1,4 mL/min, para os sucos naturais de uva e de repolho roxo.

Tabela 4.6: Massa de corante adsorvido e dessorvido em cada ciclo para diferentes concentrações iniciais, vazão de 1,4 mL/min

Suco natural de uva		Massa adsorvida de corante (mg)		Massa dessorvida de corante (mg)		Percentual de corante dessorvido (%)	
$C_{0(\text{corante})}$ (mg/mL)	Massa total de corante (mg)*	1º ciclo	2º ciclo	1º ciclo	2º ciclo	1º ciclo	2º ciclo
0,5	397,60	94,05	69,88	75,17	51,25	79,93	73,34
1,5	1050,00	195,97	158,79	150,22	113,94	76,65	71,76
Suco natural de repolho roxo		Massa adsorvida de corante (mg)		Massa dessorvida de corante (mg)		Percentual de corante dessorvido (%)	
$C_{0(\text{corante})}$ (mg/mL)	Massa total de corante (mg)*	1º ciclo	2º ciclo	1º ciclo	2º ciclo	1º ciclo	2º ciclo
0,5	327,15	91,17	63,51	72,16	49,42	79,14	77,81
1,5	888,3	189,66	151,11	139,21	105,03	73,40	69,51

*Massa total de corante que escoou pela coluna durante todo o ensaio, a qual depende do tempo de duração de cada ensaio.

Nas Figuras 4.22 e 4.23 são mostradas as curvas de ruptura e eluição para os sucos naturais de uva e repolho roxo, obtidas para concentrações iniciais de corante iguais a 0,5 e 1,5mg/mL, com vazão média de 2,6 mL/min.

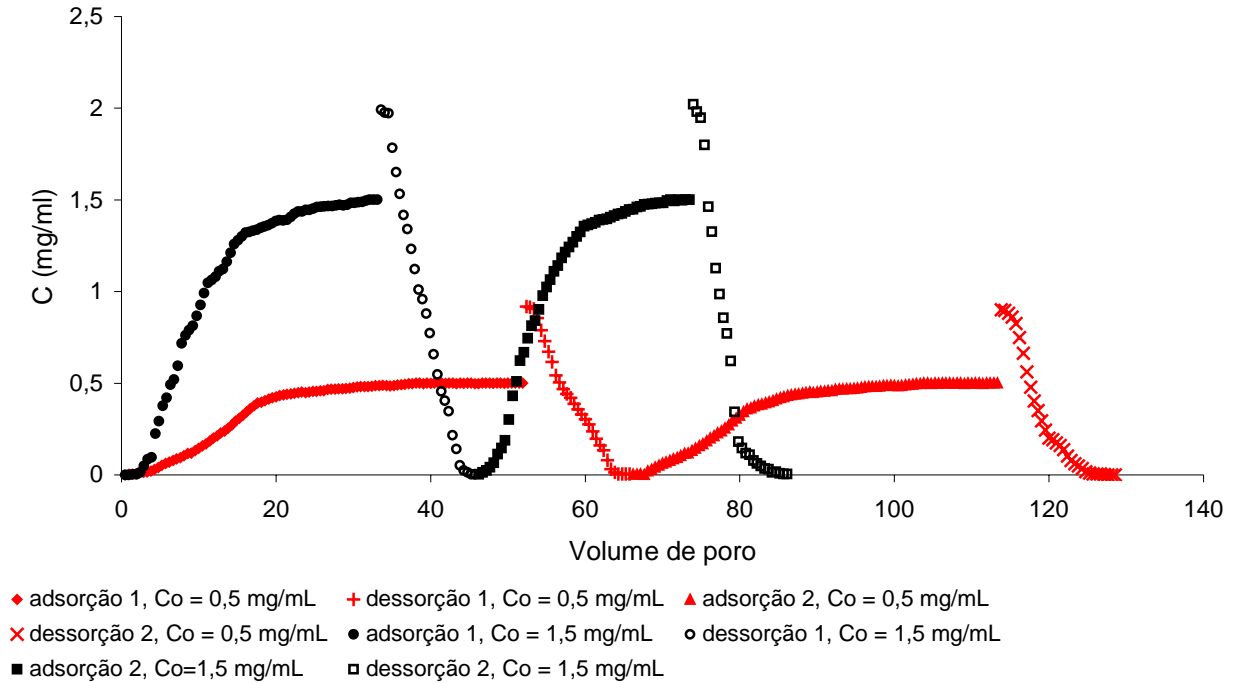


Figura 4.22: Curvas de ruptura e eluição para suco natural de uva com diferentes concentrações iniciais e vazão de 2.6 mL/min.

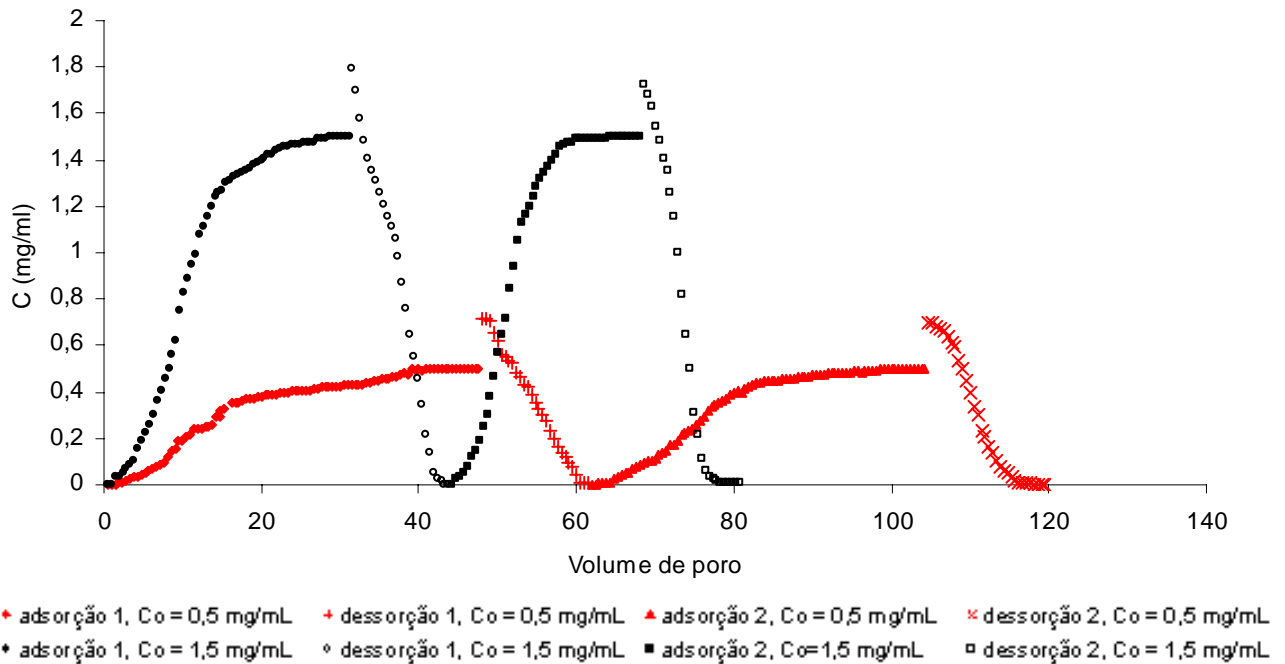


Figura 4.23: Curvas de ruptura e eluição para suco natural de repolho roxo com diferentes concentrações iniciais e vazão de 2,6 mL/min.

Na Tabela 4.7 são apresentadas as massas de corante adsorvido e dessorvido em cada ciclo, para a vazão de 2,6 mL/min, para os sucos naturais de uva e de repolho roxo.

Tabela 4.7: Massa de corante adsorvido e dessorvido em cada ciclo para diferentes concentrações iniciais, vazão de 2,6 mL/min

Suco natural de uva		Massa adsorvida de corante (mg)		Massa dessorvida de corante (mg)		Percentual de corante dessorvido (%)	
$C_{O(\text{corante})}$ (mg/mL)	Massa total de corante (mg)*	1º ciclo	2º ciclo	1º ciclo	2º ciclo	1º ciclo	2º ciclo
0,5	452,40	75,55	59,53	58,59	41,06	77,55	68,97
1,5	912,6	170,67	138,72	128,24	91,74	75,14	66,13
Suco natural de repolho roxo		Massa adsorvida de corante (mg)		Massa dessorvida de corante (mg)		Percentual de corante dessorvido (%)	
$C_{O(\text{corante})}$ (mg/mL)	Massa total de corante (mg)*	1º ciclo	2º ciclo	1º ciclo	2º ciclo	1º ciclo	2º ciclo
0,5	420,90	68,97	50,50	55,26	39,63	80,12	78,48
1,5	889,20	162,16	126,95	119,93	95,21	73,96	75,00

*Massa total de corante que escoou pela coluna durante todo o ensaio, a qual depende do tempo de duração de cada ensaio.

Tanto para o suco natural de uva como para o de repolho roxo, nas duas vazões utilizadas, podemos observar que há uma considerável queda nas massas adsorvida e dessorvida de corante durante o segundo ciclo, quando comparado ao primeiro. A menor adsorção de corante no segundo ciclo pode ser devido à sílica não dessorver totalmente o corante adsorvido no primeiro ciclo, de maneira que, para o segundo ciclo, menos sítios estão disponíveis para a adsorção do corante. A queda na dessorção pode ser explicada pelo longo tempo de processo, o que pode ocasionar a fixação irreversível de corante na sílica amorfa, como ocorrido no estudo realizado por LOPES (2002), durante a adsorção de antocianinas do repolho roxo em argilas.

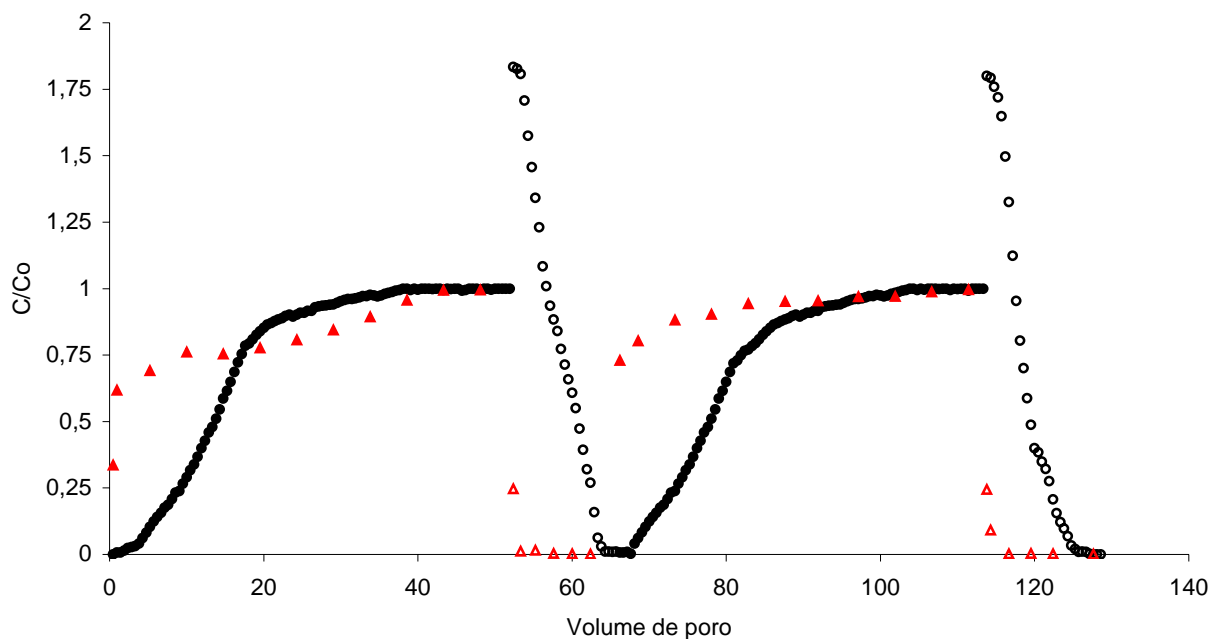
Comparando os valores apresentados nas Tabelas 4.3 e 4.4, podemos também verificar que o aumento da vazão de 1,4 para 2,6 mL/min ocasionou um menor rendimento quanto à restituição dos corantes, provavelmente pela diminuição do tempo de contato entre as fases.

Observa-se também que o tempo necessário para a saturação da coluna pelo corante, expresso em volumes de poro, é diretamente influenciado pela concentração. Para a maior concentração utilizada (1,5 mg/mL), o tempo necessário para a saturação

da coluna foi menor e, conseqüentemente, o volume de solução de corante injetado na coluna foi reduzido.

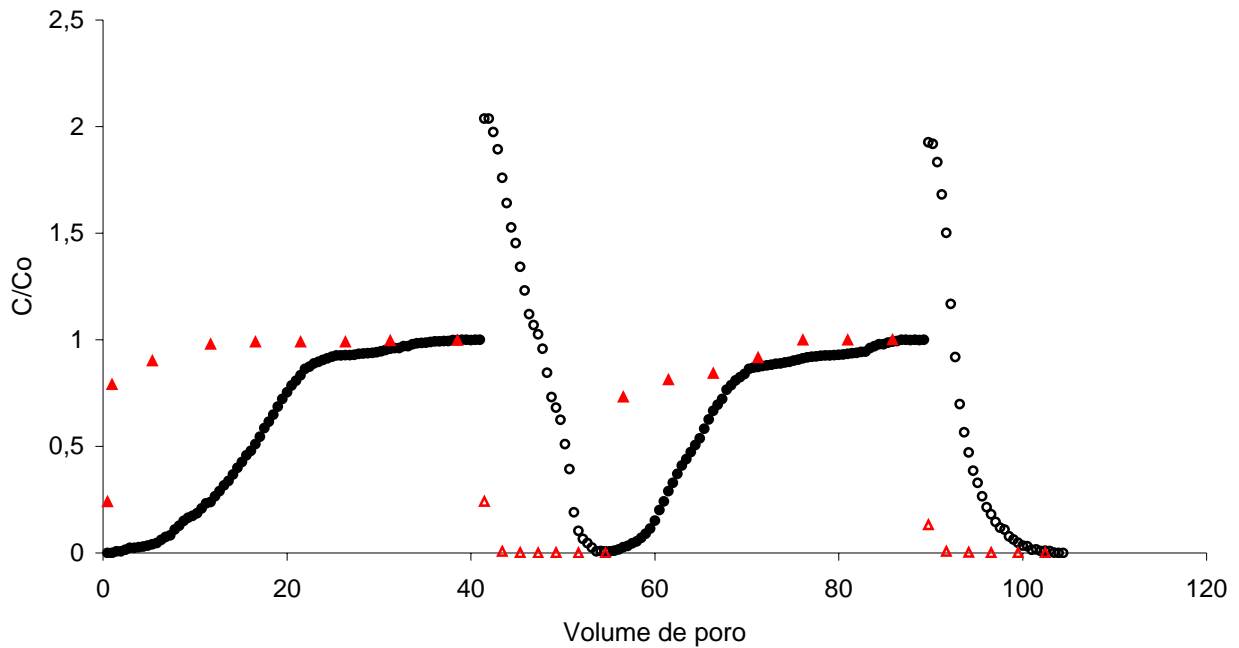
4.4.3 Adsorção e dessorção em dois ciclos dos açúcares redutores presentes nos sucos naturais de uva e repolho roxo

Nas Figuras 4.24 a 4.27 são apresentadas as curvas de ruptura e eluição em dois ciclos para as antocianinas e para os açúcares presentes no suco natural de uva e de repolho roxo, para diferentes concentrações iniciais e vazão de 1,4 mL/min.



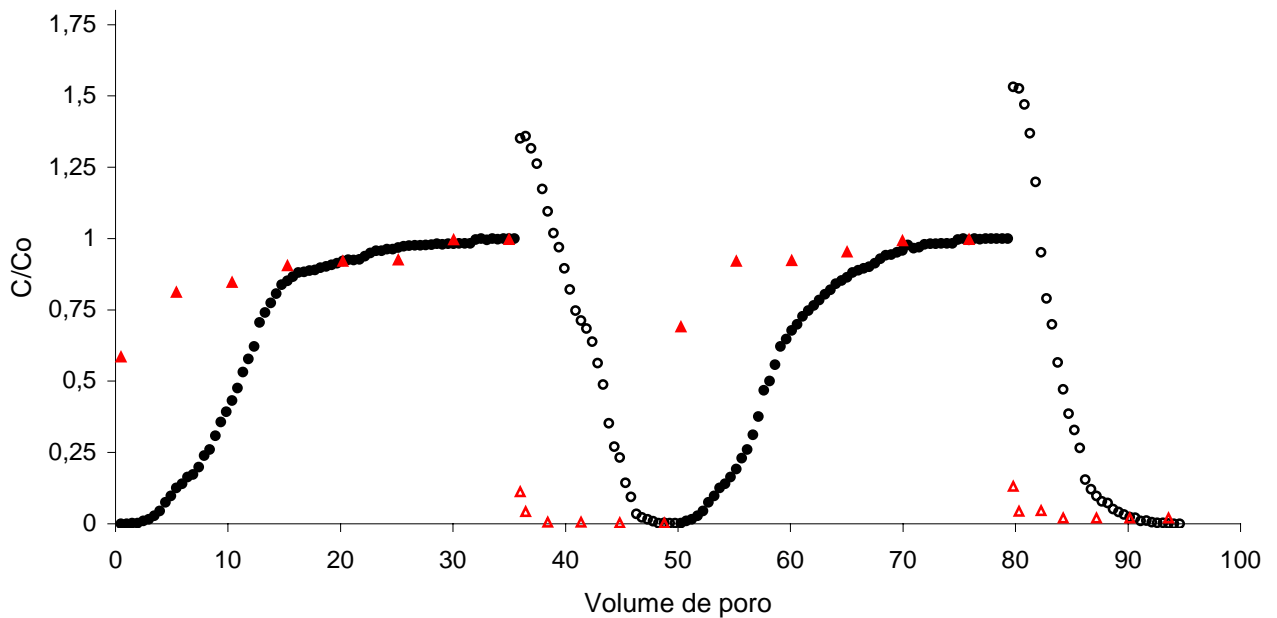
● adsorção: antocianinas de uva ○ dessorção: antocianinas de uva ▲ adsorção: açúcar ▲ dessorção: açúcar

Figura 4.24: Curvas de ruptura e eluição para as antocianinas e para os açúcares presentes no suco natural de uva; $C_0(\text{açúcar}) = 15,75 \text{ mg/mL}$, $C_0(\text{corante}) = 0,5 \text{ mg/mL}$, vazão = 1,4 mL/min.



● adsorção: antocianinas de uva ○ dessorção: antocianinas de uva ▲ adsorção: açúcar ▲ dessorção: açúcar

Figura 4.25: Curvas de ruptura e eluição para as antocianinas e para os açúcares presentes no suco natural de uva; $Co(\text{açúcar}) = 45,55 \text{ mg/mL}$, $Co(\text{corante}) = 1,5 \text{ mg/mL}$, vazão = 1,4 mL/min.



● adsorção: antocianinas de repolho roxo ○ dessorção: antocianinas de repolho roxo
▲ adsorção: açúcar ▲ dessorção: açúcar

Figura 4.26: Curvas de ruptura e eluição para as antocianinas e para os açúcares presentes no suco natural de repolho roxo; $Co(\text{açúcar}) = 10,61 \text{ mg/mL}$, $Co(\text{corante}) = 0,5 \text{ mg/mL}$, vazão = 1,4 mL/min.

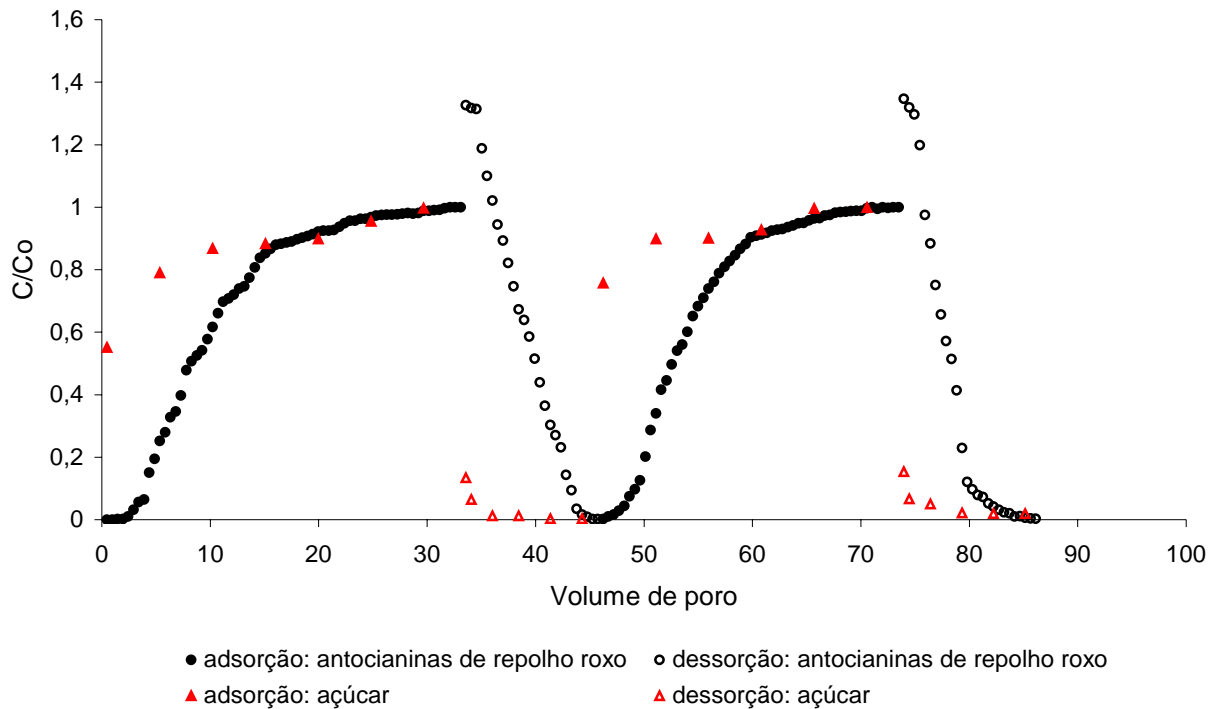


Figura 4.27: Curvas de ruptura e eluição para as antocianinas e para os açúcares presentes no suco natural de repolho roxo; $C_0(\text{açúcar}) = 30,97 \text{ mg/mL}$, $C_0(\text{corante}) = 1,5 \text{ mg/mL}$, vazão = $1,4 \text{ mL/min}$.

Na Tabela 4.8 são apresentadas as massas adsorvida e dessorvida de açúcares redutores para cada ensaio.

Tabela 4.8: Massas adsorvidas e dessorvidas de açúcares redutores presentes nos sucos naturais de uva e de repolho roxo, para cada ensaio.

Suco natural de uva Vazão = $1,4 \text{ mL/min}$		Massa adsorvida de açúcar (mg)		Massa dessorvida de açúcar (mg)		Percentual de açúcar dessorvido (%)	
$C_0(\text{açúcar})$ (mg/mL)	Massa total de açúcar (mg)*	1º ciclo	2º ciclo	1º ciclo	2º ciclo	1º ciclo	2º ciclo
15,75	12524,4	224,34	43,04	15,19	2,33	6,77	5,41
45,55	31885,0	232,46	48,81	17,64	3,01	7,58	6,17
Suco natural de repolho roxo Vazão = $1,4 \text{ mL/min}$		Massa adsorvida de açúcar (mg)		Massa dessorvida de açúcar (mg)		Percentual de açúcar dessorvido (%)	
$C_0(\text{açúcar})$ (mg/mL)	Massa total de açúcar (mg)*	1º ciclo	2º ciclo	1º ciclo	2º ciclo	1º ciclo	2º ciclo
10,61	6942,1	198,47	40,16	10,93	2,17	5,51	5,40
30,97	18340,0	216,54	49,11	11,44	2,52	5,28	5,13

*Massa total de açúcar que escoou pela coluna durante todo o ensaio, a qual depende do tempo de duração de cada ensaio.

Pelos dados da Tabela 4.8, podemos observar que a quantidade de açúcares redutores adsorvidos diminuiu de maneira pronunciada no segundo ciclo. Como já discutido anteriormente para o corante, a adsorção de uma menor quantidade de açúcares no segundo ciclo pode ser explicada pela baixa dessorção dos açúcares adsorvidos no primeiro ciclo, havendo assim menos sítios disponíveis para a adsorção no segundo ciclo.

Apenas uma pequena parte dos açúcares redutores adsorvidos pela sílica é dessorvida, tanto no primeiro quanto no segundo ciclo. É possível que o longo tempo de contato entre as fases tenha provocado a fixação irreversível dos açúcares na sílica, visto que no processo em batelada, onde o tempo de contato foi menor e o grau de agitação foi maior, grande parte dos açúcares adsorvidos foi dessorvida.

Observa-se ainda que, ao triplicar a concentração inicial de açúcar redutor, a massa de açúcares adsorvida sofreu apenas um pequeno aumento. Como a concentração de açúcares nos sucos naturais de uva e repolho roxo é alta, a saturação da sílica pelos açúcares é rápida, mesmo para a menor concentração utilizada. Não houve diferença pronunciada entre os sucos naturais de uva e de repolho roxo, quanto à sorção dos açúcares redutores presentes nos mesmos.

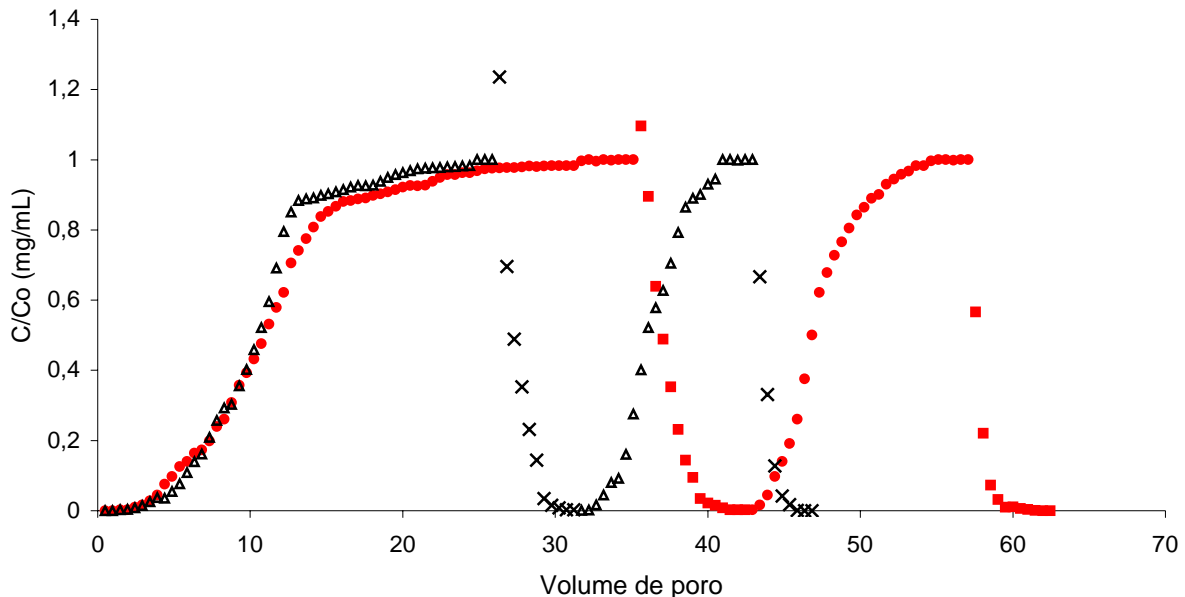
Comparando os resultados apresentados nas Tabelas 4.6 e 4.8, ambos para a vazão de 1,4 mL/min, verifica-se que a utilização de dois ciclos consecutivos de sorção sem a substituição do recheio da coluna é favorável à purificação dos pigmentos, pois no segundo ciclo de sorção é adsorvida e dessorvida uma massa significativa de corante, enquanto que a massa de açúcares redutores dessorvida é muito pequena, contribuindo para a diminuição da proporção entre açúcares e corante nas soluções provenientes da dessorção.

Quanto à purificação dos corantes naturais, foram obtidos resultados satisfatórios, sendo verificada uma grande redução na proporção entre açúcar e corante ao comparar-se os sucos naturais com as soluções provenientes das eluições. Para o suco natural de uva, a proporção inicial de aproximadamente 30 gramas de açúcar por grama de antocianinas foi reduzida para uma proporção entre 0,21 e 0,23 gramas de açúcar por grama de antocianinas. Para o suco natural de repolho roxo, houve uma redução de 20 gramas de açúcar por grama de antocianinas para 0,15 a 0,17 g/g. O processo de purificação em leito fixo foi mais eficaz que o processo em batelada, onde a proporção final obtida nas soluções de dessorção foi de 3 a 4 gramas de açúcares redutores por grama de pigmento.

4.4.4 Adsorção e dessorção de glicose em dois ciclos

Nos ensaios em batelada surgiram evidências de que o corante e o açúcar seriam adsorvidos em diferentes tipos de sítios ativos na sílica amorfa, visto que a presença ou ausência de açúcares nas soluções de corante não ocasionou grande alteração na quantidade de corante adsorvido pela sílica (seção 4.3.3).

Para averiguar o poder adsortivo da sílica em relação aos açúcares redutores, sem que houvesse a presença de corante, foram construídas curvas de ruptura e eluição para soluções de glicose, as quais são apresentadas na Figura 4.28. Foram utilizadas as concentrações iniciais de 0,5 e 1,5 mg/mL de glicose e vazão de 1,4 mg/mL. A solução de dessorção foi a mesma utilizada para os ensaios com suco natural.



● adsorção, $C_o = 0,5$ mg/mL ■ dessorção, $C_o = 0,5$ mg/mL ▲ adsorção, $C_o = 1,5$ mg/mL × dessorção, $C_o = 1,5$ mg/mL

Figura 4.28: Curvas de ruptura e eluição para os açúcares redutores presentes em soluções de glicose, vazão = 1,4 mL/min.

Na Tabela 4.9 são apresentadas as massas adsorvida e dessorvida de açúcares redutores para cada ensaio.

Tabela 4.9: Massas adsorvidas e dessorvidas de açúcares redutores presentes em soluções de glicose.

Soluções de glicose Vazão = 1,4 mL/min		Massa adsorvida de açúcar (mg)		Massa dessorvida de açúcar (mg)		Percentual de açúcar dessorvido (%)	
$C_{O(\text{glicose})}$ (mg/mL)	Massa total de glicose (mg)*	1º ciclo	2º ciclo	1º ciclo	2º ciclo	1º ciclo	2º ciclo
0,5	315,70	236,91	59,01	21,19	4,62	8,94	7,82
1,5	654,36	247,51	60,73	26,64	6,01	10,67	9,89

*Massa total de glicose que escoou pela coluna durante todo o ensaio, a qual depende do tempo de duração de cada ensaio.

Comparando os resultados da Tabela 4.9 com os da Tabela 4.8, observamos que os valores das massas adsorvidas e dessorvidas de açúcares redutores das soluções de glicose são muito próximos dos obtidos para o suco natural de uva e, embora maiores, próximos também dos obtidos para o suco natural de repolho roxo. Da mesma maneira que para os ensaios em batelada, também em coluna verificamos que a sorção de açúcares redutores sobre sílica amorfa parece independer da sorção de corante, reafirmando a hipótese de que as moléculas de corante e de açúcar são adsorvidas em diferentes tipos de sítios ativos na sílica amorfa.

5 CONCLUSÕES

Neste capítulo são apresentadas as conclusões referentes aos resultados dos ensaios experimentais em batelada e em leito fixo de sorção de corantes naturais e açúcares redutores utilizando a sílica amorfa como adsorvente.

5.1 ENSAIOS EM BATELADA

- A diminuição do pH mostrou-se favorável à adsorção de betalaínas e antocianinas em sílica amorfa, provavelmente devido ao aumento do nível de ionização do meio, o qual pode favorecer a adsorção.
- As curvas da cinética de adsorção dos corantes comerciais e sucos naturais de uva e de repolho roxo apresentam comportamento bastante similar, tanto quanto ao rendimento como ao rápido alcance do equilíbrio. Para o corante comercial e o suco natural de beterraba o equilíbrio também é rapidamente estabelecido, mas os rendimentos são muito inferiores aos atingidos para as antocianinas.
- Com o aumento da concentração inicial de 1,5 para 3,0 mg/mL, as massas de corante adsorvidas aumentaram significativamente, o que pode ser explicado pelo fato de que o aumento da concentração inicial de corante aumenta a possibilidade de choque entre as moléculas de corante e os sítios do adsorvente.
- Nas simulações envolvendo o ajuste do modelo de transferência de massa no filme e no poro aos dados experimentais, observou-se que a resistência convectiva externa à transferência de massa exerce influência muito mais significativa do que a resistência interna de natureza difusiva. Os pequenos valores de Biot obtidos, para todos os corantes testados, indicam que a resistência à difusão interna nos ensaios foi muito pequena.
- A determinação de isotermas utilizando massa variável de adsorvente resultou em parâmetros que não estavam de acordo com o comportamento observado na determinação das cinéticas de adsorção, possivelmente devido à alteração da força iônica do sistema. Os parâmetros obtidos pelas isotermas construídas utilizando massa fixa de adsorvente indicaram adsorção favorável, ou seja, a tendência das moléculas de corante em migrar da fase líquida para a fase sólida.
- Os valores de entalpias de adsorção determinados ($-10,55 \text{ kcal.mol}^{-1}$ para antocianinas da uva; $-4,29 \text{ kcal.mol}^{-1}$ para antocianinas do repolho roxo e $-8,60 \text{ kcal.mol}^{-1}$ para betalaínas) correspondem a adsorções físicas e exotérmicas.

- A presença de grande quantidade de açúcares redutores nos sucos naturais e a adsorção dos mesmos pela sílica praticamente não alterou a quantidade de antocianinas adsorvida pela sílica, quando comparada à quantidade adsorvida utilizando corantes comerciais (praticamente isentos de açúcar), conduzindo à especulação de que os açúcares redutores e as antocianinas estariam sendo adsorvidos em diferentes tipos de sítios ativos da sílica amorfa.
- Sendo a proporção inicial de açúcares e pigmentos nos sucos naturais de uva e repolho roxo em torno de 20 e 30 gramas de açúcar por grama de pigmento, respectivamente, obtiveram-se nos ensaios realizados de sorção em sílica amorfa produtos finais com 3 e 4 gramas de açúcar por grama de pigmento, respectivamente, revelando que a sílica é um adsorvente promissor para a purificação parcial de antocianinas.

5.2 ENSAIOS EM LEITO FIXO

- A preparação de partículas de poliestireno recobertas com sílica amorfa mostrou-se uma estratégia eficiente para viabilizar a utilização da sílica amorfa em coluna, visto que problemas como a colmatação ou entupimento do leito não foram constatados.
- O aumento da vazão de alimentação de solução nas colunas de 1,4 para 2,6 mL/min ocasionou um menor rendimento quanto à restituição dos corantes durante a etapa de eluição, provavelmente devido à redução do tempo de contato entre as fases.
- Não houve diferença pronunciada entre os resultados obtidos para os sucos naturais de uva e de repolho roxo, quanto à sorção dos pigmentos e açúcares redutores presentes nos mesmos.
- O aumento da concentração dos sucos naturais injetados reduziu o tempo de saturação do leito e aumentou as massas de corante restituídas na etapa de eluição, sendo que a massa de açúcares redutores restituída manteve-se praticamente inalterada.
- A pequena massa de açúcares redutores dessorvidos pela sílica amorfa pode ter sido provocada pelo longo tempo de contato entre as fases no processo em leito fixo, ocasionando a fixação irreversível dos açúcares na sílica, visto que no processo em batelada, onde o tempo de contato foi menor e o grau de agitação maior, grande parte dos açúcares redutores adsorvidos foi dessorvida.
- A utilização de dois ciclos consecutivos de sorção sem a substituição do recheio da coluna é favorável à purificação dos pigmentos, pois no segundo ciclo de sorção é adsorvida e dessorvida uma massa significativa de corante, enquanto que a massa de

açúcares redutores desorvida é muito pequena, resultando na redução da proporção entre açúcares e corante nas soluções provenientes da desorção na etapa de eluição.

- Pelo processo de sorção em sílica amorfa em dois ciclos, a proporção inicial de aproximadamente 30 gramas de açúcar por grama de antocianinas do suco natural de uva foi reduzida para uma proporção entre 0,21 e 0,23 gramas de açúcar por grama de antocianinas. Para o suco natural de repolho roxo, houve uma redução de 20 gramas de açúcar por grama de antocianinas para 0,15 a 0,17 g/g. O processo de purificação em leito fixo foi mais eficaz que o processo em batelada, onde a proporção final obtida nas soluções de desorção foi de 3 e 4 gramas de açúcares redutores por grama de pigmento.
- Da mesma maneira que para os ensaios em batelada, também em coluna verificou-se que a sorção de açúcares redutores sobre sílica amorfa parece independer da sorção de corante, uma vez mais apoiando a hipótese de que as moléculas de corante e de açúcar são adsorvidas em diferentes tipos de sítios ativos na sílica amorfa.

De maneira geral, obtiveram-se resultados satisfatórios quanto à purificação dos corantes naturais em leito fixo, que além de apresentar vantagens operacionais em relação ao processo em batelada, resultou em uma grande redução na proporção entre açúcar e corante ao compararem-se os sucos naturais com as soluções obtidas das etapas de eluição das colunas, fato de alta relevância para o aumento da pureza e estabilidade dos pigmentos em solução, propiciando a incorporação dos mesmos em produtos alimentícios e farmacêuticos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALTAMIRANO, R. C.; DRDÁK, M.; SIMON, P.; RAJNIAKOVA, A.; KAROVICOVÁ, J.; PRECLÍK, L. Thermal degradation of betanine in various water alcohol model systems. **Food Chem.**, vol 46, p 73-75, 1993.
- ATTOE, E. L.; VON ELBE, J. H. Photochemical degradation of betanine and selected anthocyanins. **J. Food Sci.**, vol 46, p 1934-1937, 1981.
- AURSTAD, K.; DAHLE, H. K. The effect of heat treatment UV and gamma radiation on some beet root pigments, *Z. Lebensm. Unters-Forsch.*, vol 151, p 171-174, 1973.
- BAILONI, M. A.; BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. Preparação e estabilidade do extrato antociânico das folhas da *Acalypha hispida*. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, n. 1, vol.18, p17-18, 1998.
- BARBA JUNIOR, D. J.; WEINGAERTNER, W. L. **Desenvolvimento de tecnologia de fabricação de limas Hedstroem**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 120 f, 1997.
- BILYK, A.; KOLODIJ, M. A.; SAPERS, G. M. Stabilization of red beet pigments with isoascorbic acid, **J. Food Sci.**, vol 46, p 1616-1617, 1981.
- BOBBIO, F.O.; BOBBIO, P. **Introdução à química de alimentos**, 2 ed., Campinas: Varela, p 191-223, 1992.
- BÖHM, H.; RINK, E. Betalains. In: **Cell culture and somatic cell genetics of plants**. Academic Press, New York, p 449-463, 1988.
- BRIDLE, P.; TIMBERLAKE, C.F. Anthocyanins as natural food colours – selected aspects. **Food Chem.**, vol 58, p 103-109, 1997.
- BROUILLARD, R.; DUBOIS, J. E. Mechanism of the structural transformations of anthocyanins in acidic media. **J. Am. Chem. Soc.**, vol 99, p 1359, 1977.

- CACACE, J.E.; MAZZA, G. Mass transfer process during extraction of phenolic compounds from milled berries. **J. Food Eng.**, vol 59, p 379-389, 2003.
- CARAMEZ, R.R.B. **Caracterização físico-química e estudo da estabilidade das antocianinas do cálice de Hibiscus sabdariffa L.** Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 101 f, 1999.
- 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, p 25, 1984.
- CEMEROGLU, B.; VELIOGLU, S. ISIK, S. Degradation kinetics of anthocyanins in sour cherry juice and concentrate. **J. Food Sci.**, vol 59, p 1216-1217, 1994.
- COULSON, J.M.; RICHARDSON, J.F. **Tecnologia química**, tradução de C. Ramalho Carlos, 3 ed., vol 3, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, p 573-601, 1982.
- COUTINHO, M.R. **Obtenção de antocianinas em pó provenientes do repolho roxo (*Brassica oleracea*).** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 80 f, 2002.
- CREMASCO, M. A. **Fundamentos de transferência de massa**, 2. ed. rev., Campinas: Ed. da UNICAMP, 729 p, 2002.
- DELGADO-VARGAS, F.; JIMÉNEZ A. R., PAREDES-LÓPEZ, O. Natural Pigments: Carotenoids, Anthocyanins, and Betalains - Characteristics, Biosynthesis, Processing, and Stability. **Food Sci. Nutr.**, vol 40, p 173-289, 2000.
- DIMITRIC-MARKOVIC, J.M.; MIOC, U.B.; BARANAC, J.M.; NEDIC, Z.P.A. Study of the IR spectra of the copigments of malvin chloride with organic acids. **J. Serbian Chem. Soc.**, vol 66, p 451-462, 2001.
- DOGAN, M.; ALKAN, M. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. **Chemosphere**, vol 50, ed 4, p 517-528, 2003.

- DOGAN, M.; ALKAN, M. Removal of methyl violet from aqueous solution by perlite. **J. Coll. Interf. Sci.**, vol 267, ed 1, p 32-41, 2003.
- DRDÁK, M.; VALLOVÁ, M. Kinetics of the thermal degradation of betanine. **Die Nahrung**, vol 34, p 307-310, 1990.
- FALCÃO, L.D.; GAUCHE, C.; BARROS, D.M.; LUIZ, M.T.B. **Efeito da adição de diferentes proporções de ácido gálico sobre a estabilidade de antocianinas de uvas *Cabernet Sauvignon (vitis vinifera L.)***. In: 2º Simpósio em Ciência de Alimentos, Florianópolis-SC, 2003.
- FRANCIS, J. Carotenoids as colorants. **The World of Ingredients**, p 34-38, 1995.
- FRITZ W.; SCHLÜNDER, E. U. Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon-I: Adsorption equilibria. **Chem. Eng. Sci.**, vol 36, ed 4, p 731-741, 1981.
- FUKUMOTO, L.R.; MAZZA, G. Assessing antioxidant and prooxidant activity of phenolic compounds. **J. Agric. Food Chem.**, vol 48, p 3597-3604, 2000.
- FURUSAWA, T.; SUZUKI, M.; SMITH, J. M. Rate parameters in heterogeneous catalysis by pulse techniques. **Catal. Rev. Sci. Eng.**, vol 13, 43-76, 1976.
- GONÇALVES, O.H., 2005. Comunicação pessoal. E-mail: odinei@enq.ufsc.br
- HALL, K.R.; et al. Pore and solid diffusion kinetics in fixed bed adsorption under constant pattern conditions. **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, vol 5, p 212-219, 1996.
- HAN, D.; KIM, S. J.; KIM, D. M. Repeated regeneration of degraded red beet juice pigments in the presence of antioxidants. **J. Food Sci.**, vol 63, p 69-72, 1998.
- HUANG, A. S.; VON ELBE, J. H. Effect of pH on the degradation and regeneration betanine. **J. Food Sci.**, vol 52, p 1689-1693, 1987.
- KIRCA, A.; CEMEROGLU, B. Degradation kinetics of anthocyanins in blood orange juice and concentrate. **Food Chem.**, vol 81, p 583-587, 2003.

- KUSKOSKY, E.M. **Extração, identificação e estabilidade dos pigmentos dos frutos de baguaçu (*Eugenia umberliliflora*, Berg)**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 113 f, 2000.
- LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**, tradução de Pedro Maurício Buchler, São Paulo: Edgard Blücher, vol 2, p 295-304, 1974.
- LOPES, T.J. **Adsorção de antocianinas do repolho roxo em argilas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 121 f, 2002.
- LOPES, T.J., 2005. Comunicação pessoal. E-mail: lopes@enq.ufsc.br
- MABRY, T. J.; DREIDING, A. S. The betalaines. In: Mabry, R., Alston, E., and Runeckles, V. C., Eds. **Recent Advances in Phytochemistry**, Vol.1., Appleton Century Crofts, New York, p 145-160, 1968.
- MANTELL, C.; RODRÍGUEZ, E.; DE LA OSSA, E.M. Semi-batch extraction of anthocyanins from red grape pomace in packed beds: experimental results and process modeling. **Chem. Eng. Sci.**, vol 57, p 3831-3838, 2002.
- MARQUES, P.T.; FETT, R. **Influência de copigmentos no extrato antociânico do jambolão (*Eugenia jambolana* Lamark)**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 73 f, 2001.
- MAZZA, G.; BROUILLARD, R. Recent Developments in the Stabilization of Anthocyanins in Food Products. **Food Chem.**, vol 25, p 207-225, 1987.
- MAZZA, G.; MINIATTI, E. **Anthocyanins en fruits, vegetables and grains**. CRC Press, Boca Ranton, 1993.
- MCKAY, G.; OTTERBURN, M.S.; SWEENEY, A.G. Surface mass transfer processes during colour removal from effluent using silica. **Water Research**, vol 15, p 327-331, 1981.

- MCKAY, G. The adsorption of dyestuffs from aqueous solution using activated carbon: analytical solution for batch adsorption based on external mass transfer and pore diffusion. **The Chem. Eng. J.**, vol 27, p 187-196, 1983.
- MELO, M.J.; MONCADA, M.C.; PINA, F. On the red color of raspberry (*Rubus idaeus*). **Tetrahedron Letters**, vol 41, p 1987-1991, 2000.
- MEZAROBA, M.E.P.C. **Extração de antocianina de casca de uva Isabel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 91f, 2001.
- MILLER, G.L. **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. **Braz. J. Chem. Eng.**, vol. 15, n.1, p. 21-28, 1998.
- MORITTA, T.; VIEGAS, R.M. **Manual de Soluções e Reagentes e Solventes**. 2 ed., Editora Edgar Blücher, 1995, p 274-275.
- NAGATANI, T.; SAITO, S.; SATO, S.; YAMADA, M. **Scanning Microscopy** 1, p 901-909, 1987.
- NAMASIVAYAM C., KAVITHA D. Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. **Dyes and Pigments**, vol 54, ed 1, p 47-58, 2002.
- NAMASIVAYAM, C.; MINIASAMY, N.; GAYATRI, K.; RANI, M.; RANGANATHAN, K. Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel. **Biores. Biotech.**, vol 57, p 37-43, 1996.
- OSAWA, Y. Copigmentation of anthocyanins. **Anthocyanins as food colorant**. New York: academic press, p 41-65, 1982.
- PASCH, J. H.; VON ELBE, J. H. Betanine stability in buffered solutions containing organic acids, metal cations, antioxidants, or sequestrants. **J. Food Sci.**, vol 44, p 72-74, 1979.

- PASMIÑO-DURAN, A.E.; GIUSTI, M.M.; RONALD, E.W.; GLÓRIA, M.B.A., Anthocyanins from banana bracts (*Musa X paradisiaca*) as potential food colorant. **Food Chem.**, vol 73, p 327-332, 2001.
- PERUCH, M.G.B. **Adsorção de corantes têxteis em solução aquosa sobre carvão ativado e alumina ativada**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 91f, 2001.
- PIATELLI, M.; IMPERATO, F. Betacyanins of the family cactaceae. **Phytochemistry**, vol 8, p 1503–1507, 1969.
- PIATELLI, M.; MINALE, L. Pigments Centrospermae. I. Betacyanins from *Phyllocactus hybridus* Hort. and *Opuntia ficus indica*, **Phytochemistry**, vol 3, p 307-311, 1964.
- QUADRI, M.B., 2005. Comunicação pessoal. E-mail: m-quadri@eng.ufsc.br
- SAGUY, I.; KOPELMAN, I. J.; MIZRAHI, S. Computeraided determination of beet pigments, **J. Food Sci.**, 1978; 43: 124–127.
- SANTOS, P.S. **Ciência e tecnologia de argilas**. São Paulo: Edgar Blücher, 2 ed, vol 1, p 38-40, 1989.
- SATTERFIELD, C.N. Adsorption. In: **Heterogeneous catalysis in practice**. Massachusetts Institute Tec, McGraw-Hill, Inc, cap 2, p 25-41, 1980.
- SCHWARZ, M.; HILLEBRAND, S.; HABBEN, S.; DEGENHARDT, A.; WINTERHALTER, P. Application of high-speed countercurrent chromatography to the large-scale isolation of anthocyanins. **Biochem. Eng. J.**, vol 14, p 179-189, 2003.
- SHARMA, Y.C. Cr(VI) removal from industrial effluents by adsorption on an indigenous low-cost material. **Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.**, vol 215, p 155-162, 2003.
- SIMON, P.; DRDÁK, M.; ALTAMIRANO, R. Influence of water activity on the stability of betanin in various water/alcohol model systems. **Food Chem.**, vol 46, p 155-158, 1993.

- SINGER, J. W.; VON ELBE, J. H. Degradation rates of vulgaxanthine-I. **J. Food Sci.**, vol 45, p 489-491, 1980.
- SONDHEIMER, E.; KERTESZ Z.I. Anthocyanin pigments: colorimetric determination in strawberries and strawberry products. **Anal. Chem.**, vol . 20, n. 3, p 245-248, 1948.
- STRACK, D.; STEGLICH, W.; WRAY, V. Betalains. In: **Methods in Plant Biochemistry**. Academic Press, Orlando, vol 8, p 421-450, 1993.
- STRINGHETA, P.C. **Identificação da estrutura e estudo da estabilidade das antocianinas extraídas da inflorescência do capim gordura (Melinis minutiflora, Pal. De Beauv.)**, Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – UNICAMP, Campinas-SP, 138 f, 1991.
- TAKEDA, T.; INOMATA, M.; MATSUOKA, H.; HIKUMA, M.; FURUSAKI, S. Release of anthocyanin from strawberry cultured cells with heating treatment. **Biochem. Eng. J.**, vol 15, p 205-210, 2003.
- TIMBERLAKE, C.F. Anthocynins: occurrence, extraction and chemistry. **Food Chem**, vol 5, p 69-80, 1980.
- VON ELBE, J. H. The betalains. In: Furia, E. T., Ed., **Current Aspects of Food Colorants**. CRC Press Inc., Boca Raton, p 29-39, 1977.
- VON ELBE, J. H.; MAING, I.; AMUNDSON, C. H. Color stability of betanin. **J. Food Sci.**, vol 39, p 334-337, 1974.
- WONG, D.W.S. **Química de los alimentos: mecanismos e teoria**. Zaragoza: Acribia S.A., p 164-215, 1995.