



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

LÍVIA DIAS CAMPÊLO DE FREITAS

**PROCESSAMENTO DO ABACAXI: secagem da polpa e aproveitamento da coroa
da fruta como adsorvente do corante amarelo tartrazina**

Recife
2022

LÍVIA DIAS CAMPÊLO DE FREITAS

PROCESSAMENTO DO ABACAXI: secagem da polpa e aproveitamento da coroa da fruta como adsorvente do corante amarelo tartrazina

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Orientadoras: Profa. Dra. Otidene Rossiete Sá da Rocha
Profa. Dra. Patrícia Moreira Azoubel

Recife

2022

Catálogo na fonte
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

F866p

Freitas, Livia Dias Campêlo de.

Processamento do abacaxi: secagem da polpa e aproveitamento da coroa da fruta como adsorvente do corante amarelo tartrazina / Livia Dias Campêlo de Freitas. - 2022.

114 folhas, il.; tab.

Orientadora: Profa. Dra. Otidene Rossiete Sá da Rocha.

Orientadora: Profa. Dra. Patrícia Moreira Azoubel.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2022.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Adsorção. 3. Etanol. 4. Resíduo. 5. Secagem convectiva. 6. Ultrassom. I. Rocha, Otidene Rossiete Sá da (Orientadora). II. Azoubel, Patrícia Moreira (Orientadora). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2022-245

LÍVIA DIAS CAMPÊLO DE FREITAS

**PROCESSAMENTO DO ABACAXI: SECAGEM DA POLPA E
APROVEITAMENTO DA COROA DA FRUTA COMO ADSORVENTE DO
CORANTE AMARELO TARTRAZINA**

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico de Tecnologia e Geociências, como requisito para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 23/05/2022.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Ana Caroline de Oliveira (Examinadora Externa)
Université Catholique de Louvain

Profa. Dra. Jenyffer Medeiros Campos Guerra (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Mohand Benachour (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Rafael Augusto Batista de Medeiros (Examinador Externo)
Instituto Federal de Pernambuco

Dedico esta tese aos meus amados pais,
Jocilene e Valdeni (*in memoriam*), filhos
Lucas e Helena e esposo Herickisson.

AGRADECIMENTO

A Deus pelo dom da vida e renovação diária das forças.

A meus pais por todo o amor, dedicação e apoio.

A meus filhos pela paciência e compreensão.

As orientadoras prof^a. Dr^a. Patrícia M. Azoubel e prof^a. Dr^a. Otidene R. Sá da Rocha pela confiança, dedicação e conhecimento compartilhado.

Aos colegas do Laboratório de Alimentos e Ambiental (LABEAA/UFPE) especialmente a Shirley C. Rupert e Ramon V. S. de Aquino pela colaboração.

Ao Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas (LATECLIM/UFPE), Laboratório de Microrreatores Aplicados a Indústria Química (μ RAIQ/UFPE) e o Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM) pelas análises de caracterização.

A empresa Plury Química pela doação do corante Amarelo Tartrazina.

À universidade Federal de Pernambuco (UFPE), ao departamento de Engenharia Química (DEQ) e o Programa de pós-graduação em Engenharia Química (PPGEQ) por utilizar as suas instalações e laboratórios.

Aos membros da banca examinadora.

A todos os professores que contribuíram na minha formação.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos que de alguma forma colaboraram para a realização desta tese.

“Não te mandei eu? Esforça-te, e tem bom ânimo; Não pases, nem te espantes; porque o Senhor teu Deus é contigo, por onde quer que andares ” (BÍBLIA, Jos 01:09).

RESUMO

O abacaxi é uma planta tropical que tem destaque na fruticultura devido ao seu conteúdo de biocompostos, às suas características sensoriais e aproveitamento industrial. Objetivando-se utilizar o máximo da fruta foi realizada a secagem da polpa e utilização do resíduo (coroa) como precursor de adsorventes. A secagem convectiva da polpa foi realizada a 60 °C e velocidade do ar de 2 m.s⁻¹, com e sem pré-tratamento. As fatias de abacaxi foram pré-tratadas por imersão em etanol (E100), solução etanol: água (E50), etanol assistida por ultrassom (E100US) e solução aquosa de etanol assistida por ultrassom (E50US). Cinco modelos de camada fina foram utilizados para ajuste aos dados experimentais. Os coeficientes de difusividade efetiva foram calculados por meio do modelo difusivo baseado na Lei de Fick. As amostras E100US obtiveram menor tempo de secagem (60 min). A difusividade efetiva da água variou de 2,30 x 10⁻⁹ m².s⁻¹ a 6,2 x 10⁻⁹ m².s⁻¹, nos sistemas em que o uso do etanol foi associado ao ultrassom. O modelo Exponencial de Dois Termos obteve o melhor ajuste aos dados experimentais, com os maiores coeficientes de determinação (R²) e menor desvio relativo. As análises de qualidade mostraram que o uso do ultrassom durante a etapa de pré-tratamento teve influência na retenção de bioativos (Ácido ascórbico, carotenoides e fenólicos) e que a secagem E100US não apresentou escurecimento significativo. Os valores de atividade da água da polpa de abacaxi variaram entre 0,85 e 0,6. Em relação à coroa, foram produzidos adsorventes *in natura* e através de diferentes tratamentos (carbonização, tratamento básico e tratamento ácido). Dentre os adsorventes produzidos, o tratado por ácido (CA-A) foi o que apresentou maior capacidade adsortiva (33,79 mg.g⁻¹) do corante Amarelo Tartrazina. As melhores condições observadas foram em pH 2 e dose de 1 g.L⁻¹. O CA-A foi caracterizado pelas técnicas de adsorção/dessorção de N₂, espectroscopia na região do infravermelho, análise termogravimétrica, titulação de Boehm (TBH), microscopia eletrônica de varredura e pH do ponto de carga zero (pH_{pcz}). Observou-se pH_{pcz} = 2,97 e a TBH indicou natureza ácida do CA-A. No estudo cinético, a adsorção atingiu o equilíbrio em 240 min e o modelo de Difusão intrapartícula obteve o melhor ajuste. O modelo de Sips representou melhor as isotermas de adsorção. Os parâmetros termodinâmicos indicaram processo espontâneo e endotérmico.

Palavras-chave: adsorção; etanol; resíduo; secagem convectiva; ultrassom.

ABSTRACT

Pineapple is a tropical plant that has prominence in fruit growing due to its biocomposite content, sensory characteristics and industrial use. Aiming to use the maximum of the fruit was performed the drying of the pulp and use of the residue (crown) as precursor of adsorbents. Convective drying of the pulp was performed at 60 °C and air velocity of 2 m.s⁻¹, with and without pretreatment. Pineapple slices were pretreated by immersion in ethanol (E100), ethanol solution: water (E50), ultrasound-assisted ethanol (E100US) and aqueous solution of ultrasound-assisted ethanol (E50US). Five thin-layer models were used to adjust to the experimental data. The coefficients of effective diffusivity were calculated using the diffusive model based on Fick's law. The E100US samples had shorter drying time (60 min). The effective diffusivity of water ranged from 2.30 x 10⁻⁹ m².s⁻¹ to 6.2 x 10⁻⁹ m².s⁻¹ in systems where ethanol use was associated with ultrasound. The Exponential Model of Two Terms obtained the best fit to the experimental data, with the highest coefficients of determination (R²) and the lowest relative deviation. Quality analyses showed that the use of ultrasound during the pretreatment stage influenced the retention of bioactives (ascorbic acid, carotenoids and total phenolics) and that E100US drying did not present significant darkening. The water activity values of pineapple pulp varied between 0.85 and 0.6. In relation to the crown, adsorbents were produced in natura and through different treatments (carbonization, basic treatment and acid treatment). Among the adsorbents produced, the acid treated (CA-A) showed the highest adsorptive capacity (33.79 mg.g⁻¹) of the dye Yellow Tartrazine. The best conditions observed were pH 2 and a dose of 1 g.L⁻¹. CA-A was characterized by N₂ adsorption/ desorption, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, Boehm titration (TBH), scanning electron microscopy and zero-load pH (pH_{pzc}). pH_{pzc} = 2.97 was observed and TBH indicated the acidic nature of CA-A. In the kinetic study, adsorption reached equilibrium in 240 min and the intraparticulate diffusion model obtained the best fit. The Sips model represented the adsorption isotherms better. Thermodynamic parameters indicate spontaneous and endothermic process.

Keywords: adsorption; convective drying; ethanol; residue; ultrasound.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Etapas características da cinética de secagem.....	26
Figura 2 -	Estrutura química do p-hidroxinitrobenzeno com destaque aos grupos cromóforo e auxocromo.....	36
Figura 3 -	Estrutura química do corante Amarelo Tartrazina.....	40
Figura 4 -	Esquema dos termos usados no estudo da adsorção.....	42
Figura 5 -	Etapas da adsorção em um adsorvente poroso.....	43
Figura 6 -	Representação das isotermas de adsorção em sistema sólido-líquido.....	47
Figura 7 -	Classificação das isotermas de adsorção de acordo com a IUPAC	48
Figura 8 -	Representação esquemática da obtenção de amostras de abacaxi.	55
Figura 9 -	Representação esquemática do tratamento químico da amostra in natura para obtenção do carvão ativado.....	62
Figura 10 -	Razão de umidade (MR) em função do tempo de secagem das amostras: controle (CONT) e pré-tratadas com etanol 50% (E50), etanol 100% (E100) e etanol combinado com ultrassom (E50US e E100US).....	69
Figura 11 -	Umidade em base seca (Xbs) em função do tempo de secagem das amostras: controle (CONT) e pré-tratadas com etanol 50% (E50), etanol 95% (E100) e etanol combinado com ultrassom (E50US e E100US).....	70
Figura 12 -	Curva termogravimétrica para o adsorvente in natura.....	81
Figura 13 -	Curva termogravimétrica para o adsorvente CA-A.....	82
Figura 14 -	Imagens de Microscopia de varredura eletrônica da superfície do adsorvente in natura (a) e CA-A (c) em 5kx e in natura (b) e CA-A (d) em 50kx.....	83
Figura 15 -	Espectro de infravermelho por transformada de Fourier dos adsorventes in natura e CA-A.....	85
Figura 16 -	pH do ponto de carga zero dos adsorventes in natura e CA-A.....	86

Figura 17 -	Efeito do pH na capacidade adsortiva e percentual de remoção. (Condições experimentais: $C_0= 50 \text{ mg.L}^{-1}$; dose adsorvente = 1g.L^{-1} , $t= 120 \text{ min}$, $T= 25^\circ\text{C}$, $V= 150 \text{ rpm}$).....	87
Figura 18 -	Efeito da dose na capacidade adsortiva (q) e percentual de remoção ($R\%$). (Condições experimentais: $C_0= 50 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH} = 2$, $t= 120 \text{ min}$, $T= 25^\circ\text{C}$, $V= 150 \text{ rpm}$).....	88
Figura 19 -	Capacidade adsortiva (q) e percentual de remoção ($R\%$) em função do tempo para os adsorventes CA-A (Condições experimentais: $C_0= 50 \text{ mg.L}^{-1}$; dose adsorvente = 1g.L^{-1} ; $\text{pH} = 2$; $T= 25^\circ\text{C}$; $V= 150 \text{ rpm}$	89
Figura 20 -	Ajuste dos modelos cinético pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a adsorção de AT em CA-A (Condições experimentais: $C_0= 50 \text{ mg.L}^{-1}$; dose adsorvente = 1g.L^{-1} ; $\text{pH} = 2$; $T= 25^\circ\text{C}$; $V= 150 \text{ rpm}$)	89
Figura 21 -	Ajuste do modelo difusão intrapartícula para a adsorção de AT em CA-A (Condições experimentais: $C_0= 50 \text{ mg.L}^{-1}$; dose adsorvente = 1g.L^{-1} ; $\text{pH} = 2$; $t= 360 \text{ min}$; $T= 25^\circ\text{C}$; $V= 150 \text{ rpm}$	90
Figura 22 -	Isotermas de equilíbrio em (a) 298K, (b) 308 K e (c) 318 K com ajuste nos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para adsorção de AT em CA-A. (d) Modelo de Sips em três diferentes temperaturas. (Condições experimentais: dose = 1g.L^{-1} ; $\text{pH} = 2$; $t= 300 \text{ min}$; $V= 150 \text{ rpm}$).....	92
Figura 23 -	Curva de ajuste linear de $\ln K_e^0$ versus T^{-1} e para a adsorção de AT em CA-A.....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Conteúdo médio de alguns biocompostos, em base fresca, em amostras de abacaxi <i>in natura</i> observados na literatura.....	24
Tabela 2 -	Modelos matemáticos utilizados para prever a cinética de secagem em camada fina.....	27
Tabela 3 -	Corantes alimentícios autorizados pelas resoluções nº 382 a 388/1999 da ANVISA.....	38
Tabela 4 -	Informações sobre dos corantes orgânicos sintéticos artificiais permitidos no Brasil.....	39
Tabela 5 -	Ingestão diária aceita (IDA) do corante Tartrazina [mg.kg^{-1}].....	40
Tabela 6 -	Principais tratamentos para descoloração de efluentes.....	41
Tabela 7 -	Descrição das amostras com suas respectivas siglas de identificação.....	56
Tabela 8 -	Parâmetros dos modelos ajustados aos dados de secagem do abacaxi.....	72
Tabela 9 -	Valores da difusividade efetiva (D_{ef}) para o abacaxi nos diferentes métodos de secagem.....	73
Tabela 10 -	Valores médios de atividade de água (A_w) de amostras de abacaxi <i>in natura</i> e secas.....	74
Tabela 11 -	Valores médios para os parâmetros L^* , a^* , b^* e ΔE de cor das amostras de abacaxi <i>in natura</i> e secas.....	75
Tabela 12 -	Conteúdo médio de ácido ascórbico nas amostras de abacaxi <i>in natura</i> e secas, com e sem pré-tratamento.....	76
Tabela 13 -	Conteúdo médio de carotenoide totais, em massa seca (bs), das amostras de abacaxi, <i>in natura</i> e secas.....	77
Tabela 14 -	Conteúdo médio de fenólicos totais das amostras de abacaxi, <i>in natura</i> e secas, expressos em mg EAG.g^{-1} massa seca.....	78
Tabela 15 -	Estimativa do consumo de energia total consumida na secagem de fatias de abacaxi.....	79
Tabela 16 -	Frações do pó da coroa de abacaxi <i>in natura</i> classificadas em peneiras W.S. Tyler Standar.....	80

Tabela 17 -	Capacidade adsortiva (q) e percentual de remoção (R%) do corante Amarelo Tartrazina ($C_0= 50 \text{ mg.L}^{-1}$).....	81
Tabela 18 -	Resultados do EDS para adsorvente <i>in natura</i> e CA-A.....	84
Tabela 19 -	Parâmetros para os modelos cinéticos de adsorção do corante Amarelo Tartrazina no adsorvente CA-A.	90
Tabela 20 -	Parâmetros para os modelos cinéticos de adsorção do corante Amarelo Tartrazina no adsorvente CA-A.....	91
Tabela 21 -	isotermas de equilíbrio em (a) 298K, (b) 308 K e (c) 318 K com ajuste nos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para adsorção de AT em CA-A. (d) Modelo de Sips em três diferentes temperaturas.....	92
Tabela 22 -	Parâmetros de equilíbrio para adsorção do corante Amarelo Tartrazina no adsorvente CA-A em diferentes modelos isotérmicos.....	93
Tabela 23 -	Parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante Amarelo Tartrazina no adsorvente CA-A.....	94
Tabela 24 -	Testes de dessorção do corante AT em diferentes eluentes.....	95

ABREVIATURA E SIGLAS

AA	Ácido ascórbico
ANOVA	Análise de variância
ANVISA	Agência nacional de vigilância sanitária
AT	Amarelo Tartrazina
ATR	Refletância Total Atenuada
BC	Biocarvão
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
CA	Corante alimentício
CA-A	Carvão Ativado por ácido
CA-B	Carvão Ativado por base
CF	Compostos fenólicos
CNNPA	Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONT	Amostras secas sem pré-tratamento
DTG	Termogravimétrica derivada
EAG	Equivalente de Ácido gálico
EC	Efluente colorido
EDS	Detector de energia dispersiva
EFSA	<i>European Food Safety Authority</i>
E100	pré-tratadas por imersão em etanol
E100US	pré-tratadas por imersão em etanol assistidas por ultrassom
E50	pré-tratadas por imersão em solução 50% de etanol e água (v/v)
E50US	pré-tratadas por imersão em solução 50% de etanol e água (v/v) assistidas por ultrassom
FAO	<i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i>
FDA	<i>Food & Drug Administration</i>
FT-IR	Espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier

IDA	Ingestão diária aceitável
INTM	Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais
INS	Sistema Internacional de numeração
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
JECFA	<i>Committee of Experts on Food Additives</i>
LATECLIM	Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MR	<i>Moistureratio</i> - Razão de umidade
NBR	Norma brasileira
P	Erro médio relativo
PPO	Pseudo- primeira ordem
PSO	Pseudo-segunda ordem
rpm	rotações por minuto
TG	Termogravimétrica
US	ULTRASSOM
UV/Vis	Ultravioleta/ Visível
v/v	Volume/ Volume

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área da bandeja	$[m^2]$
a^*	Intensidade da cor verde da fruta antes e depois da secagem	[Adimensional]
a_0^*	Intensidade da cor vermelha da antes e depois da secagem	[Adimensional]
A_w	Atividade de água	[Adimensional]
b^*	Intensidade da cor azul da fruta antes e depois da secagem	[Adimensional]
b_0^*	Intensidade da cor amarela da fruta antes e depois da secagem	[Adimensional]
C	Espessura da camada limite	$[mg.g^{-1}]$
C_a	Capacidade de calor específico	$[kJ.kg^{-1}.K^{-1}]$
C_e	Concentração do adsorvato no equilíbrio	$[mg.L^{-1}]$
C_f	Concentração final do adsorvato na solução	$[mg.L^{-1}]$
C_0	Concentração inicial do adsorvato	$[mg.L^{-1}]$
D_{ef}	Difusividade efetiva	$[m^2.s^{-1}]$
E_A	Energia consumida pela fonte aquecedora	[kWh]
E_C	Consumo de energia do durante pré-tratamento e desidratação da amostra de abacaxi	$[kWh.g^{-1}]$
E_D	Consumo de energia do secador	[kWh]
E_U	Consumo de energia do dispositivo de ultrassom	[kWh]
E_S	Energia consumida pelo soprador	[kWh]
$E \%$	Eficiência da dessorção	[%]
G_F	Quantidade de grupos funcionais de superfície	$[mmol.g^{-1}]$
k_{dif}	Constante de difusão intrapartícula	$[mg.g^{-1}.min^{-1/2}]$
K_e^0	Constante de equilíbrio termodinâmico	[adimensional]
K_F	Constante de equilíbrio de Freundlich	$[mg^{1-n}.L^{1/n}.g^{-1}]$
K_L	Constante de equilíbrio de Langmuir	$[L.mg^{-1}]$
K_S	Constante de equilíbrio de Sips	$[L.mg^{-1}]$
K_1	Constante cinética de pseudo-primeira ordem	$[min^{-1}]$
K_2	Constante cinética de pseudo-segunda ordem	$[g.mg^{-1}.min^{-1}]$
i	Número de termos	[Adimensional]
l	Meia espessura	[m]

L^*	Luminosidades da fruta depois da secagem	[Adimensional]
L_o^*	Luminosidades da fruta antes da secagem	[Adimensional]
m	Massa do adsorvente	[g]
m	Massa da amostra	[g]
m_{ad}	Massa de adsorvente utilizada na adsorção	[g]
m_{des}	Massa de adsorvente utilizada na dessorção	[g]
M_e	Valores obtidos experimentalmente	[Adimensional]
MS_{final}	Massa final	[g]
$MS_{inicial}$	Massa inicial	[g]
MM	Massa molecular do adsorvato	[g.mol ⁻¹]
M_p	Valores preditos pelo modelo	[Adimensional]
N	Número de pontos experimentais	[Adimensional]
n_f	Parâmetro do modelo de Freundlich	[Adimensional]
n_s	Parâmetro do modelo de Sips	[Adimensional]
pH_{pcz}	pH do ponto de carga zero	[Adimensional]
P_U	Potência nominal do equipamento de ultrassom	[kW]
P_S	Potência nominal do soprador	[kW]
q_d	Quantidade de adsorvato dessorvido	[mg.g ⁻¹]
q_e	Quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio	[mg.g ⁻¹]
$q_{t, cal}$	Capacidade adsorptiva calculada	[mg.g ⁻¹]
$q_{t, exp}$	Capacidade adsorptiva experimental	[mg.g ⁻¹]
q_{max}	Capacidade máxima adsorptiva	[mg.g ⁻¹]
q_{ms}	Capacidade máxima de adsorção de Sips	[mg.g ⁻¹]
q_t	Quantidades de adsorvatos adsorvidos no tempo t	[min][mg.g ⁻¹]
R	Constante dos gases	[J.K ⁻¹ .mol ⁻¹]
R_{cb}	Retenção dos compostos bioativos	[%]
R_L	Fator de separação	[Adimensional]
R^2	Coefficiente de determinação	[Adimensional]
$R\%$	Rendimento da produção de adsorvente	[%]
t	Tempo	[min]
T	Temperatura	[K]
T_{abs}	Temperatura do ar de secagem	[K].

$T_{inicial}$	Teor do composto bioativo na fruta <i>in natura</i>	[Adimensional]
T_{final}	Teor do composto bioativo após o processo de secagem	[Adimensional]
T_p	Concentração do titulante padronizado	[mol.L ⁻¹]
t_1	Tempo de uso do ultrassom	[h]
t_2	Tempo para as amostras atingirem umidade de 19%	[h]
v	Velocidade do fluxo de ar	[m.s ⁻¹]
V	Volume da solução	[L]
V_{ad}	Volume da solução utilizado na adsorção	[mL]
V_{des}	Volume de eluente utilizado na dessorção	[mL]
V_{af}	Volume do titulante consumido nas amostras filtradas	[mL]
V_{al}	Volume da alíquota do filtrado, tomado para a titulação	[mL]
V_B	Volume de titulante gasto nas amostras em branco	[mL]
V_S	Volume da base (ou ácido) utilizada durante a etapa de mistura na titulação do Boehm	[mL]
χ^2	Chi-quadrado	[Adimensional]
X_{bs}	Umidade em base seca	[kg água.kg massa seca ⁻¹]
X_e	Umidade de equilíbrio	[kg água.kg massa seca ⁻¹]
X_t	Umidade média no tempo t	[kg água.kg massa seca ⁻¹]
X_o	Umidade inicial da amostra	[kg água.kg massa seca ⁻¹]
ΔG^0	Varição da energia livre de Gibb's	[J.mol ⁻¹]
ΔH^0	Varição da entalpia	[J.mol ⁻¹]
ΔS^0	Varição da entropia	[J.mol ⁻¹ . K ⁻¹]
ΔT	Diferença de temperatura entre o ambiente e o ar de secagem	[K]
ρ_a	Densidade	[kg.m ⁻³]

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
2.1	ABACAXI	23
2.2	SECAGEM	25
2.2.1	Cinética de secagem	25
2.3	PRÉ-TRATAMENTOS	28
2.3.1	Ultrassom	28
2.3.2	Etanol	30
2.3.3	Ultrassom associado ao etanol	31
2.4	RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS	33
2.5	EFLUENTES DA INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA	34
2.6	CORANTES	36
2.6.1	Corantes alimentícios	37
2.6.1.1	Amarelo Tartrazina	39
2.7	TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO CORANTES	41
2.8	ADSORÇÃO	42
2.8.1	Cinética de adsorção	44
2.8.2	Isoterma de adsorção	46
2.8.3	Termodinâmica do processo de adsorção	50
2.9	DESSORÇÃO	51
2.10	ADSORVENTES	52
3	MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1	SECAGEM CONVECTIVA DA POLPA DO ABACAXI	55
3.1.1	Pré-tratamento	56
3.1.2	Secagem	56
3.1.3	Avaliação da qualidade	57
3.1.4	Retenção de compostos bioativos	59
3.1.5	Estimativa do consumo de energia	59
3.2	ADSORÇÃO	61

3.2.1	Matéria-prima	61
3.2.2	Preparo dos adsorventes	61
3.2.3	Rendimento da produção dos adsorventes	62
3.2.4	Determinação da concentração do dsorvato	63
3.2.5	Testes preliminares	63
3.2.6	Caracterização do adsorvente	63
3.2.7	Efeito das variáveis operacionais na adsorção	66
3.2.8	Cinética da adsorção	67
3.2.9	Termodinâmica	67
3.2.10	Dessorção	68
3.3	ANÁLISE ESTATÍSTICA	68
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	69
4.1	SECAGEM	69
4.1.1	Modelos de camada fina	71
4.1.2	Difusividade efetiva	73
4.1.3	Avaliação da qualidade	74
4.1.4	Estimativa do consumo de energia	78
4.2	ADSORÇÃO	79
4.2.1	Testes preliminares	80
4.2.2	Caracterização do adsorvente	81
4.2.3	Efeito das variáveis operacionais na adsorção	87
4.2.4	Cinética de adsorção	88
4.2.5	Equilíbrio e termodinâmica de adsorção	91
4.2.6	Dessorção	95
5	CONCLUÇÕES E PERSPECTIVAS	96
5.1	CONCLUSÕES	96
5.2	PERSPECTIVAS	97
	REFERÊNCIAS	98

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o 3º produtor mundial de frutas e ocupa a 23ª posição no *ranking* mundial de países exportadores. No ano de 2020, o país superou a marca de 1 milhão de toneladas de frutas exportadas, 3% de sua produção, movimentando 875,9 milhões de dólares. Deste total, apenas 4,7% (41,2 milhões de dólares) foi resultante da exportação de frutas processadas (sucos, polpas, doces, secas, compotas e néctares) (ABRAFRUTAS, 2020).

Deste modo, observa-se que o mercado internacional de frutas processadas ainda é pouco explorado pelo Brasil. A desidratação é uma forma de processamento de alimentos que agrega valor ao produto, possibilita transporte com menor custo, armazenamento mais longo em comparação à fruta *in natura* e oferta na entressafra. Quando desidratadas as frutas podem ser comercializadas nas formas de farinhas, flocos, pós, granulados, frutas secas ou passas. Frutas desidratadas podem ser utilizadas nos ramos de confeitaria, panificação e lanches saudáveis, agradando o consumidor que busca unir alimentação saudável, sabor e praticidade (ALASALVAR; SALVADÓ; ROS, 2020; DONNO *et al.*, 2019; OLIVEIRA; SANTOS, 2015).

Entre as técnicas utilizadas pela indústria alimentícia para a secagem de frutas, destacam-se as desidratações por circulação de ar quente, por cilindro rotativo, por aspersão, por infravermelho, por micro-ondas, vácuo e a liofilização. O método escolhido leva em consideração as características da fruta a ser desidratada de modo a minimizar os danos causados a matriz vegetal. Ainda, para minimizar os aspectos negativos e reduzir o tempo de processamento, pré-tratamentos vêm sendo estudados, tais como a desidratação osmótica, o branqueamento, o ultrassom, o etanol e antioxidantes (CELESTINO, 2010; DESA; MOHAMMAD; FUDHOLI, 2019; SILVA; DUARTE; BARROSO, 2017; HASAN *et al.*, 2019; OSIDACZ; AMBRÓSIO-UGRI, 2013).

Durante o processamento do abacaxi, há a geração de resíduos (casca, coroa e cilindro central) e efluentes, que quando não tratados corretamente podem tornar-se contaminantes ambientais (LIMA *et al.*, 2017; OLIVEIRA; SANTOS, 2015). Entretanto uma das possíveis utilizações dos resíduos agroindustriais é a produção de biossorventes, que são adsorventes produzidos a partir de uma biomassa inativa, ou seja, sem atividade

metabólica. Sua utilização vem ganhando destaque por questões ambientais e econômicas, pois fazem uso normalmente de resíduos ou subprodutos industriais, tornando-se um método complementar aos tratamentos biológicos, físicos ou químicos comumente utilizados na remoção de contaminantes de efluentes industriais (ADEGOKE; BELLO, 2015; BARROS; CARVALHO; RIBEIRO, 2017; MARTINS *et al.*, 2015).

Uma classe de efluentes que pode ser tratado com os biossorventes são os da indústria alimentícia. Esses efluentes são ricos em matéria orgânica e corantes, naturais e/ou sintéticos. Quando não tratados corretamente tornam-se fonte poluidora dos corpos d'água, pois ao diminuírem a transparência da água dificultam a penetração da luz solar e conseqüentemente interferem na fotossíntese da biota aquática (SÁ; NUNES; BORGES, 2016).

Os corantes sintéticos usados na indústria alimentícia são os tipos azo, indigóides, trifenilmetanos e xantenos. Um dos mais comuns em bebidas não fermentadas, como sucos e néctares de abacaxi, é o monoazo Amarelo Tartrazina (BARROS; BARROS, 2010; MÜLLER *et al.*, 2018)

Diante do exposto, a presente pesquisa teve por objetivo geral estudar o efeito do pré-tratamento utilizando etanol associado ao ultrassom na secagem de fatias da polpa do abacaxi e analisar a eficiência do adsorvente produzido a partir de parte do resíduo do processamento da fruta. Para tal, os seguintes objetivos específicos foram delimitados:

- Estudar a cinética da secagem convectiva das fatias da polpa abacaxi com e sem pré-tratamento com etanol puro ou em solução, associado ou não ao uso de ultrassom.
- Avaliar o efeito do pré-tratamento nos parâmetros de qualidade (cor, atividade da água, teores de ácido ascórbico, fenólicos totais e carotenóides totais) das fatias da polpa abacaxi secas após pré-tratamento;
- Estimar o consumo energético da secagem das fatias da polpa abacaxi com e sem pré-tratamento;
- Produzir adsorventes a partir de um resíduo do processamento do abacaxi (coroa) através de diferentes tratamentos (*in natura*, carbonização, tratamento básico e tratamento ácido);

- Identificar qual tratamento gerou o adsorvente com maior capacidade adsortiva para o corante alimentício Amarelo Tartrazina;
- Caracterizar o adsorvente que apresentou maior capacidade adsortiva via análise termogravimétrica (TG/DTG), Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) com detector de energia dispersiva (EDS), Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), adsorção/dessorção de nitrogênio, titulação de Boehm e pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ});
- Estabelecer as melhores condições operacionais ($\text{pH}_{\text{inicial}}$ e dosagem do adsorvente) para o processo adsortivo estudado;
- Identificar os parâmetros termodinâmicos;
- Estudar a remoção do corante Amarelo Tartrazina da solução aquosa, através da avaliação do processo cinético e do equilíbrio, com aplicação de modelos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Essa fundamentação teórica tem por finalidade proporcionar ao leitor o embasamento necessário para a compreensão do tema estudado.

2.1 ABACAXI

O abacaxi é uma planta tropical monocotiledônea, herbácea e perene, da família *Bromeliaceae*. O fruto tem destaque na fruticultura tropical devido ao seu conteúdo de biocompostos, às suas características sensoriais e possibilidade de ser consumida sob a forma *in natura* ou processada (CARVALHO *et al.*, 2017; SANTOS *et al.*, 2020a; STEINGASS *et al.*, 2020).

Segundo a FAO (*Food and Agriculture Organization of the United Nations*), a produção mundial de abacaxi em 2019 foi de, aproximadamente, 28.179.348 toneladas. O Brasil foi responsável pela produção de 2.426.526 toneladas, ocupando o terceiro lugar no *ranking* mundial de produtores da fruta (FAO, 2019). A produção brasileira é, prioritariamente, destinada ao mercado interno, sendo menos de 1% da produção exportada. A cultivar mais produzida e consumida no país é a Pérola (Pernambuco), seguida pelo cultivar *Smooth Cayenne* (Hawaii). Já o mercado internacional é dominado pela variedade MD-2, que tem como características, quando comparada com as variedades mais produzidas no Brasil, sabor ainda mais doce, alto teor de vitamina C e a vida pós-colheita mais longa (ABRAFRUTAS, 2020; INSTITUTO INTERAMERICANO DE COOPERACIÓN PARA LA AGRICULTURA, 2017; KIST, 2019; STEINGASS *et al.*, 2020).

A Tabela 1 apresenta o conteúdo médio de alguns biocompostos presentes em amostras de abacaxi *in natura* descritos na literatura. O ácido ascórbico é considerado o mais importante antioxidante solúvel em água presente na alimentação. Essa vitamina tem sido associada a mais de 65% da atividade antioxidante das frutas por minimizar os danos causados pelos radicais livres, tais como o superóxido (O_2^-), radical hidroxila (HO^\cdot) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Tendo em vista seus benefícios à saúde, tornou-se um parâmetro de qualidade valorizado pelos consumidores (MAGWAZA *et al.*, 2017; POPESCU; AVRAM, 2018).

Os carotenoides são pigmentos lipossolúveis (amarelo, laranja ou vermelho) que também desempenham papel essencial na manutenção da saúde atuando na redução dos distúrbios degenerativos, cardiovasculares e oftalmológicos, além de alguns serem precursores da vitamina A (β -caroteno e o α -caroteno). São facilmente extraídos com solventes orgânicos e apresentam-se instáveis a luz, oxigênio e aquecimento. O teor dos carotenoides nas frutas pode variar de acordo com a exposição solar, área de plantio, frequência de irrigação, maturação, manejo pós-colheita e processo de preparação (corte, trituração) (BORGES *et al.*, 2020; NGAMWONGLUMLERT; DEVAHASTIN, 2019; SEPTEMBRE-MALATERRE, 2016).

Tabela 1- Conteúdo médio de alguns biocompostos, em base fresca, em amostras de abacaxi *in natura* observados na literatura. * EAG = Equivalente de ácido gálico.

Ácido ascórbico (mg.100. g ⁻¹)	Fonte
34,6	BRASIL, 2011b
49,79 ± 6,60	FERREIRA <i>et al.</i> , 2016
52,6 ± 6	RODRIGUES <i>et al.</i> , 2017a
54,0 ± 5,6	CHAKRABORTY; RAO; MISHRA, 2015
Carotenoides (µg.100 g ⁻¹)	
52,6 ± 5,6	STEINGASS <i>et al.</i> , 2020
75	FERREIRA <i>et al.</i> , 2016
Fenólicos (mg EAG* .100 g ⁻¹)	
24,39 ± 0,26	BORGES <i>et al.</i> , 2020
33,0 ± 2,3	SEPTEMBRE-MALATERRE <i>et al.</i> , 2016

Fonte: A autora, 2022.

Os compostos fenólicos (CF) são metabólitos produzidos pelas plantas que exercem influência na cor, aroma, estabilidade oxidativa e sabor. Assim, como nos carotenoides o teor de CF nas frutas depende da variedade, maturação, condições de cultivo, colheita e armazenamento. Quimicamente, são constituídos de anéis aromáticos ligados a uma ou mais hidroxilas e divididos em diversas classes sendo taninos, flavonóides e ácidos fenólicos mais conhecidas (AZEEM; AL MOHESEN; IBRAHIM, 2020; ARNOSO; COSTA; SCHMIDT, 2019; TOLEDO *et al.*, 2019).

Em decorrência dos seus atributos sensoriais (cor, sabor e textura) e nutricionais o abacaxi agrada o consumidor tanto da forma *in natura* quanto processada. O processamento pode se dá de diversas formas, sendo as mais populares as frutas em calda

(fatias ou pedaços), sucos pasteurizados (concentrado ou não), geleias e frutas secas (ABRAFRUTAS, 2020; BRASIL, 2005; CARVALHO *et al.*, 2017; HAMZAH *et al.*, 2021).

2.2 SECAGEM

Secar consiste em retirar água por vaporização, com transferência de massa e calor (por convecção, condução e/ou radiação). No processo utiliza-se uma fonte de calor para evaporar a água e um meio de transporte para remover o vapor d'água formado na superfície do alimento. Ao desidratar o alimento, diminui-se a quantidade de água e, com isso, às condições favoráveis tanto ao crescimento microbiano quanto às reações químicas de modo a preservar seu valor nutritivo (BIÇER; KAE, 2020; CASTRO; MAYORGA; MORENO, 2018).

A secagem representa uma operação unitária viável para a conservação dos alimentos que após desidratados podem ser diretamente consumidos ou reidratados. É uma forma de agregar valor ao produto e aumentar a vida de prateleira em comparação com a fruta *in natura*, possibilitando a oferta do produto na entressafra e o transporte e armazenamento com menor custo em relação a outros tipos de processamento (enlatados e congelados). Dentre os diferentes métodos, a secagem convectiva é a mais utilizada para materiais vegetais (SILVA; DUARTE; BARROSO, 2017; SILVA *et al.*, 2017).

2.2.1 Cinética da secagem

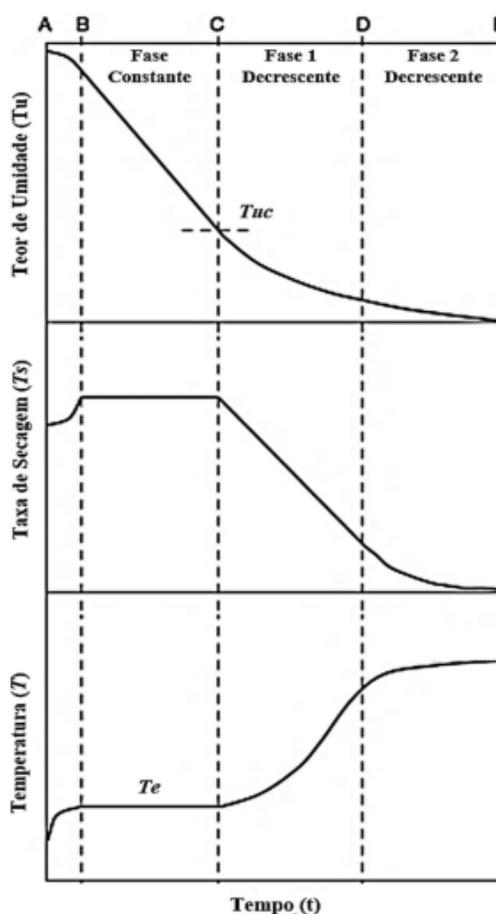
O estudo cinético permite avaliar a velocidade com que a amostra desidrata durante o processo de secagem. Sob condições constantes observa-se estágios cinéticos distintos (Figura 1): período de aquecimento (A-B), período de secagem com taxa constante (B-C) e período de secagem com taxa decrescente (C-D e D-E), que são controlados tanto pelas características da matriz do alimento quanto pelas variáveis que controlam o ar de secagem (DESA; MOHAMMAD; FUDHOLI, 2019).

O intervalo A-B é caracterizado pelo aumento da temperatura do material e da taxa de secagem até o equilíbrio. No intervalo B-C o processo de transferência de massa começa e a taxa de saída de vapor de água é semelhante à vaporização da água para o ambiente. Enquanto que nos intervalos C-D e D-C prossegue-se com a taxa de secagem

em queda, em que a remoção da umidade cai gradualmente com o tempo (ONWUDE *et al.*, 2016; DESA; MOHAMMAD; FUDHOLI, 2019).

A cinética de secagem de frutas é especialmente influenciada pela dimensão, espessura e forma da amostra. Em decorrência disso, as amostras costumam ser secas empregando-se o conceito de camada fina, ou seja, reduzem-se as amostras para dimensões que permitem distribuição uniforme da temperatura e do ar de secagem (CASTRO; MAYORGA; MORENO, 2018; MOREIRA; PINHEIRO; EDUARDO, 2020).

Figura 1 – Etapas características da cinética de secagem.



Fonte: ONWUDE *et al.* (2016).

Modelos matemáticos podem ser empregados para estimar o comportamento da cinética de secagem. No entanto, como a secagem de frutas envolve diversas variáveis não existe um modelo de camada fina único (ONWUDE *et al.*, 2016). Geralmente são usados modelos empíricos ou semiteóricos, como mostrados na Tabela 2. Os modelos empíricos, como o de Wang e Singh, geram uma relação direta entre a umidade e o tempo

de secagem, mas são totalmente dependentes dos dados experimentais. Já os modelos semiteóricos são derivados da segunda lei de difusão de Fick, como os de Henderson e Pabis, Logaritmo e Exponencial de dois termos, ou da lei do resfriamento de Newton, a exemplo do modelo Exponencial Simples (MOREIRA; PINHEIRO; EDUARDO, 2020).

A razão de umidade [adimensional], *moisture ratio* – MR, é definida pela equação (1).

$$MR = \frac{x_t - x_e}{x_0 - x_e} \quad (1)$$

Em que x_t é a umidade média no tempo t [kg água. kg massa seca⁻¹]; X_e a umidade de equilíbrio [kg água. kg massa seca⁻¹] e X_0 a umidade inicial da amostra [kg água.kg massa seca⁻¹].

Tabela 2 - Modelos matemáticos utilizados para prever a cinética de secagem em camada fina. a , b , c , k , k_0 e k_1 são constantes dos modelos, t o tempo [s] e MR é a razão de umidade (*moisture ratio*).

Modelo	Equação
Henderson e Pabis	$MR = a \exp(-kt)$
Logaritmo	$MR = a \exp(-kt) + c$
Exponencial de 2 termos	$MR = a \exp(-k_0 t) + b \exp(-k_1 t)$
Wang e Singh	$MR = 1 + at + bt^2$
Exponencial Simples	$MR = \exp(-kt)$

Fonte: *apud* SILVA *et al.*, 2019.

O cálculo da difusividade efetiva é feito a partir do modelo difusional (Equação 2). Esse modelo considera a secagem pelas duas faces da placa plana infinita de espessura $2l$, expostas às mesmas condições atmosféricas constantes, desprezando o encolhimento do material durante a secagem e a resistência externa ao transporte de massa. Ainda, considera que na interface, a umidade seja a de equilíbrio constante. Ou seja, os resultados experimentais podem ser interpretados usando-se a segunda Lei de Fick (CUEVAS *et al.*, 2019; CRANK, 1975).

$$MR = \frac{8}{\pi^2} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{(2i+1)^2} \exp \left[-(2i+1)^2 \pi^2 D_{ef} \frac{t}{4l^2} \right] \quad (2)$$

Em que D_{ef} é a difusividade efetiva [m².s⁻¹]; i o número de termos e l a meia espessura [m].

A difusão de superfície e a ação de capilares internos a região porosa dos alimentos são importantes fenômenos presentes na secagem. A difusão é o mecanismo predominante na remoção de umidade de vegetais e frutas e tem sua taxa dependente da umidade e natureza do material (CASTRO; MAYORGA; MORENO, 2018; ONWUDE *et al.*, 2016). Por ser uma propriedade sensível a temperatura, composição, porosidade e umidade da amostra, a D_{ef} é um fator importante na cinética de secagem (SILVA *et al.*, 2019).

De modo geral, as fatias dos alimentos quando expostas ao oxigênio sofrem escurecimento, devido à reação enzimática da polifenoloxilase presente nos vegetais ou por reações não enzimáticas, como a reação de *Maillard*, a oxidação química e a caramelização de açúcares. A elevação da temperatura com a secagem acelera essas reações causando mudanças sensoriais. Assim, para minimizar essas e outras alterações negativas nos atributos sensoriais de cor, sabor e textura, pode-se aplicar um pré-tratamento (DESA; MOHAMMAD; FUDHOLI, 2019; CELESTINO, 2010; OSIDACZ; AMBRÓSIO-UGRI, 2013).

2.3 PRÉ-TRATAMENTOS

Os pré-tratamentos fazem uso de processos químicos (hiperosmóticos, antioxidantes, solventes, entre outros) ou físicos (branqueamento, ultrassom, campo elétrico pulsado, micro-ondas, entre outros) com o objetivo de alterar a cinética de secagem da matriz vegetal de modo a reduzir as perdas de nutrientes e características sensoriais da fruta durante o processo de secagem (DENG *et al.*, 2019).

2.3.1 Ultrassom

O ultrassom (US) como método de pré-tratamento destaca-se por ser viável a temperatura ambiente, protegendo assim os compostos sensíveis ao calor, por melhorar a transferência de massa durante a secagem, ao alterar a microestrutura do tecido vegetal, e por acelerar a cinética de secagem (DENG *et al.*, 2019; HUANG *et al.*, 2020).

O US caracteriza-se por ondas, sonoras com frequências acima do limite audível para o ser humano (20.000 Hz). Essas ondas quando propagadas através de uma estrutura biológica, produzem rápidas compressões e expansões, assemelhando-se a uma esponja sendo espremida (efeito esponja). Estes ciclos de compressão-expansão promovem o

fenômeno da cavitação, ou seja, uma série rápida de formação, crescimento e colapso de bolhas de dimensões micrométricas na matriz vegetal e, com isso, cria canais microscópicos que aumentam a difusividade e podem facilitar a remoção da água (AZOUBEL *et al.*, 2010; ROJAS; AUGUSTO, 2018a).

A técnica consiste na imersão do alimento, a temperatura ambiente, em água ou em uma solução aquosa hipertônica e aplicação de ondas ultrassônicas de baixa intensidade e alta frequência ou alta intensidade e baixa frequência. Quando essa técnica é usada como pré-tratamento, comparando-se com outras técnicas tradicionais, como congelamento, salga ou secagem, obtém-se tempos de processamento mais curtos, melhora no sabor, cor e textura do alimento, utilizando-se temperaturas mais brandas (BERNARDO; ASCHERI; CARVALHO, 2016).

Os efeitos do pré-tratamento com US nos atributos de qualidade de fatias de cenoura secas por radiação infravermelha foram estudados por Wang *et al.* (2018). As amostras foram pré-tratadas a 20 kHz por 30 min e, posteriormente foram secas a 60°C. As amostras pré-tratadas apresentaram redução significativa ($p < 0,05$) no tempo de secagem, maior teor de β -caroteno e aumento na taxa de reidratação, em comparação as amostras controle (sem pré-tratamento).

Xu *et al.* (2020) estudaram o efeito do uso US (40kHz por 45 min) como pré-tratamento em amostras de quiabo secos a 60 °C pelo método de vácuo alternado (ciclos de 10 min a pressão de 7,5 kPa seguidos de 5 min a 101 kPa). Foi observado um aumento no teor de fenólicos e da capacidade antioxidante além da redução da degradação do pigmento clorofila e da variação de cor, em comparação as amostras sem pré-tratamento.

Santos *et al.* (2020b), estudaram a influência do uso do US (25kHz por 0, 10 e 20 min) como pré-tratamento da secagem de fatias circulares de goiaba em forno elétrico (50, 70 e 90 °C). Os autores verificaram que, em todas as temperaturas estudadas, o aumento no tempo de sonificação resultou em taxas de secagem mais altas, menor tempo de processo e aumento da energia de ativação. Os autores também observaram que, entre os modelos estudados, os de Page e Difusional foram os mais adequados para descrever o fenômeno.

Kumar *et al.* (2020), pesquisaram os efeitos do uso do US (40kHz por 30 min) como pré-tratamento nas características de secagem e nos atributos de qualidade da

cabaça (*Momordica dioica*). Os autores reportaram que o uso do pré-tratamento reduziu o tempo de secagem, aumentou a difusividade ($8,55 \times 10^{-10}$ para $2,63 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); o encolhimento, e afetou de forma negativa a cor (escurecimento).

Jahanbakhshi, Yeganeh e Momery (2020) investigaram os efeitos do uso do US (28 kHz por 0, 10, 20 e 40 min) como pré-tratamento na secagem de fatias de nectarina em secador de ar quente (50, 60 e 75 °C) sobre parâmetros de qualidade e propriedades termodinâmicas. Observaram que, ao aumentar a temperatura e a duração do pré-tratamento, o tempo de secagem das fatias de nectarina diminuía. O uso do US resultou em aumento na difusividade ($6,50 \times 10^{-10}$ para $2,11 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) e o modelo de Page foi o que melhor descreveu o comportamento da secagem.

2.3.2 Etanol

Uma alternativa de pré-tratamento consiste no uso do etanol. Por ser um método de estabilização por uso de solvente, ele modifica a estrutura da matriz vegetal e melhora a transferência de massa, ou seja, acelera a evaporação da água. Com isso, reduz o tempo de exposição do alimento ao calor, o que pode favorecer a retenção de compostos voláteis e auxiliar na preservação das características sensoriais e nutricionais dos alimentos. O alimento a ser seco pode ser pré-tratado através da imersão em etanol, da aspersão do solvente sobre a superfície do alimento ou tendo o solvente como componente da atmosfera de secagem (MOTA; MOREIRA; CUNHA, 2016; WANG *et al.*, 2019).

Rojas e Augusto (2018b) estudaram os efeitos da imersão de cilindros de abóbora em etanol 92,8% (v/v) por 1h na proporção 0,08:1 (m/v) como pré-tratamento na secagem convectiva (50 °C). Verificaram que o pré-tratamento acelerou os processos de secagem e reidratação, reduziu em 49,5% o tempo necessário para atingir $MR < 0,02$, aumentou a taxa de secagem e proporcionou comportamento superdifusivo.

Silva, Celeghini e Silva (2018) investigaram os efeitos de mergulhar folhas picadas de guaco (*Mikania guaco Mut*) por 5s em etanol (99,5%), como forma de pré-tratamento a secagem em estufa de convecção forçada (50 e 60 °C). Verificaram que o pré-tratamento reduziu o tempo de secagem em 35% nas temperaturas estudadas, que a redução da cor verde e o encolhimento foram mais pronunciados nessas amostras, mas que o teor de cumarina pós secagem foi maior.

Araújo *et al.* (2020) avaliaram a influência de gotejar etanol (95%) sobre amostras de espumas, feitas a partir polpa da pitaya branca (*Hylocereus undatus*) e da pitaya vermelha (*Hylocereus polyrhizu*), como forma de pré-tratamento a secagem convectiva (50 e 70 °C). Os pesquisadores relataram que as amostras pré-tratadas com etanol, em comparação com as sem pré-tratamento, apresentaram como características do pó seco maior solubilidade, aumento na retenção de betaninas e betaxantinas, elevação da capacidade antioxidante, redução do teor de umidade final e diminuição da atividade de água.

2.3.3 Ultrassom associado ao etanol

A associação entre esses dois métodos, ultrassom e etanol, como forma de pré-tratamento a secagem de alimentos tem se mostrado promissor, como pode ser observado nos trabalhos citados abaixo. No entanto, cada matriz alimentar tem uma estrutura e composição típicas. Portanto, a aplicação do pré-tratamento em outros produtos ou usando outras condições ainda é necessária para entender e explicar profundamente seu efeito no processo e na qualidade dos produtos secos.

Rojas e Augusto (2018a), compararam o comportamento da cinética de secagem e as variações nos parâmetros de qualidade de fatias de batata secas por infravermelho (105 °C) após o pré-tratamento por (i) imersão em etanol (95% por 3 min), (ii) imersão em etanol associado ao uso de ultrassom (20 kHz por 3 min) e (iii) imersão em água associado ao uso de ultrassom (20 kHz por 3 min). Os autores concluíram que o uso de etanol associado ao US foi o pré-tratamento que proporcionou o menor tempo de secagem em comparação com a amostra controle, em decorrência do aumento da capilaridade e dos danos causados a parede celular.

Feng *et al.* (2019), avaliaram os efeitos da secagem por infravermelho (60 °C) nas características de qualidade de fatias de alho (*Allium sativum L.*) pré-tratadas por imersão em solução de etanol 75% (v/v) associado ao uso de US (20, 40 e 60 kHz por 30 min), por imersão em água associado ao uso de US (20, 40 e 60 kHz por 30 min) e por imersão em solução de etanol 75% (v/v) por 30 min. As amostras secas após pré-tratamento com etanol associado ao US apresentaram menor tempo de secagem e melhores atributos de qualidade (encolhimento, rugosidade superficial, sabor, cor e teor microbiano).

Rojas, Alvin e Augusto (2019), avaliaram a incorporação de micropartículas de ferro em cilindros de abóbora e de carotenoide em fatias de maçã após pré-tratamento com etanol associado ou não ao uso de US (25 kHz) e posterior secagem convectiva (50 °C). Os autores verificaram que, as amostras que foram pré-tratadas com etanol associado ao US apresentaram maior incorporação de nutrientes após secagem e maior retenção, em comparação com as amostras secas sem pré-tratamento.

Zubernik *et al.* (2020), ao secarem por convecção (70 °C) rodela de maçã pré-tratadas com etanol (96% por 5, 10, 60 e 180s) associado ou não com ultrassom (21 kHz), concluíram que independente do uso do US a imersão das amostras em etanol levou à perda de elementos solúveis do tecido vegetal e diminuição da capacidade de adsorção de vapor d'água, causando maior estabilidade durante o armazenamento. Além disso, quanto maior o tempo de imersão menor foi o tempo de secagem e maior a redução no teor de fenólicos após secagem.

Rojas, Augusto e Cárcel (2020), ao estudaram a cinética de secagem e parâmetros de qualidade de fatias de maçã pré-tratadas com etanol (96% por 0, 10, 20 e 30 min) e posteriormente secas por ar quente em secador (50 °C) assistido por ultrassom (21,77 kHz), perceberem uma redução de 70% no tempo de secagem em comparação a amostra controle. Os autores relataram que o etanol afeta a resistência externa à transferência de massa e o US a resistência interna. Ainda, verificaram que o encolhimento das amostras diminuiu com o aumento do tempo de pré-tratamento e que o pré-tratamento melhorou as propriedades de reidratação.

Cunha *et al.* (2020), ao avaliarem a eficácia do uso do etanol, puro (99,5%) ou em solução (50%), associado ou não ao ultrassom (25 kHz) e/ou vácuo (0,03MPa) como forma de pré-tratamento de fatias de melão secas convectivamente (60 °C), verificaram que todos os pré-tratamentos reduziram o tempo de secagem das amostras quando comparado a amostra controle (sem pré-tratamento). O uso do etanol puro associado ao ultrassom, ao vácuo ou ultrassom e vácuo proporcionou os menores tempos de secagem quando comparados ao uso do etanol 50%. Entretanto, todas as secagens apresentaram redução nos parâmetros de qualidade sendo que as amostras submetidas ao pré-tratamento usando apenas etanol 50% resultaram em melões secos com a maior retenção de fenólicos totais, carotenoides totais e ácido ascórbico.

Santos *et al.* (2021), compararam os efeitos da imersão de fatias de cenouras por 30 min em etanol (99,8%), etanol associado ao US (25 kHz) e água associada ao US como formas de pré-tratamento a secagem convectiva (40 °C). Concluíram que o uso de etanol associado ao US reduziu o tempo de secagem em aproximadamente 50%, melhorou a taxa de reidratação e umidade final. Em relação ao teor carotenoides não foi observada diferença significativa entre os pré-tratamentos em virtude da temperatura de secagem utilizada.

A secagem, como as demais formas de processamento de frutas, pré-tratadas ou não, gera resíduos agroindustriais e efluentes que necessitam ser tratados antes de seu adequado descarte ou aproveitamento.

2.4 RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

Os resíduos industriais podem se tornar fonte de degradação ambiental se não tratados e descartados adequadamente (GIL; MAUPOEY, 2018). A portaria Nº 227/ 2011 define essa categoria como:

Entendem-se como resíduos industriais aqueles provenientes dos processos industriais, na forma sólida, líquida ou gasosa ou combinação dessas, e que por suas características físicas, químicas ou microbiológicas não se assemelham aos resíduos domésticos, como cinzas, lodos, óleos, materiais alcalinos ou ácidos, escórias, poeiras, borras, substâncias lixiviadas e aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como demais efluentes líquidos e emissões gasosas contaminantes atmosféricos (BRASIL, 2011).

Indústrias que processam matéria-prima agrícola, agroindústrias, geram grande quantidade de resíduos (cascas, folhas, caroços, sementes e bagaço). Assim, torna-se imprescindível o gerenciamento que busque tanto reduzir a geração dos resíduos quanto aumentar a taxa de reutilização, integral ou parcial, como recurso em outras cadeias produtivas (farmacêutica, alimentícia, química, entre outros) de forma a reduzir custos operacionais, minimizar impactos ambientais e garantir a sustentabilidade. Os resíduos agroindustriais em sua maioria são fontes de proteínas, carboidratos, fibras e compostos bioativos (CAMPOS *et al.*, 2020; LIMA *et al.*, 2017; SARAIVA *et al.*, 2018).

Em média, 30 a 40% do volume das frutas comercializadas *in natura* no Brasil tornam-se resíduos devido à ausência de boas práticas de colheita, transporte e/ ou armazenamento. Na agroindústria a geração de resíduos pode chegar até 70% do volume das frutas processadas a depender da fruta utilizada e do produto final desejado (BARROS; TOSI; ASSIS, 2017; GIL; MAUPOEY, 2018; SILVA; DUARTE; BARROSO, 2017).

Segundo Lima *et al.* (2018) e Hamzah *et al.* (2021), no caso do abacaxi, a geração de resíduo pode chegar a 80% da massa da fruta (coroa, cascas, folhas, núcleo e caules) durante as etapas de transporte, processamento e armazenamento.

Esses resíduos costumam ser usados como ração animal e fertilizantes, mas podem servir como matéria-prima para a obtenção de produtos com valor agregado, sendo uma alternativa tecnológica limpa e financeiramente interessante. Dentre as alternativas estudadas pode-se citar a produção de butanol (KHEDKAR *et al.*, 2018), bromelina (GIL; MAUPOEY, 2018), biochar (SHAKYA; AGARWAL, 2019), bioissorvente (ASTUTI *et al.*, 2019), não-tecido para isolamento acústico (THILAGAVATHI *et al.*, 2019), cultivo de *Saccharomyces cerevisiae* (UMESH; THAZEEM; PREETHI, 2019), farinha para biscoitos (SOUSA *et al.*, 2020; TOLEDO *et al.*, 2019), vinagre (TANAMOOL; CHANTARANGSEE; SOEMPHOL, 2020), bioetanol (CASABAR *et al.*, 2020) e compostos bioativos (BRITO *et al.*, 2021; CAMPOS *et al.*, 2020).

Resíduos quando incorretamente descartados ou subutilizados, representam perdas de matéria-prima e energia. Do mesmo modo, efluentes industriais ineficientemente tratados podem causar perdas financeiras (problemas nas instalações das fábricas e das estações de tratamento d'água) e ao meio ambiente (ANTUNES *et al.*, 2018; BOGUNIEWICZ-ZABLOCKA *et al.*, 2020).

2.5 EFLUENTES DA INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA

Efluente industrial é todo resíduo líquido gerado em diferentes fases da produção industrial. A NBR 9800/87 define esses efluentes como:

Despejos líquidos provenientes das áreas de processamento industrial, incluindo os originados nos processos de produção, as águas de lavagem de operação de limpeza e outras fontes, que comprovadamente apresentem poluição por produtos utilizados ou produzidos no estabelecimento industrial.

A natureza dos efluentes, assim como suas características físicas e químicas, depende diretamente da atividade da indústria geradora. Os efluentes da indústria alimentícia, por exemplo, podem apresentar uma variedade de contaminantes de origem microbiológicos e/ou química em decorrência da presença de conservantes, corantes, espessantes e sólidos suspensos além, de matéria orgânica (proteínas, lipídios e carboidratos), alta concentração de nitrogênio, elevada demanda química e bioquímica de oxigênio e variações de pH (BOGUNIEWICZ-ZABLOCKA *et al.*, 2020; PATANGE *et al.*, 2018).

Dentre os contaminantes presentes, os corantes, naturais ou sintéticos, se destacam pela facilidade de serem observados a olho nu e por serem em sua maioria compostos recalcitrantes. Sem o correto tratamento, a presença desses contaminantes inviabiliza a utilização para consumo humano e diminuem a transparência da água, dificultando a penetração da luz solar e reduzindo assim a fotossíntese da biota aquática (CAMARA *et al.*, 2020; COLLIVIGNARELLI *et al.*, 2019; KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018; SÁ; NUNES; BORGES, 2016).

A cada ano são fabricados, aproximadamente, 800 toneladas de corantes artificiais em todo o planeta, sendo 2/3 dessa produção corantes do tipo azo. Estima-se que 10 a 15% desses corantes são liberados diretamente no ambiente (ABD-ELHAKIM *et al.*, 2019; GUO *et al.*, 2020). No Brasil, a Resolução nº 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) expõe que qualquer fonte poluidora só deve ser diretamente lançada aos corpos hídricos, depois de devido tratamento e desde que atendam às condições, padrões e exigências legalmente estabelecidas (BRASIL, 2011b).

2.6 CORANTES

A humanidade faz uso de corantes naturais desde a antiguidade, registros de sua utilização por povos como os fenícios, chineses e egípcios datam de 3000 a.C. O Índigo era obtido a partir *indigofera anil* enquanto que tons de amarelo e vermelho eram obtidos, respectivamente, a partir das plantas *Krapp* e do *Safflor*. Citações ao uso de corantes como a páprica, cúrcuma, extrato de beterraba, pétalas de florese tinta de lula são encontrados

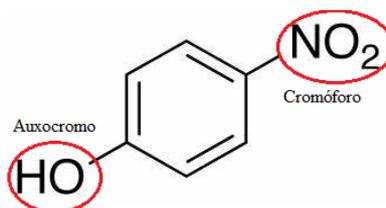
nos registros históricos, a exemplo da *Ilíada* de Homero, que relata a utilização do açafrão como um colorante (AI, 2019; BURROWS, 2009; KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018).

Em 1856, o químico britânico William Henry Perkin, preparou acidentalmente um corante púrpura, nomeado de malva, durante sua pesquisa para desenvolvimento de uma droga antimalárica (quinina). A malva apresenta a mesma cor (púrpura) de um corante natural extraído de moluscos que era, em decorrência de seu elevado valor, usado apenas nas vestimentas da nobreza e do clero (CAÑAMARES *et al.*, 2014; COOKSEY, 2019).

Essa descoberta desencadeou a síntese de outros corantes, passíveis de serem usados em diversas áreas, dentre as quais se pode destacar a têxtil e alimentícia. Por abranger uma ampla faixa do espectro visível e apresentar, em sua maioria, uniformidade de cor, elevado poder tintorial, isenção de contaminação microbiológica, estabilidade (a luz, oxigênio, calor e pH), neutralidade de sabor, prazo de validade prolongado e menor custo de produção o emprego de corantes sintéticos foi, progressivamente, substituindo os corantes naturais (AHMED *et al.*, 2021; KORZUN *et al.*, 2019; ZANONI; YAMANAKA, 2016).

De modo geral a molécula de um corante sintético pode ser dividida em três grupos funcionais: cromóforos, auxocromos e cromógenos (Figura 2).

Figura 2 - Estrutura química do *p*-hidroxinitrobenzeno com destaque aos grupos cromóforo e auxocromo.



Fonte: A autora, 2022.

Cromóforos são grupos funcionais com uma ou mais ligações insaturadas (azo, arilmetano, carbonila, nitro e nitroso), que determinam a tonalidade da cor em decorrência de sua capacidade de absorver na região do visível. Os auxocromos são os grupos funcionais doadores ou receptores de elétrons (amina, alquilamina, dialquilamina, sulfônico, hidroxila, metoxila e carboxila) que determinam a solubilidade e a intensidade do corante. Já os grupos cromógenos correspondem à estrutura do corante e são,

geralmente, caracterizados por anéis aromáticos (CARABET *et al.*, 2020; COLLIVIGNARELLI *et al.*; 2019; KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018; MCYOTTO *et al.*, 2021).

Os corantes sintéticos podem ser classificados de acordo com a estrutura química (azos, antraquinonas, ftalocianinas, entre outros.), método de aplicação (reativos, dispersivos, diretos, sulforosos, catiônicos, ácidos, entre outros.) ou o uso industrial (alimentícios, cosméticos, têxteis, farmacêuticos, entre outros) (MCYOTTO *et al.*, 2021; TIKHOMIROVA; RAMAZANOVA; APYARI, 2018).

2.6.1 Corantes alimentícios

A Resolução nº 44/1977, da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA) e a portaria 540/1997 da agência nacional de vigilância sanitária (ANVISA) definem corante alimentício (CA) como sendo o aditivo adicionado intencionalmente apenas para conferir, intensificar ou restaura a cor de um alimento ou bebida, sem a finalidade de nutrir.

Os CA são usados, por exemplo, na composição de bebidas não fermentadas, lácteos e pós para suco, com o objetivo de restituir a aparência perdida durante as etapas de processamento e assim gerar produtos com aspecto visual mais agradável ao consumidor final que associa a cor à qualidade, maturação e a conservação do alimento ou até mesmo mascarar alimentos de má qualidade (AHMED *et al.*, 2021; BEVZIUK *et al.*, 2018; CORRADINI, 2019; PRESSMAN *et al.*, 2017).

A Resolução nº 44/1977 da CNNPA subdivide os corantes alimentícios em:

- Orgânicos naturais - obtido a partir de vegetal, ou eventualmente, de animal, cujo princípio corante tenha sido isolado com o emprego de processo tecnológico adequado.
- Orgânicos sintéticos - obtido por síntese orgânica mediante o emprego de processo tecnológico adequado;

Artificiais - corante orgânico sintético não encontrado em produtos naturais.

Idênticos ao natural - corante orgânico sintético cuja estrutura química é semelhante à do princípio ativo isolado de corante orgânico natural.

- Inorgânicos - aquele obtido a partir de substâncias minerais e submetido a processos de elaboração e purificação adequados a seu emprego em alimento;
- Caramelos - o corante natural obtido pelo aquecimento de açúcares à temperatura superior ao ponto de fusão;
- Caramelos (processo amônia) - é o corante orgânico sintético idêntico ao natural obtido pelo processo amônia, desde que o teor de 4-metilimidazol não exceda no mesmo a 200 mg.kg^{-1} .

A Tabela 3 apresenta exemplos de CA autorizados no Brasil de acordo com as Resoluções nº 382 a 397/1999 da ANVISA e a Tabela 4 apresenta informações sobre os corantes orgânicos sintéticos artificiais permitidos no Brasil de acordo como Informe Técnico nº 68/2015 da ANVISA.

Tabela 3 - Corantes alimentícios autorizados pelas resoluções nº 382 a 388/1999 da ANVISA.

Classe do corante	Exemplos		
Orgânicos naturais	Antocianinas	Carotenoides	Páprica
	Betanina	Clorofila	Riboflavina
	Caramelo	Cochonilha	Xantofilas
	Carvão medicinal	Curcumina	
Orgânicos sintéticos artificiais	Amaranto (Bordeaux S)	Azul Patente	Tartrazina
	Amarelo Crepúsculo	Eritrosina	Verderápido
	Azorrubina	Indigotina	Vermelho 40
	Azul Brilhante	Ponceau 4R	
Orgânicos sintético idênticos aos naturais	Betacaroteno sintético	Complexo cúprico de clorofila e clorofilina	Éster etílico do ácido beta-Apo-8'carotenóico
	Beta-Apo-8'carotenal		
	Caramelo amônia	Dióxido de titânio	
Inorgânicos	Carbonato de cálcio		

Fonte: Adaptado de Brasil, 1999.

Pode-se observar que entre os corantes citados na Tabela 4 os do tipo azo se destacam. Essa classe de corante compreende compostos que apresentam, a exemplo do corante Amarelo Tartarizina (INS 102) (Figura 3), a ligação do tipo azo ($\text{N}=\text{N}$) e no mínimo um grupo sulfonato (SO_3^-). Como pode haver mais de um grupo azo presente na

molécula, esses corantes também podem ser diferenciados por monoazos, diazos, triazos ou poliazos (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018; ZANONI; YAMANAKA, 2016).

Tabela 4- Informações sobre dos corantes orgânicos sintéticos artificiais permitidos no Brasil.

Nome usual	Fórmula	Classe	Absorção (nm)	Cor
Amaranto	$C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$	Azo	523	Vermelho
Amarelo Crepúsculo	$C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$	Azo	480	Amarelo
Amarelo Tartrazina	$C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$	Azo	425	Amarelo
Azorrubina	$C_{20}H_{12}N_2Na_2O_7S_2$	Azo	515	Vermelho
Azul Brilhante	$C_{37}H_{34}N_2Na_2O_9S_3$	Trifenilmetano	629	Azul
Azul Patente V	$C_{27}H_{31}N_2Na_2O_6S_2$	Trifenilmetano	635	Azul
Eritrosina	$C_{20}H_6I_4Na_2O_3$	Xanteno	526	Vermelho
Indigotina	$C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$	Indigóide	610	Azul
Ponceau 4R	$C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$	Azo	505	Vermelho
Verde rápido	$C_{37}H_{34}N_2Na_2O_{10}S_3$	Trifenilmetano	625	Azul
Vermelho 40	$C_{18}H_{14}N_2Na_2O_8S_2$	Azo	502	Vermelho

Fonte: Adaptado de ZANONI; YAMANAKA, 2016 e BRASIL, 2015.

O corante Amarelo Tartrazina está entre os corantes tipo azo mais utilizados na indústria alimentícia e destaca-se principalmente nos produtos destinados ao público infantil (BATATA; JACOBSON, 2016; CARABET *et al.*, 2020; FIB, 2016; LEHMKUHLER *et al.*, 2020).

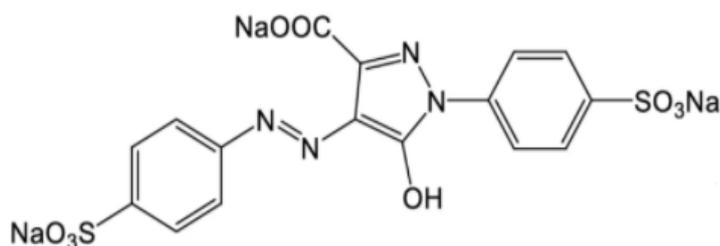
2.6.1.1 Amarelo Tartrazina

Amarelo Tartrazina (AT), *Food yellow* n°4, *FD&C yellow* n°5 ou sal tri-sódico 5-hidroxi-1-(4-sulfonil)-4-[(4-sulfonil)azo]-pirazole-3-carboxilato (Figura3), é um corante amarelo do tipo monoazo. É comumente utilizado na indústria alimentícia em produtos como sucos, doces, geleias, bolos, sorvetes e molhos isoladamente ou associado a outros corantes. Destaca-se por apresentar solubilidade em água e soluções alcoólicas; baixa reatividade com outros componentes (flavorizantes e aromatizantes) e estabilidade à luz, calor e umidade (ABD-ELHAKIM *et al.*, 2019; ZOUGHI *et al.*, 2021).

Porém, o grupo funcional azo e os anéis aromáticos são potencialmente tóxicos e prejudiciais à saúde. Estudos realizados por Abd-Elhakim *et al.* (2019), Albasher *et al.*

(2020), El-borm *et al.* (2020), Amin, Hameid e Elsttar (2010) e Shiralipour e Larki (2017), têm demonstrado que a ingestão de AT em quantidades superiores a ingestão diária aceitável (IDA) (Tabela 5) pode causar distúrbios hepáticos, cânceres, asma, alergias, problemas renais e alterações neurocomportamentais em crianças (AHMED *et al.*, 2021; AMEUR *et al.*, 2020; FAO, 2016; TIWARI; DEB, 2019).

Figura 3 - Estrutura química do corante AmareloTartrazina.



Fonte: BEVZIUK *et al.*, 2018.

Tabela 5- Ingestão diária aceita (IDA) do corante Tartrazina [mg.kg^{-1}]. FDA=*Food & Drug Administration*; JECFA= *Committee of Experts on Food Additives* e EFSA=*European Food Safety Authority*.

Corante	FDA dos EUA	JECFA	EFSA
Tartrazina	0-5	0-7,5	0-7,5

Fonte: Adaptado de LEHMKUHLER *et al.*, 2020.

Em decorrência dos possíveis efeitos adversos à saúde, o uso do corante AT é proibido em países como Áustria, Finlândia e Noruega. Enquanto que países como Estados Unidos e Brasil seu uso é restrito, permitido desde que sua presença seja informada, por extenso, no rótulo do produto (AMEUR *et al.*, 2020; BRASIL, 2002; ZANONI; YAMANAKA, 2016).

Por serem fontes poluidoras os efluentes contendo corantes devem ser devidamente tratados antes de serem despejados nos corpos hídricos. A alta resistência dos CA sintéticos à foto e à biodegradação consolida a necessidade do desenvolvimento de métodos de tratamento assim como o aperfeiçoamento dos métodos já existentes (BRASIL, 2011a; TIKHOMIROVA; RAMAZANOVA; APYARI, 2018).

2.7 TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO CORANTES

Efluentes coloridos (EC) em geral, se lançados diretamente nos corpos d'água podem ser perigosos a saúde e ao meio ambiente. Dentre os corantes sintéticos os do grupo azo se destacam por serem recalcitrantes e fortemente solúveis. Assim, as indústrias geradoras desse tipo de efluentes podem fazer uso de diferentes métodos de tratamento (Tabela 6), combinados ou não, para atingirem a degradação completa das substâncias coloridas ou apenas a descoloração do efluente (BOGUNIEWICZ-ZABLOCKA *et al.*, 2020; COLLIVIGNARELL *et al.*, 2019).

Os processos biológicos, à base de bactérias ou fungos, têm se mostrado eficientes na remoção de corantes alcançando a mineralização dos contaminantes. Porém, tem a biodegradabilidade limitada a forma de operação (anaeróbicos e/ou aeróbicos) e a concentração do corante no efluente. Em altas concentrações, os corantes são tóxicos para o crescimento microbiano (BAHIA *et al.*, 2018; URIBE-ARIZMENDI *et al.*, 2020).

Tabela6 - Principais tratamentos para descoloração de efluentes.

Processo	Métodos	
Químico	Reagentes a base de cloro	UV + TiO ₂
	Ozônio (O ₃)	Baseados em radicais sulfato
	Peróxidos (H ₂ O ₂)	Processos Fenton
	Oxidação úmida	Baseados em O ₃ (+ UV;+ H ₂ O ₂ e + UV)
Físico-Químico	Adsorção	Filtração por membranas
	Coagulação	Floculação
Eletroquímicos	Oxidação anódica	Eletro-Fenton
	Eletrocoagulação	
Biológico	Reator de biomassa	Tratamento Fúngico

Fonte: Adaptado de COLLIVIGNARELLI *et al.*, 2019.

Os processos eletroquímicos apesar de possibilitarem efetiva descoloração dos EC por decompor compostos orgânicos persistentes e recalcitrantes, sem uso de agentes oxidantes ou formação de lodo, ainda tem sua aplicação em escala industrial limitada pelo custo energético e tempo de operação (ABDELHAY *et al.*, 2021; COLLIVIGNARELLI *et al.*, 2019).

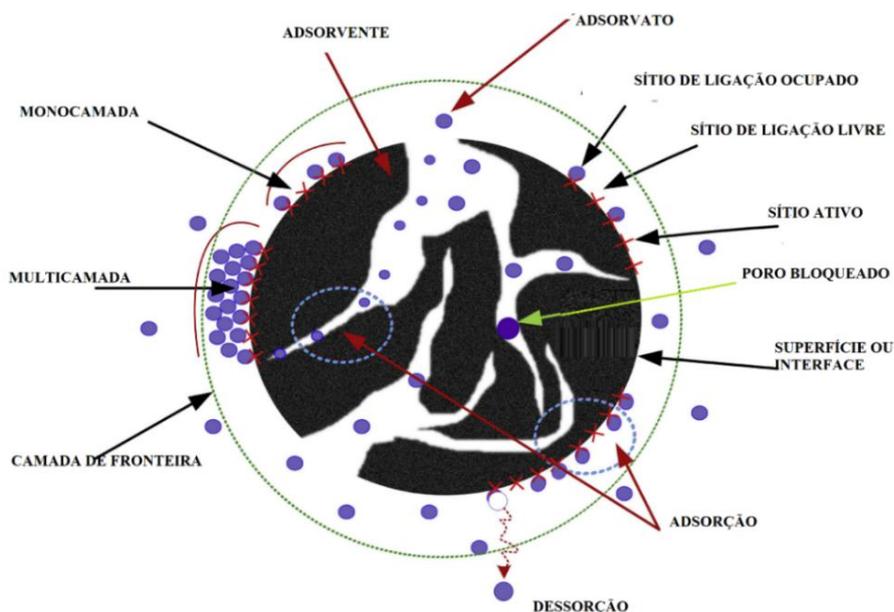
Os processos químicos são capazes de mineralizar as substâncias orgânicas poluentes ou oxidá-las a compostos menos complexos de menor toxicidade e/ou maior biodegradabilidade. Enquanto que os processos físico-químicos, baseados na separação de fases, transferem os poluentes dos EC para resíduos que terão destinação adequada (KAUR *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2016; NEVES *et al.*, 2020).

Entre os métodos citados na Tabela 6, a adsorção se destaca por ser eficiente na remoção de cor de efluentes industriais. Oferece facilidade de operação, eficiência energética, possibilidade de regeneração do adsorvente e recuperação do adsorvato, assim como a possibilidade de uso de diferentes materiais como adsorventes (ANTUNES *et al.*, 2015; BAIG; FAIZAN; SAJID, 2021; CAMARA *et al.*, 2020; TANK; HAMEED, 2017; ZAZYCKI *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2020).

2.8 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno de transferência de massa que envolve o contato de um adsorvato (fase fluida) com a superfície externa ou interna (poros) de um adsorvente (fase rígida). Durante o processo de adsorção o adsorvato liga-se aos sítios disponíveis na superfície externa e, principalmente, no interior dos poros do adsorvente (Figura 4). Já a remoção das moléculas anteriormente adsorvidas é chamada de dessorção. Quanto maior a área de contato, maior deverá ser a capacidade de adsorção do material (BAIG; FAIZAN; SAJID, 2021; NASCIMENTO *et al.*, 2014a; TRAN *et al.*, 2017).

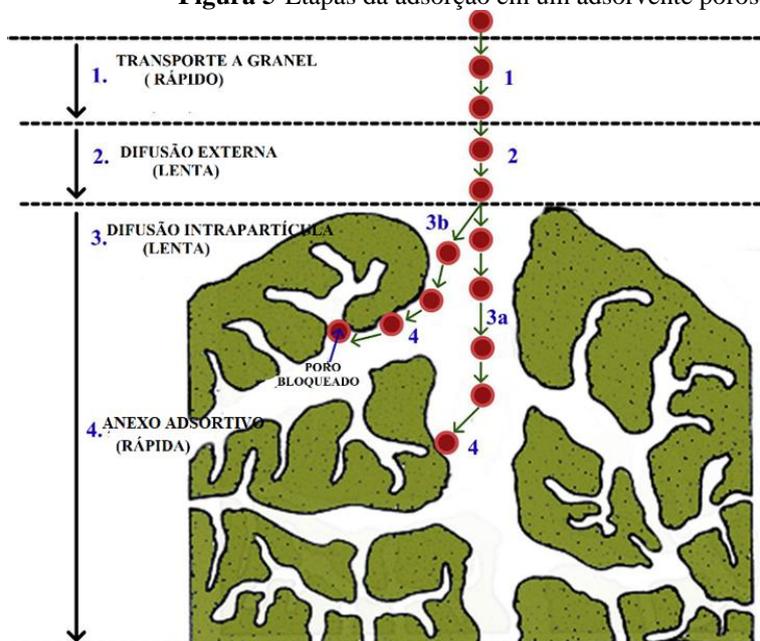
Figura 4-Esquema dos termos usados no estudo da adsorção.



Fonte: Adaptado de TRAK *et al.*, 2017.

Durante a adsorção, quatro etapas são observadas (Figura 5): (1) “transporte a granel”, que ocorre instantaneamente após a transferência do adsorvente para a solução contendo o adsorvato; (2) difusão externa, que ocorre lentamente e caracteriza-se pelo movimento do adsorvato da fase fluida para a superfície externa do adsorvente; (3) difusão intrapartícula, que ocorre lentamente e envolve o transporte do adsorvato da superfície externa para o interior dos poros do adsorvente e (4) anexo adsortivo, que é a fase final da adsorção e ocorre nos sítios disponíveis do adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014a; TAN; HAMEED, 2017).

Figura 5-Etapas da adsorção em um adsorvente poroso.



Fonte: Adaptado de TRAK; HAMEED, 2017.

O processo de adsorção depende das condições operacionais (pH, temperatura, dose do adsorvente e concentração da solução); da natureza do adsorvato (polaridade, tamanho da molécula, solubilidade, acidez ou basicidade) e das características do adsorvente (área superficial, hidrofobicidade, densidade, grupos funcionais de superfície, potencial zeta e tamanho dos poros (microporos ($< 20 \text{ \AA}$), mesoporos ($20\text{-}500 \text{ \AA}$) e macroporos ($> 500 \text{ \AA}$)) (IUPAC, 1997; PATHIRANA *et al.*, 2020).

Segundo Baltar (2010) a adsorção é um fenômeno espontâneo e exotérmico, sendo o calor cedido pela reação denominado de calor de adsorção. O calor de adsorção pode ter intensidades diferentes dependendo do tipo de interação de origem (ligações de

hidrogênio, interações de *Van de Waals*, interações covalentes, eletrostáticas). O adsorvente pode interagir com o adsorvato através de forças de natureza física (fisissorção) ou química (quimissorção).

Na fisissorção as interações são regidas por forças intermoleculares não específicas (forças de *Van der Waals*) de modo que a adsorção se dá de forma rápida e reversível apresentando calor de adsorção inferior a 20 kcal.mol^{-1} e possibilidade de formar multicamadas (Figura 4). Já na quimissorção tem-se a atuação de forças específicas capazes de formar ligações químicas, geralmente covalentes, entre o adsorvente e o adsorvato de modo que a adsorção se dá de forma irreversível e na maioria das vezes lenta, apresentando calor de adsorção superior a 80 kcal.mol^{-1} e formação de monocamada (Figura 4) (BALTAR, 2010; MURGA, CAMPOS E SIGNINI, 2021; NASCIMENTO *et al.*, 2014a; SÁ; NUNES; BORGES, 2016).

Quando o adsorvente entra em contato com um fluido contendo certa concentração de algum adsorvato, a adsorção (física ou química) ocorre até que o estado de equilíbrio seja alcançado (NASCIMENTO *et al.*, 2014a; VELOSO *et al.*, 2020). As interações entre a superfície do adsorvente e o adsorvato podem ser avaliadas por meio de estudos cinéticos, isotermas de adsorção e parâmetros termodinâmicos.

2.8.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade com a qual o adsorvato se liga ao adsorvente. Isto é, expressa a taxa de remoção do adsorvato em relação ao tempo. A velocidade de adsorção pode ser afetada por condições operacionais (agitação, tempo de contato, temperatura) e características físico-químicas do adsorvato (peso molecular, solubilidade, entre outros), do adsorvente (tamanho dos poros, área superficial, hidrofobicidade, entre outros) e da solução (concentração, pH, entre outros) (NASCIMENTO *et al.*, 2014a; PAZ; GARNICA; CURBELO, 2018).

Segundo Tank e Hameed (2017) os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula são os mais tradicionalmente utilizados no estudo da adsorção em meio líquido.

O modelo de pseudo-primeira ordem (PPO) é dado pela Equação 3, proposta por Lagergren (1898). Este modelo admite que a taxa de sorção é proporcional a quantidade de sítios ativos disponíveis no adsorvente.

$$\frac{dq_e}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

Após integração, aplicando-se as condições de contorno $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$, a Equação 3 gera a Equação 4.

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (4)$$

Em que q_e e q_t são, respectivamente, a quantidade de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t [mg.g^{-1}], t é o tempo [min] e K_1 é a constante cinética de pseudo-primeira ordem [min^{-1}].

O modelo de pseudo-segunda ordem (PSO) é dado pela Equação 5, proposta por Ho e Mckay (1998).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

Após integração, aplicando-se as condições de contorno $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$, a Equação 5, gera a Equação 6.

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad (6)$$

Em que K_2 é a constante cinética de pseudo-segunda ordem [$\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$].

O modelo de difusão intrapartícula descrito por Weber e Morris (1936) é expresso pela Equação 7.

$$q_t = k_{dif} t^{1/2} + C \quad (7)$$

Em que C é uma constante relacionada com a resistência à difusão [mg.g^{-1}] e k_{dif} é a constante de difusão intrapartícula [$\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$]. O valor de k_{dif} pode ser obtido da inclinação e o valor de C da intersecção da curva de um gráfico qt versus $t^{1/2}$.

2.8.2 Isotermas de adsorção

Isotermas de adsorção são curvas usadas para avaliar a capacidade de adsorção, a temperatura constante, de um determinado adsorvato em um adsorvente específico. Quando adsorvatos (moléculas ou íons) presentes em um fluido entram em contato com adsorventes tendem a migrar do fluido para a superfície do adsorvente até que sua concentração na fase fluida permaneça constante. Quando o estado de equilíbrio é alcançado a capacidade adsorptiva (Equação 8) e o percentual de remoção (Equação 9) podem ser mensurados (BAIG; FAIZAN; SAJID, 2021; NASCIMENTO *et al.*, 2014a; VELOSO *et al.*, 2020).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (8)$$

$$\% \text{ Remoção} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (9)$$

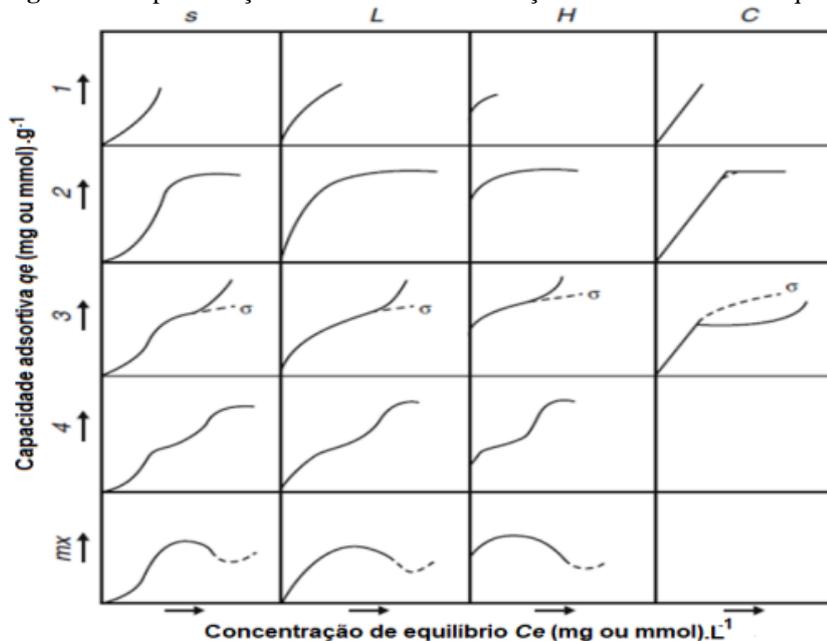
Em que q_e é a quantidade de adsorvato adsorvidono equilíbrio [mg.g^{-1}]; C_0 é a concentração inicial do adsorvato [mg.L^{-1}]; C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio [mg.L^{-1}]; V o volume da solução [L] e m a massa do adsorvente[g].

Com os dados das Equações 8 e 9 pode-se construir gráficos (isotermas) dos valores de q_e em função de C_e . Essas isotermas podem apresentar-se de diferentes formas a depender do mecanismo de adsorção e das características físicas do adsorvente e tem potencial de sugerir o tipo de adsorção que ocorre entre o adsorvente e o adsorvato (OLIVEIRA; COELHO; MELO, 2018).

Existem diversas classificações para o estudo das isotermas entre elas a proposta por Giles *et al.* (1974). Essa classificação busca descrever o processo de adsorção em meio aquoso e baseia-se nas inclinações e curvaturas das isotermas (S; L; H; C). Os subgrupos são determinados pela influência das altas concentrações: Subgrupo 1 não

apresenta platôs, subgrupo 2 apresenta 1 platô, subgrupo 3 tem um ponto de inflexão, subgrupo 4 apresenta 2 platôs (Figura 6).

Figura 6 - Representação das isothermas de adsorção em sistema sólido-líquido.

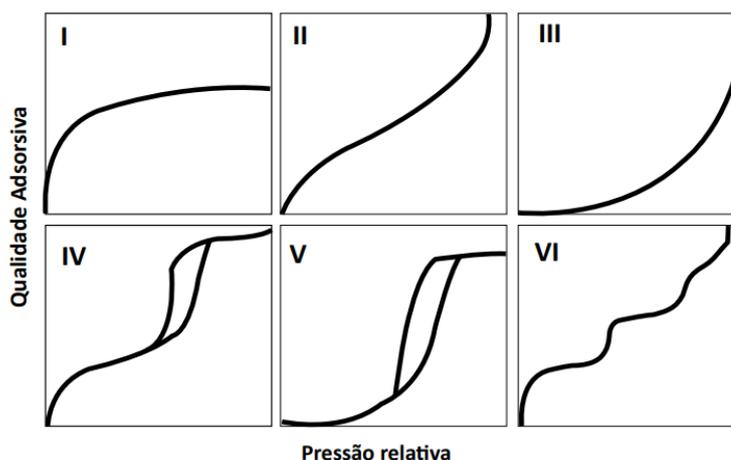


Fonte: Adaptado de Giles *et al.* (1974).

As isothermas do tipo S possuem forma sigmoide, com ponto de inflexão, indicando que o processo adsorvivo não é favorável a baixas concentrações. As isothermas L têm forma convexa, sugerindo que o aumento no número de sítios ativos ocupados, aumenta a dificuldade de interação entre os sítios ativos vagos e outras moléculas de adsorvato. As isothermas do tipo H apresentam semelhança com as do tipo L, mas apresentam início praticamente vertical, indicando que a afinidade de sorção é elevada mesmo em soluções diluídas. As isothermas tipo C são definidas pela afinidade de sorção constante, expressa por uma linha reta (OLIVEIRA; COELHO; MELO, 2018; SOUSA *et al.*, 2021; SILVA *et al.*, 2021).

Quando o estudo da adsorção é realizado com o objetivo de se estimar informações sobre a área específica e a estrutura porosa de um sólido a classificação proposta pela (IUPAC) em 1982 apresenta-se viável. A IUPAC classificou as isothermas de adsorção sólido-gás (fisissorção) de acordo com a natureza dos adsorventes, especialmente em relação à tipologia dos poros do material (Figura 7).

Figura 7- Classificação das isotermas de adsorção de acordo com a IUPAC.



Fonte: Adaptado de SOUSA *et al.*; 2021.

As isotermas do tipo I indicam adsorção em sólidos microporosos. O limite de captação depende do volume de microporos acessíveis. As isotermas do tipo II e III são observadas nos sólidos não-porosos ou macroporosos. As isotermas do tipo IV e V são observadas em sólidos mesoporosos e tem como característica seu ciclo de histerese que é atribuída as isotermas de adsorção / dessorção não corresponderem. Estes tipos podem ser considerados uma combinação de isotermas de adsorção de Tipo I e Tipo II. A isoterma do tipo VI é observada na adsorção de um gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme. (NASCIMENTO *et al.*, 2014a; SOUSA *et al.*, 2021).

As isotermas também podem ser expressas por modelos matemáticos como os propostos por Langmuir, Freundlich e Sips.

- Modelo Langmuir

O modelo proposto por Langmuir (Equação 10) considera que a adsorção é (1) superficial, (2) que todos os sítios adsorvem apenas uma molécula (monocamada), (3) que a superfície é energeticamente homogênea e (4) que as moléculas adsorvidas na monocamada não interagem entre si (BAIG; FAIZAN; SAJID, 2021; PAZ; GARNICA; CURBELO, 2018; SILVA *et al.*, 2021).

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (10)$$

Em que q_e é quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio [mg.g^{-1}], q_{max} a capacidade máxima adsorvativa [mg.g^{-1}], K_L a constante de equilíbrio de Langmuir [L.mg^{-1}] e C_e a concentração do adsorvato no equilíbrio na fase fluida [mg.L^{-1}].

Para verificar se o processo de adsorção é favorável ou não pode ser expresso um fator de separação R_L [adimensional], conforme observado na Equação 11. O valor R_L indica se a isoterma de adsorção é desfavorável ($R_L > 1$), favorável ($0 < R_L < 1$), linear ($R_L = 1$) ou irreversível ($R_L = 0$) (ANTUNES, 2018; OLIVEIRA; COELHO; MELO, 2018).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (11)$$

Em que R_L é o fator de separação e C_0 a concentração inicial do adsorvato [mg.L^{-1}].

- Modelo de Freundlich

O Modelo de Freundlich estabelece uma relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução. Este modelo considera que a superfícies do adsorvente possui (1) sítios energeticamente heterogêneos, (2) que há formação de multicamadas e (3) que não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorvato (BAIG; FAIZAN; SAJID, 2021; BARROS; CARVALHO; RIBEIRO, 2017; PAZ; GARNICA; CURBELO, 2018).

Admitindo-se a distribuição logarítmica de sítios ativos a equação para um sistema monocomponente pode ser descrita pela Equação 12.

$$q_e = K_F C_e^{1/n_f} \quad (12)$$

Em que K_F é constante de equilíbrio de Freundlich [$\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$] e n_f [adimensional] é o parâmetro do modelo que indica a eficiência do processo.

- Modelo de Sips

O modelo de Sips (SIPS, 1948) combina características dos modelos de Langmuir e Freundlich. O modelo de Sips representa melhor o processo de sorção quando a concentração do adsorvato é elevada. Em baixas concentrações de adsorvato, o modelo de Sips comporta-se como o modelo de Freundlich, já em altas concentrações de

adsorvato comporta-se como o modelo de Langmuir (NAYAK; PAL, 2018). A Equação 13 expõe a forma não-linearizada do modelo de Sips.

$$q_e = \frac{q_{ms} K_s c_e^{1/n_s}}{1 + K_s c_e^{1/n_s}} \quad (13)$$

Em que q_{ms} a capacidade máxima de adsorção de Sips [mg.g^{-1}], K_s a constante de equilíbrio de Sips [L.mg^{-1}] e n_s [adimensional] é o parâmetro do modelo.

2.8.3 Termodinâmica do processo de adsorção

O estudo das isotermas costuma ocorrer em conjunto com a avaliação da termodinâmica do processo de adsorção. A variação da energia livre de Gibbs (ΔG^0), entalpia (ΔH^0) e entropia (ΔS^0) são parâmetros que podem oferecer informações sobre a espontaneidade do processo, o caráter endotérmico ou exotérmico do experimento e o tipo de adsorção realizada (BAIG; FAIZAN; SAJID, 2021; PAZ; GARNICA; CURBELO, 2018).

Com a constante de equilíbrio (K_e^0) obtida do estudo das isotermas, a viabilidade do processo de adsorção pode ser verificada com o auxílio da Equação 14.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_e^0 \quad (14)$$

Em que ΔG^0 é a variação da energia livre de Gibbs [J.mol^{-1}], R é a constante dos gases em [$\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$], T a temperatura [K] e K_e^0 é constante de equilíbrio termodinâmico [adimensional].

Segundo Tran *et al.* (2017), deve-se adimensionalizar a constante de equilíbrio (K_e) transformando-a em K_e^0 , para evitar erros no cálculo dos parâmetros termodinâmicos (Equação 15).

$$K_e^0 = MM \times 1000 \times 55,5 \times K_e \quad (15)$$

Em que MM é o massa molar do adsorvato [g.mol^{-1}], 1000 o fator de conversão de milimols para mols e 55,5 é o número de mols de molécula de água em 1L de água pura.

A equação 14 é usada diretamente apenas quando K_e é expresso em $L.mmol^{-1}$. Relacionando-se a Equação 16 com a equação 14 obtém-se a Equação 17.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (16)$$

$$\ln k_e^0 = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (17)$$

Em que ΔH^0 é a variação de entalpia padrão [$J.mol^{-1}$] e ΔS^0 é a variação de entropia padrão [$J.mol^{-1}.K^{-1}$]

Construindo-se o gráfico de $\ln k_e^0$ em função do inverso da temperatura (T^{-1}) é possível determinar os valores de ΔH^0 e ΔS^0 . Sendo ΔH^0 dado pela inclinação da curva e ΔS^0 pela interseção da reta com o eixo das ordenadas.

2.9 DESSORÇÃO

Os principais objetivos da dessorção são recuperar o adsorvato e restaurar o adsorvente. Os processos de dessorção podem ser influenciados por fatores, como, temperatura, concentração do adsorvato e da solução regenerante, pH e tipo de adsorção (quimissorção ou fisiossorção). Uma dessorção eficiente pode proporcionar a diminuição da necessidade de descarte dos adsorventes saturados e possibilitar seu reuso. Assim, proporcionar redução de custos (BHATTI *et al.*, 2020; MOMINA; MOHAMMAD; ISAMIL, 2020). A eficiência da dessorção ($E\%$) pode ser calculada com o auxílio das equações 18 e 19.

$$q_d = V \cdot \frac{C_f}{m_{des}} \quad (18)$$

$$E\% = \frac{q_d}{q_e} \times 100 \quad (19)$$

Em que q_d é a quantidade de adsorvato dessorvido [$mg.g^{-1}$]; V é o volume de eluente utilizado na dessorção [L]; C_f é a concentração final do adsorvato na solução [$mg.L^{-1}$]; m_{ad} é a massa de adsorvente utilizada na adsorção [g]; q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio [$mg.g^{-1}$].

2.10 ADSORVENTES

Adsorventes são substâncias porosas que apresentam elevada área superficial em relação a sua massa. Entre os adsorventes mais utilizados comercialmente destacam-se o carvão ativado, as peneiras moleculares (zeólitas), argilas, sílica mesoporosa, aluminas ativadas, resinas poliméricas e estruturas metal-orgânicas (TANK; HAMEED, 2017).

Para a remoção de corantes o carbono ativado apresenta capacidade de adsorção amplamente reconhecida. Porém, seu uso é impactado por seu custo. Assim, a busca por alternativas mais baratas e igualmente eficientes tem ganhado desta que. Dentre essas alternativas tem-se os biossorventes produzidos a partir de resíduos agroindustriais pois oferecem, entre outros benefícios, baixo custo, reciclabilidade, sustentabilidade e preservação ambiental (FEGOUSSE *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2018; ZAZYCKI *et al.*, 2020)

Os biossorventes são adsorventes oriundos da biomassa inativa (sem atividade metabólica), ricos em celulose, hemicelulose e pectina, que possuem em sua parede celular grupos orgânicos, como álcoois, aldeídos, ésteres, fenóis, ácidos carboxílicos, aminas e amidas. A existência desses grupos funcionais depende da biomassa utilizada, origem e processamento (BARROS; CARVALHO; RIBEIRO, 2017; HAMZAH *et al.*, 2021).

Dentre os resíduos agroindustriais utilizados como fonte de biomassa para a produção de biossorventes podemos citar: Caroço de damasco (ALBROOMI *et al.*, 2017); Mesocarpo do coco verde (OLIVEIRA; COELHO; NETO, 2018); bagaço de cana (PAZ; GARNICA; CURBELO, 2018); Casca de eucalipto (FARIAS; SOARES; RODRIGUES, 2018); Casca de abacaxi (ANTUNES *et al.*, 2018; FEGOUSSE *et al.*, 2019; SHAKYA; AGARWAL, 2019); Casca de pequi (BRANDÃO; QUEIROZ; SILVA, 2020); Galhos de *Pterocarpus indicus* (ZUBIR E ZAINI, 2020); Folhas de abacaxizeiro (HASSAN *et al.*, 2020); Semente de quiabo (NAYAK; PAL, 2020); Caroço de açaí (SOUSA *et al.*, 2021); Casca de maracujá (CASTRO *et al.*, 2021); Resíduo de dendê (BALOO *et al.*, 2021); Mesocarpo da castanha de caju (SILVA *et al.*, 2021); Palha de milho (SCHMIDT *et al.*, 2021).

Yuliusman *et al.* (2018) ao compararam a área superficial e o tamanho dos poros de adsorventes produzidos a partir de coroa do abacaxi via carbonização produzidos via

ativação química (KOH) seguida ou não de física (N₂), concluíram que a ativação química seguida de física foi a que produziu adsorventes com maior área superficial.

Astuti *et al.* (2019) produziram carbono ativado magnetizado (CAM) utilizando coroa de abacaxi como material precursor. O CAM foi preparado por ativação química (KOH) associada a aquecimento via micro-ondas e impregnação de Fe₃O₄ e sua viabilidade foi testada com sucesso na remoção do corante violeta de metila de uma solução aquosa. O comportamento da adsorção foi descrito pelo modelo de isoterma de Redlich-Peterson.

Latif *et al.* (2021) ao estudar o efeito do tempo de ativação na capacidade adsorptiva de um adsorvente preparado a partir da coroa do abacaxi, utilizando o corante preto reativo 5 como adsorvato. Concluíram que o tempo de ativação não produziu diferença significativa na capacidade adsorptiva do adsorvente produzido e que a cinética do processo adsorptivo pode ser expressa por um modelo de pseudo-segunda ordem.

A remoção do corante Amarelo Tartrazina (AT) de efluentes ou soluções aquosas, através de adsorção, também foi motivo de estudo. Banerjee e Chattopadhyaya (2017), ao usarem pó de serra como adsorvente concluíram que o pó é eficiente na remoção de AT de soluções aquosas apenas quando o pH do meio está abaixo do pH_{pcz}, chegando a remover 97% do corante presente na solução (1 mg.L⁻¹) em pH 3.

Reck *et al.* (2018) compararam o processo de adsorção de AT (15 mg.L⁻¹) em um adsorvente natural (sementes de *Moringa oleífera*) a de um carvão ativado (coco de babaçu) e observaram que (i) a cinética que melhor descreve a adsorção do adsorvente natural foi a de pseudo-primeira ordem, (ii) a que melhor descreve a adsorção em carvão ativado foi a de pseudo-segunda ordem e que (iii) a isoterma de Freundlich descreve bem os dois processos.

Gautam *et al.* (2019) avaliaram o processo de adsorção dos corantes AT e vermelho alizarina S em adsorventes a base de casca de laranja, resíduos de flores e ervas. Verificaram que para o AT (i) o meio ácido favoreceu o processo de adsorção, especialmente o pH 2, (ii) o modelo cinético que melhor descreve o processo é o de pseudo-segunda ordem e que (iii) os dados de equilíbrio foram melhor ajustados ao modelo Freundlich em comparação com o modelo Langmuir.

Chukwuemeka-Okorie *et al.* (2021) utilizaram biomassa de mandioca ativada com H_3PO_4 como adsorvente para remoção de AT e Amarelo crepúsculo de uma efluente simulado e concluíram que (i) a isoterma mais adequada ao processo estudado foi a Freundlich e que (ii) a remoção de AT foi favorecida pelo aumento da temperatura e redução de pH.

Tovar, Ortíz e Delgado (2021) ao realizarem estudos cinéticos e de equilíbrio da adsorção de AT (40, 70 e 100 $mg.L^{-1}$) em adsorventes que tem mesocarpo de coco (*Cocos nucifera*) como precursor observaram que o equilíbrio do processo de adsorção é alcançado em 30 min e que 97% do corante é removido nos primeiros 5 min, sendo o modelo de pseudo-segunda ordem o que melhor descreve a cinética de adsorção.

3 MATERIAIS E METÓDOS

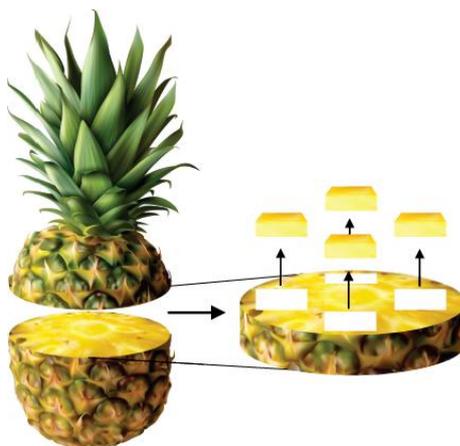
Neste capítulo são descritos os procedimentos utilizados nas duas etapas do projeto: secagem convectiva da polpa do abacaxi e aproveitamento da coroa do abacaxi, como precursor de um adsorvente.

3.1 SECAGEM CONVECTIVA DA POLPA DO ABACAXI

Foram utilizados abacaxis, do cultivar Pérola, obtidos em mercado local (Recife/Brasil). As frutas foram selecionadas de acordo com as características de maturação correspondentes a tamanho, formato e teor de sólidos solúveis entre 12 e 14 °Brix, de modo a obterem-se amostras o mais padronizadas possível. O teor de sólidos solúveis foi determinado utilizando-se um refratômetro portátil (Atago[®], modelo Pocket PAL-3) e observada à leitura a 20 °C, apenas nos abacaxis *in natura* (AOAC, 2002).

Os abacaxis foram lavados em água corrente com detergente neutro, secos em papel absorvente e cortados em fatias na porção medial. Com o auxílio de um molde e de uma faca em aço inoxidável, obtiveram-se amostras quadradas (2,0 x 2,0 cm) de 0,2 cm de espessura (Figura 8). As amostras foram imediatamente utilizadas nos experimentos de caracterização e secagem (com e sem pré-tratamento).

Figura 8 - Representação esquemática da obtenção de amostras de abacaxi.



Fonte: A autora, 2022.

3.1.1 Pré-tratamento

As fatias de abacaxi foram submetidas a diferentes pré-tratamentos, utilizando o etanol (Vetec, 95% de pureza) associado ou não ao uso de ultrassom (Tabela 7).

Para cada pré-tratamento seis amostras do mesmo abacaxi foram pesadas em balança semianalítica (Gehaka[®], modelo BK4001) e transferidas para béqueres de 250 mL contendo etanol (puro ou em solução aquosa), utilizando a proporção 0,25 g amostra. mL⁻¹ solução. Os béqueres correspondentes aos pré-tratamentos E50US e E100US foram colocados em um banho ultrassônico (Unique[®], modelo 2850A) com frequência de 25 Hz e intensidade de 4870 W. m⁻² por 10 min, conforme Azoubel *et al.* (2010) e Magalhães *et al.* (2017). No caso das amostras E100 e E50 o ultrassom não foi usado, mantendo-se apenas o tempo de contato.

Tabela 7- Descrição das amostras com suas respectivas siglas de identificação.

Nomenclatura	Descrição da amostra
CONT	Amostra controle, sem pré-tratamento
E50	Pré-tratadas por imersão em solução 1:1 etanol (95% puro) e água destilada (v/v)
E100	Pré-tratadas por imersão em etanol (95% puro)
E50US	Pré-tratadas por imersão em solução 1:1 etanol (95% puro) e água destilada (v/v), assistidas por ultrassom
E100US	Pré-tratadas por imersão em etanol (95% de puro), assistidas por ultrassom

Fonte: A autora, 2022.

3.1.2 Secagem

As amostras com e sem pré-tratamento foram secas utilizando-se um secador de leito fixo de aço inoxidável (Maq'nagua), velocidade do ar de secagem 2,0 m.s⁻¹ e temperatura de 60 °C. As amostras foram pesadas a cada 15 min na primeira hora de secagem e, posteriormente, a cada 30 min, até obter-se três pesagens consecutivas com massa constante, conforme Cunha *et al.* (2020).

O estudo da cinética de secagem das amostras com e sem pré-tratamento foi realizada utilizando-se os dados do teor de umidade (Equação 1) em função do tempo, aplicando cinco modelos de camada fina (Tabela 2). Para verificação do ajuste dos

modelos aos dados experimentais, foi calculado o erro médio relativo (P) (Equação 20), sendo considerado preditivo o modelo que apresentasse valores de P menores que 10%, conforme Lomauro, Bakshi e Labuza (1985), bem como a obtenção de um coeficiente de determinação (R^2) mais próximo de 1. Para o cálculo da D_{ef} , utilizou-se o modelo difusional (Equação 2).

$$P = \frac{100}{N} \sum \frac{M_p - M_e}{M_p} \quad (20)$$

Em que M_p são valores preditos pelo modelo; M_e são valores obtidos experimentalmente e N o número de pontos experimentais.

3.1.3 Avaliação da qualidade

Para a avaliação da qualidade das amostras com e sem (controle) pré-tratamento, as amostras foram secas até atingirem o teor de umidade de 0,19 kg H₂O. kg de massa seca⁻¹ (equivalente a 16% em base úmida), estando em conformidade com a Resolução n° 272/05 da ANVISA (BRASIL, 2005).

O teor de umidade, atividade da água, cor, ácido ascórbico, fenólicos totais e carotenoides totais foram determinados em todas as amostras secas para posterior comparação com os valores da amostra *in natura*. As determinações foram feitas em triplicata, exceto para a cor, que foi feita em sextuplicata (três vezes em cada face da amostra).

- Determinação da umidade e da atividade da água

A umidade foi quantificada através do método de secagem em estufa (Sterilifer[®]), a pressão atmosférica, com temperatura interna de 105 ± 1 °C por 24 h (AOAC, 2002). Os resultados expressos em porcentagem (%). A atividade da água foi quantificada utilizando-se o aparelho analisador de atividade de água (Decagon[®], modelo Pawkit) à temperatura de 25 °C.

- Determinação da cor

Para a análise de cor, foram feitas três medidas em cada face da amostra, utilizando um colorímetro portátil (Konica Minolta[®], modelo CM-600D) previamente calibrado. Os

resultados foram obtidos com base nas coordenadas CIELAB. Esse sistema de coordenadas fornece uma diferenciação em três eixos perpendiculares: L* (preto = 0; branco = 100); a* (verde (-) ao vermelho (+)) e b* (azul (-) ao amarelo (+)). A partir desses dados foi possível calcular a diferença média de cor (ΔE) entre a amostra *in natura* e as amostras secas (Equação 21) (PATHARE; OPARA; AL-SAID, 2013).

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_o^*)^2 + (a^* - a_o^*)^2 + (b^* - b_o^*)^2} \quad (21)$$

Em que L_o^* e L^* são as luminosidades da fruta antes e depois da secagem, respectivamente; a_o^* e a^* são as intensidades das cores vermelha (valor positivo) e verde (valor negativo) da fruta antes e depois da secagem, respectivamente e b_o^* e b^* são as intensidades das cores amarela (valor positivo) e azul (valor negativo) da fruta antes e depois da secagem, respectivamente.

- Determinação do teor de ácido ascórbico

A determinação do teor de ácido ascórbico foi feita utilizando-se a metodologia de *Strohecker e Henning* (1967). Foram maceradas seis fatias de cada amostra em 30 mL da solução de ácido oxálico 0,5% (Dinâmica, 99,5% de pureza), com o auxílio de um almofariz e um pistilo. Na sequência o extrato foi filtrado a vácuo. Posteriormente, 5 mL do filtrado foram titulados com o indicador 2,6-diclorofenol-indofenol gelado até atingir o ponto de equivalência, caracterizado pela coloração rósea. Os resultados foram expressos em mg de ácido ascórbico por 100 g da amostra seca.

- Determinação do teor de carotenóides totais

A determinação do conteúdo total de carotenoides presentes na amostra foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Rodriguez-Amaya (2001). O extrato foi preparado agitando-se a 200 rpm por 60 min, em mesa agitadora (Marconi[®], modelo MA139/CFT). As amostras *in natura* e secas foram imersas em 40 mL de propanona (Dinâmica, 99,5% de pureza). Após agitação, o extrato foi filtrado a vácuo e lavado com mais 40 mL de propanona.

Posteriormente, o filtrado foi transferido para funil de separação, adicionado 45 mL de éter de petróleo (NEON, 99,5% de pureza) e lavado com água destilada até a

perceptível separação entre as fases. Em seguida, a absorbância foi verificada em espectrofotômetro UV/Vis (Spectroquant[®], modelo Pharo 300M) no comprimento de onda de 450 nm, usando éter de petróleo como branco. O teor de carotenoides dos extratos foi expresso em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de amostra seca.

- **Determinação do teor de fenólicos totais**

O teor de fenólicos totais no extrato foi determinado pelo método de Folin-Ciocalteu (SINGLETON; ORTHOFER; LAMUELA, 1999), com leitura espectrofotométrica em UV/Vis no comprimento de onda de 760nm.

O extrato foi preparado agitando-se as amostras, *in natura* e secas, em metanol (Moderna, 99,8% de pureza) na concentração de $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ a 200 rpm por 15 min, em mesa agitadora. Após a agitação adicionou-se 25 mL de metanol aos extratos que foram posteriormente centrifugados a 6000 rpm por 15 min (Novatecnica[®], modelo NT812). Após centrifugação o sobrenadante foi conservado em geladeira para posterior quantificação do teor de fenólicos.

Foi utilizado ácido gálico (Dinâmica, 98% de pureza) em água destilada (5 a $80 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) como padrão para a elaboração da curva de calibração ($R^2 = 0,99$) e os resultados foram expressos em $\text{mg EAG}\cdot\text{g}^{-1}$ massa seca.

3.1.4 Retenção dos compostos bioativos

A retenção dos compostos bioativos após o processo de secagem das amostras de abacaxi foi calculada usando a equação 22:

$$R_{cb} = \frac{T_{final}}{T_{inicial}} 100\% \quad (22)$$

Em que R_{cb} é a retenção dos compostos bioativos [%], $T_{inicial}$ é o teor do composto bioativo na fruta *in natura*; T_{final} é o teor do composto bioativo após secagem.

3.1.5 Estimativa do consumo de energia

A estimativa da energia consumida (E_C) durante pré-tratamento e desidratação das amostras de abacaxi foi calculada (Equação 23), com adaptações, de acordo com Beigi

(2016) e Santos (2021). Trata-se de uma estimativa por não considerar variáveis como eficiência energética dos equipamentos e usar simplificações matemáticas. Porém, é uma ferramenta útil para fins de comparação.

$$E_C = \frac{E_U + E_D}{m} \quad (23)$$

Em que E_U é o consumo de energia do dispositivo de ultrassom durante o pré-tratamento (Equação 24) [kWh], E_D é o consumo de energiado secador durante a secagem (Equação 25) e m é a massa de amostra *in natura* [g].

$$E_U = P_U \times t_1 \quad (24)$$

Em que P_U é a potência nominal do equipamento de ultrassom [kW] fornecida pelo fabricante e t_1 o tempo de uso do ultrassom [h].

E_D é resultado da soma da energia consumida pelo soprador (E_S) (Equação 26) e da energia consumida pela fonte aquecedora (E_A) (Equação 27).

$$E_D = E_S + E_A \quad (25)$$

$$E_S = P_S \times t_2 \quad (26)$$

Em que P_S é a potência nominal do soprador [kW] fornecida pelo fabricante e t_2 o tempo de uso do soprador [h].

$$E_A = (A \cdot v \cdot \rho_a \cdot C_a \cdot \Delta T) \cdot t_2 \quad (27)$$

Em que A é a área da bandeja [m^2], v uma velocidade do fluxo de ar [$m \cdot s^{-1}$], t_2 é o tempo necessário para as amostras atingirem a umidade de 19% em base seca [h] e ΔT é a diferença de temperatura entre o ambiente e o ar de secagem [K].

Além disso, ρ_a é a densidade [$kg \cdot m^{-3}$] e C_a a capacidade de calor específico [$kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$] de entrada de ar, calculados usando-se, respectivamente, as Equações 28 e 29.

$$\rho_a = \frac{101.325}{0.287 T_{abs}} \quad (28)$$

$$C_a = 1.04841 - \frac{3.83719 T_{abs}}{10^4} + \frac{9.45378 T_{abs}^2}{10^7} - \frac{5.49031 T_{abs}^3}{10^{10}} + \frac{7.92981 T_{abs}^4}{10^{14}} \quad (29)$$

Em que T_{abs} é a temperatura do ar de secagem [K].

3.2 ADSORÇÃO

Neste capítulo são descritos os procedimentos empregados no preparo e caracterização do adsorvente a base de coroa de abacaxi, bem como sua aplicação nos estudos de adsorção do corante Amarelo Tartrazina.

3.2.1 Matéria-prima

Foram utilizadas coroas de abacaxis, do cultivar Pérola, obtidos em mercado local (Recife/Brasil). As coroas foram selecionadas de acordo com as características de cor e tamanho, de modo a obterem-se amostras as mais padronizadas possíveis. As coroas foram lavadas em água corrente e cortadas, com o auxílio de uma faca em aço inoxidável, em pedaços de aproximadamente 1,0 cm antes de serem utilizadas.

3.2.2 Preparo dos adsorventes

- *In natura*

Para o preparo do adsorvente *in natura*, os pedaços da coroa do abacaxi, previamente lavados e cortados, foram secos em estufa (Sterilifer[®]) a 105 ± 1 °C por 24h e triturados em moinho de facas (TECNAL[®]). Em seguida a amostra triturada foi passada por uma série de peneiras. Todas as frações foram pesadas e armazenadas em recipientes plásticos para posterior cálculo de rendimento (ASTUTI *et al.*, 2019; RAHMAT *et al.*, 2016).

- Biocarvão

Para o preparo do biocarvão (BC) 2,5g do adsorvente *in natura*, foram aquecidas em forno mufla por 90 min à 350 ± 1 °C, conforme metodologia adaptada de Yuliusman *et al.* (2018). Após arrefecimento o BC foi armazenado em recipiente plástico até utilização.

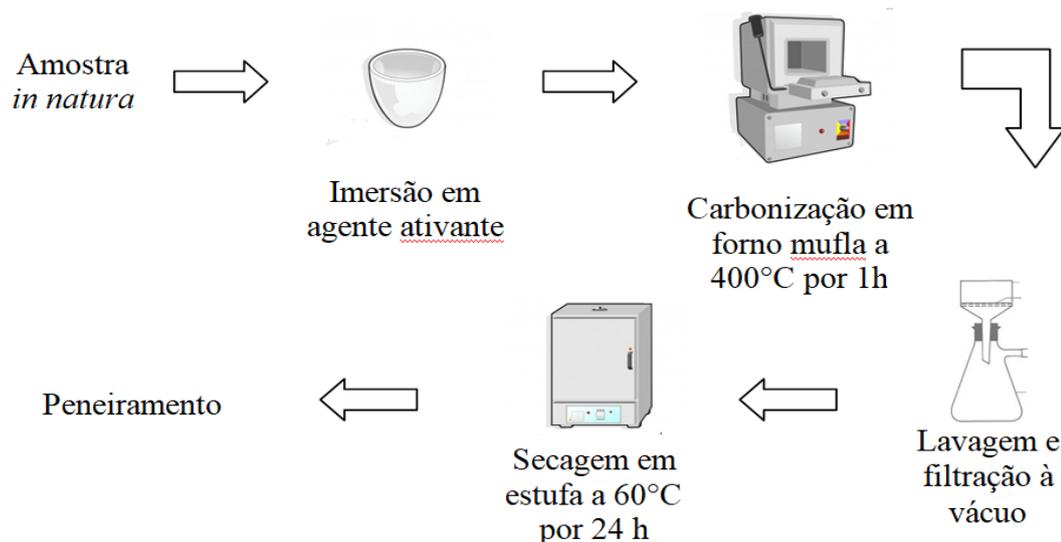
- Carvão ativado

O carvão ativado à base de coroa de abacaxi foi preparado conforme metodologia adaptada de Brandão, Queiroz e Silva (2020). Utilizou-se o hidróxido de sódio (NaOH, Dinâmica, 97 % de pureza) e ácido orto-fosfórico (H₃PO₄, Vetec, 85 % de pureza), como agentes ativantes, à concentração de 10%.

A ativação foi realizada misturando-se 2,5g da amostra *in natura* e o agente ativante na proporção de 1:4 (m:v) por 60 min, a temperatura ambiente (~25 °C), em cadinho de porcelana. Depois do período de ativação o cadinho foi alocado em forno mufla à 400 °C por 1h.

Após arrefecimento as amostras foram lavadas com água destilada e filtradas a vácuo, até que o filtrado atingisse pH 7, para a remoção do agente ativante e desobstrução dos poros formados. As amostras, agora denominadas de CA-A (Carvão Ativado por ácido) e CA-B (Carvão Ativado por base), foram secas em estufa a 60 ± 1 °C por 24h, peneiradas e armazenadas até utilização. O esquema da metodologia utilizada está presente na Figura 9.

Figura 9 - Representação esquemática do tratamento químico da amostra *in natura* para obtenção do carvão ativado.



Fonte: A autora, 2022.

3.2.3 Rendimento da produção dos adsorventes

Calculou-se a relação entre as massas iniciais e a massa final de cada adsorvente produzido (rendimento), conforme Equação 30.

$$R\% = \frac{MS_{final}}{MS_{inicial}} 100\% \quad (30)$$

Em que R% é o rendimento do processo [%], MS_{final} é a massa final [g] e $MS_{inicial}$ é a massa inicial [g].

3.2.4 Determinação da concentração do adsorvato

Foi utilizado como adsorvato o corante alimentício Amarelo Tartrazina (PLURY Química[®]) em solução aquosa. Inicialmente preparou-se uma solução estoque com concentração de 1 g.L^{-1} e, a partir dela, foram produzidas as demais soluções por meio de diluições.

A concentração do corante nas soluções foi determinada através de leituras espectrofotométricas em UV/Vis (Spectroquant[®], modelo Pharo 300M) no comprimento de onda de 425 nm. Produziu-se uma curva analítica com o intervalo de concentrações de 0 a 80 mg.L^{-1} que apresentou R^2 de 0,997.

3.2.5 Testes preliminares

Os testes preliminares foram realizados, com adaptações, conforme Albroomi *et al.* (2017). Em Erlenmeyers de 250 mL contendo 100 mL de solução do corante AT [50 mg.L^{-1}] adicionou-se $0,1 \text{ g}$ do adsorvente (*in natura*, BC, CA-A e CA-B). Em seguida os Erlenmeyers foram selados e agitados em mesa agitadora (Marconi[®], modelo MA139/CFT) a 150 rpm, por 120 min a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) e sem alteração do pH da solução. Após agitação o conteúdo foi filtrado a vácuo e analisado em Espectrofotômetro UV/Vis (λ_{max} de 425 nm).

Os ensaios foram realizados em duplicata e uma amostra sem adição de adsorvente (Controle) também foi analisada a fim de avaliar a possível alteração na concentração da solução ocasionada pelo processo de filtração. Em todos os testes a capacidade adsorptiva foi calculada de acordo com a Equação 8 e o percentual de remoção dos corantes determinado de acordo com a Equação 9.

3.2.6 Caracterização do adsorvente

Após testes preliminares realizou-se a caracterização do adsorvente *in natura* e do adsorvente ativado que apresentou melhor capacidade adsorptiva no item 3.2.5. Os adsorventes tiveram suas propriedades físico-químicas caracterizadas por análise termogravimétrica (TG/ DTG), microscopia eletrônica de Varredura (MEV), espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), adsorção/dessorção de nitrogênio, titulação de Boehm e pH do ponto de carga zero (pH_{pcz}).

- Análise termogravimétrica (TG)

A avaliação da degradação térmica dos adsorventes *in natura* e CA-A foi realizada no Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas (LATECLIM/UFPE), com o auxílio de uma termobalança (NETZSCH[®], modelo STA 449 F3 Júpter). Utilizou-se uma rampa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹ sob atmosfera de N₂, (50 mL.min⁻¹) em um intervalo de 25 a 800 °C.

- Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) com detector de energia dispersiva (EDS)

As micrografias foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura (TESCAN[®], modelo Mira3) e a composição química qualitativa das amostras com o acessório EDS (OXFORD Instruments[®], modelo X-act), do Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM). A amostra foi previamente metalizada com ouro e paládio (Quorum[®], modelo SC7620).

- Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

A identificação dos grupos funcionais presentes nos adsorventes foi realizada no Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas (LATECLIM/UFPE) através de FT-IR em Espectrômetro (BRUKER[®], modelo Tensor II) utilizando a técnica de Refletância Total Atenuada (ATR). Os espectros de absorção foram observados usando 30 varreduras na faixa do infravermelho (4000 a 850 cm⁻¹) com resolução de 4 cm⁻¹.

- Adsorção/dessorção de nitrogênio

A determinação da área superficial específica, volume e diâmetro médio dos poros foram realizados através do método de adsorção/dessorção do gás nitrogênio (N₂) à temperatura de 77K, utilizando o equipamento ANOVA 1000e da Quanta chrome Autosorb-iQ Instruments, no Laboratório de Microrreatores aplicados a indústria química UFPE. Cada amostra adsorvente foi submetida à degaseificação sob vácuo, a temperatura de 60 °C. A área superficial específica foi calculada a partir da equação padrão de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Enquanto, os demais parâmetros foram obtidos pelo método Barret, Joyner e Halenda (BJH).

- Titulação de Boehm

Para quantificar os grupos funcionais presentes na superfície dos adsorventes utilizou-se o método de titulométrico proposto por Boehm (1994). Para a determinação

dos grupos básicos 0,5g do adsorvente foi adicionado a Erlenmeyers de 125 mL contendo, 50 mL de solução de HCl 0,1mol.L⁻¹. Após serem vedados os Erlenmeyers foram agitados em mesa agitadora, a 120 rpm por 24h a temperatura ambiente. Um Erlenmeyer sem adsorvente (branco) também foi preparado. Em seguida, cada solução foi filtrada para remoção do adsorvente e 10 mL do filtrado foram titulados (em triplicata) com NaOH 0,1 mol.L⁻¹(padronizado), na presença do indicador fenolftaleína.

Para a determinação dos grupos ácidos 0,5g do adsorvente foi adicionado a Erlenmeyers distintos contendo 50 mL de solução básica (0,1mol.L⁻¹). As bases utilizadas foram: NaOH, carbonato de sódio (Na₂CO₃, DINÂMICA) e hidrogenocarbonato de sódio (NaHCO₃, DINÂMICA). Após serem vedados os Erlenmeyers foram agitados em mesa agitadora, a 120 rpm por 24h a temperatura ambiente. Um Erlenmeyer sem adsorvente também foi preparado. Em seguida, cada solução foi filtrada e 10 mL do filtrado foram reservados para posterior titulação (em triplicata) com HCl 0,1mol.L⁻¹ (padronizado), na presença do indicador fenolftaleína.

Em todos os casos, o dióxido de carbono (CO₂) foi removido do filtrado através de aquecimento (80 °C por 30 min) conforme Goertzen *et al.* (2010). Após aquecimento o Erlenmeyer contendo o filtrado foi vedado esperou-se atingir a temperatura ambiente para dar início à titulação. A quantificação dos grupos de superfície deu-se de acordo com a Equação 31:

$$G_F = \frac{V_S [T_p] (V_B - V_{af})}{V_{al}} \quad (31)$$

Em que G_F é a quantidade de grupos funcionais de superfície que reagiram com a base (ou ácido) durante a etapa de mistura [mmol.g⁻¹]; V_S é o volume da base (ou ácido) utilizada durante a etapa de mistura [mL]; [T_p] é a concentração do titulante padronizado [mol.L⁻¹]; V_B é o volume de titulante gasto nas amostras em branco [mL]; V_{af} é o volume do titulante consumido nas amostras filtradas [mL] e V_{al} é o volume da alíquota do filtrado, tomado para a titulação [mL].

De acordo com esse método o NaOH neutraliza os grupos carboxílicos (-COOH), fenólicos (-OH) e lactônicos (-COOR), o Na₂CO₃ neutraliza os grupos carboxílicos e lactônicos, o NaHCO₃ neutraliza apenas os grupos carboxílicos enquanto, o ácido

clorídrico neutraliza os grupos básicos (BLÄCKER *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2017; PEZOTI *et al.*, 2016).

- pH do ponto de carga zero

O pH do ponto de carga zero (pH_{pcz}) foi determinado, com adaptações, de acordo com NASCIMENTO *et al.* (2014b). 0,1g do adsorvente *in natura* foi adicionado a Erlenmeyers de 250 mL contendo 50 mL de água destilada. O pH inicial (pH_i) da solução foi ajustado, para abranger a faixa de pH de 2 a 11 com soluções de NaOH e HCl. Em seguida as soluções foram agitadas em mesa agitadora a 200 rpm por 24h a temperatura ambiente. Após período de agitação, as amostras foram filtradas a vácuo e os valores de pH medidos. As leituras de pH foram realizadas em pHmetro de bancada (EVEN[®], modelo PHS-3E) previamente calibrado.

O pH_{pcz} foi identificado como o ponto em que a curva de ΔpH ($\text{pH}_f - \text{pH}_i$) em função do pH_i intercepta o eixo das abscissas. Repetiu-se o procedimento para o adsorvente melhor avaliado no item 3.2.5

3.2.7 Efeito das condições operacionais na adsorção

O estudo do efeito do pH da solução e da dosagem do adsorvente foi realizado utilizando-se os adsorventes *in natura* e o mais bem avaliado no item 3.2.5.

O efeito do pH na adsorção foi estudado, com adaptações, de acordo com Astuti *et al.* (2019). Em Erlenmeyers de 250 mL foram adicionados 0,1g do adsorvente e 100 mL da solução de AT (50 mg.L^{-1}). O pH da solução foi ajustado para 3, 5, 7, 9 e 11 com soluções de NaOH e/ou HCl e medido antes e após o processo de adsorção com o auxílio de um pHmetro de bancada. Os Erlenmeyers foram selados e agitados em mesa agitadora a 150 rpm, por 120 min a temperatura ambiente. Após período de agitação, o conteúdo dos Erlenmeyers foi filtrado utilizando papel de filtro e alíquotas foram recolhidas para análise em Espectrofotômetro UV/Vis (λ_{max} de 425 nm).

Para avaliar o efeito da dosagem foram adicionados, em Erlenmeyers de 250 mL, a massa do adsorvente (0,05; 0,1 e 0,2 g) e 100 mL da solução de AT (50 mg.L^{-1}). A solução teve seu pH ajustado para o melhor resultado observado no teste anterior. Em seguida os Erlenmeyers foram selados e agitados a 150 rpm por 120 min, em mesa

agitadora, à temperatura ambiente. Após período de agitação, o conteúdo foi filtrado e analisado.

3.2.8 Cinética de adsorção

Em Erlenmeyers de 250 mL misturou-se a massa de adsorvente a 100 mL da solução de corante AT (50 mg. L⁻¹) na melhor condições operacional (pH e dosagem) observada no item 3.2.7.

As soluções foram agitadas a 150 rpm em mesa agitadora, à temperatura ambiente, por diferentes intervalos de tempo até o equilíbrio (0, 3, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 e 360 min). Após cada período de agitação, o conteúdo foi filtrado e analisado (ASTUTI *et al.*, 2019; RAHMAT *et al.*, 2016; TIKHOMIROVA, RAMAZANOVA E APYARI, 2018).

Com a finalidade de obter uma aproximação do comportamento dos adsorventes durante o processo adsorptivo, aplicou-se os modelos de pseudo-primeira ordem (Equação 4), pseudo-segunda ordem (Equação 6) e de difusão intrapartícula (Equação 7). Para verificação do ajuste dos modelos aos dados experimentais, foi calculado coeficiente de determinação (R²) (Equação 32) e o Chi-quadrado (χ^2) (Equação 33). Utilizou-se o *software* Origin[®]2018.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(q_{t,ext} - q_{t,cal})^2}{\sum(q_{t,ext} - q_{t,erro})^2} \quad (32)$$

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{t,ext} - q_{t,cal})^2}{q_{e,cal}} \quad (33)$$

Em que $q_{t,exp}$ é a capacidade adsorptiva experimental [mg.g⁻¹], $q_{t,cal}$ é a capacidade adsorptiva calculada [mg.g⁻¹] e $q_{t,erro}$ é o erro relacionado ao valor de $q_{t,exp}$ [mg.g⁻¹].

3.2.9 Termodinâmica

- Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção do AT foram construídas nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C. Utilizando as condições experimentais melhor avaliadas em itens anteriores (3.2.5, 3.2.7 e 3.2.8). Em Erlenmeyers de 250 mL foram adicionados o adsorvente e 100 mL de AT (5 a 300 mg.L⁻¹), em seguida foram agitadas a 150 rpm usando um agitador

termostatzado por 300 min (CHUKWUEMEKA-OKORIE *et al.*, 2021; OJO, OJEDOKUN E BELLO, 2019).

Os dados experimentais foram utilizados para a construção de curvas de equilíbrio que foram posteriormente analisados com o auxílio dos modelos de Langmuir (Equação 12), Freundlich (Equação 14) e Sips (Equação 15).

- Parâmetros termodinâmicos

Com o auxílio do modelo melhor ajustado as isotermas determinaram-se os parâmetros termodinâmicos do processo da adsorção, entalpia (ΔH^0), energia livre de Gibbs (ΔG^0) e entropia (ΔS^0).

3.2.10 Dessorção

O adsorvente que apresentou melhor capacidade adsorvivo no item 3.2.5 foi selecionado para os testes de dessorção. Após filtração o adsorvente, com corante adsorvido, que ficou retido no papel de filtro foi seco em estufa a 60 ± 1 °C por 24h. Em seguida misturou-se 0,1g desse adsorvente a 100 mL do eluente (HNO_3 0,1M, água destilada e NaOH 0,1M).

As soluções foram agitadas a 150 rpm em mesa agitadora, à temperatura ambiente, por 120 min. Após período de agitação, o conteúdo dos Erlenmeyers foi filtrado e alíquotas foram recolhidas para análise em Espectrofotômetro UV/Vis (λ_{max} de 425 nm). A eficiência da dessorção foi avaliada como auxílio das equações 18 e 19 (GAUTAM *et al.*, 2019; MOMINA; MOHAMMAD; ISAMIL, 2020).

3.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey no nível de confiança de 95% ($p < 0,05$) para comparação entre as médias utilizando-se o *software Statistica*® 7.

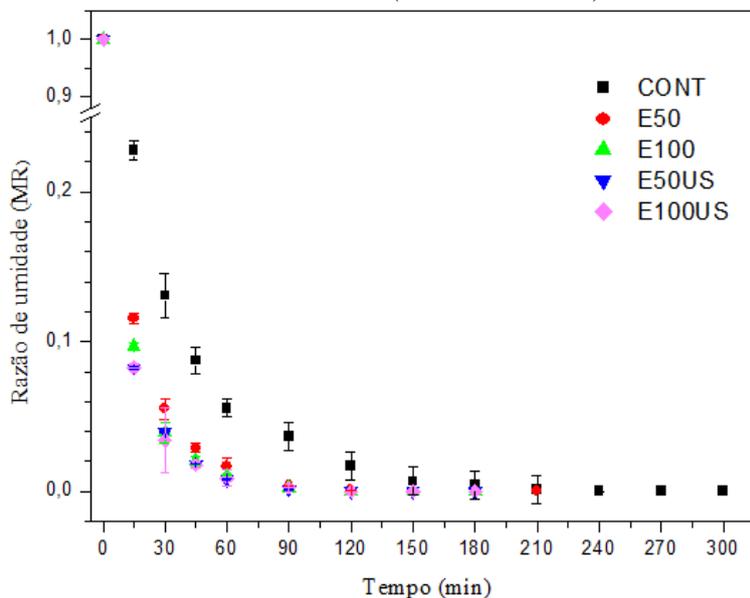
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo estão expostos os resultados da cinética de secagem de fatias de abacaxi secas com e sem pré-tratamento e os teores de alguns biocompostos estudados, assim como os dados referentes à caracterização do adsorvente e estudo cinético da adsorção do corante Amarelo Tartrazina em adsorvente produzido a partir do resíduo do abacaxi (coroa).

4.1 SECAGEM

O teor de umidade inicial das amostras antes da secagem foi de $5,77 \pm 0,16 \text{ kg H}_2\text{O}\cdot\text{kg}^{-1}$ massa seca (CONT, sem pré-tratamento). Após o pré-tratamento, obtiveram-se os seguintes valores: $8,42 \pm 0,40 \text{ kg H}_2\text{O}\cdot\text{kg}^{-1}$ massa seca (E50), $8,12 \pm 0,49 \text{ kg H}_2\text{O}\cdot\text{kg}^{-1}$ massa seca (E100), $8,37 \pm 0,10 \text{ kg H}_2\text{O}\cdot\text{kg}^{-1}$ massa seca (E50US) e $6,91 \pm 0,21 \text{ kg H}_2\text{O}\cdot\text{kg}^{-1}$ massa seca (E100US). As curvas de secagem das amostras de abacaxi na temperatura de 60°C são mostradas na Figura 10.

Figura 10- Razão de umidade (MR) em função do tempo de secagem das amostras: controle (CONT) e pré-tratadas com etanol 50% (E50), etanol 95% (E100) e etanol combinado com ultrassom (E50US e E100US).



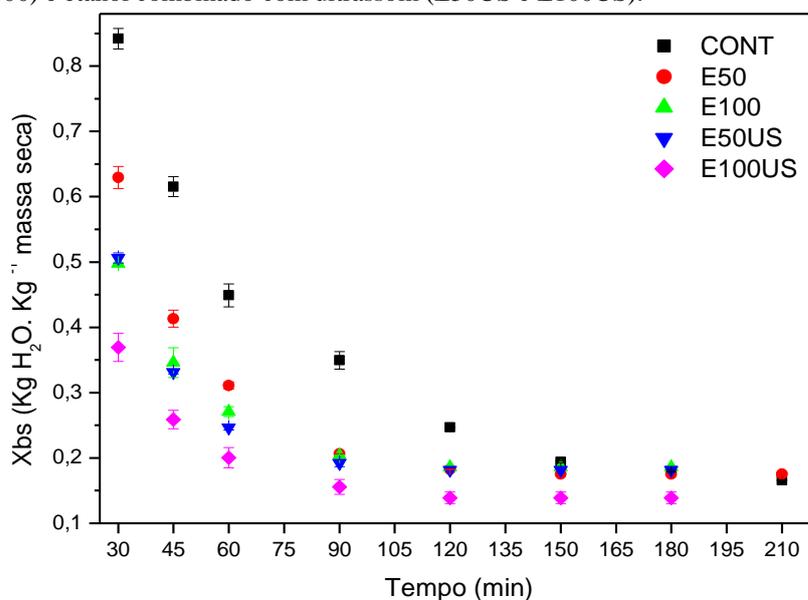
Fonte: A autora, 2022.

A umidade das amostras de abacaxi decresce de maneira similar para todas as amostras secas e apresentam, inicialmente, acentuada perda de água seguindo-se de declínio mais suave.

Santos *et al.* (2020b), ao secarem (50, 70 e 90 °C), fatias circulares de goiaba pré-tratadas por ultrassom (25 kHz por 0, 10 e 30 min) observaram perfil semelhante para a cinética de secagem em todos os pré-tratamentos. Silva *et al.* (2018) também verificaram esse comportamento no estudo da cinética de secagem convectiva da nectarina, pré-tratada com ultrassom e vácuo, assim como Rodrigues *et al.* (2017b) na secagem convectiva do abacaxi pré-tratado com ultrassom e Silva Júnior *et al.* (2018) na secagem de amostras de mamão com ultrassom associado ou não ao vácuo.

Os tempos para atingir o equilíbrio dinâmico (peso constante) das amostras de abacaxi foram de 210 min para as amostras sem pré-tratamento (CONT), 150 min para as amostras E50 e 120 min para as amostras E100, E50US e E100US. Entretanto, o tempo necessário para atingir umidade de $0,19 \text{ kg H}_2\text{O.kg de massa seca}^{-1}$ (16% em base úmida) foi de 146 min para as amostras CONT, 97 min para as amostras E50, 95 min para as amostras E100, 85 min para as amostras E50US e 60 min para as amostras E100US (Figura 11). Desta forma, observa-se que o uso etanol associado ao ultrassom reduziu em mais de 70 %, em relação à amostra não tratada, o tempo de secagem até a umidade desejada.

Figura 11- Umidade em base seca (X_{bs}) em função do tempo de secagem das amostras: controle (CONT) e pré-tratadas com etanol 50% (E50), etanol 95% (E100) e etanol combinado com ultrassom (E50US e E100US).



Fonte: A autora, 2022.

Amanor-Atiemoh *et al.* (2019) avaliaram o efeito da utilização de etanol e US com pré-tratamento na cinética da secagem a vácuo de fatias de maçã e observaram

redução no tempo de secagem de 26,66; 30,77 e 22,22%, nos processos realizados respectivamente, a 60, 70 e 80 °C.

Rojas, Augusto e Cárcel (2020) ao estudarem a secagem convectiva associada ao ultrassom, a 50 °C, de fatias de maçã pré-tratadas com etanol (96%) também observaram redução no tempo de secagem ($55 \pm 4\%$) quando comparadas a secagem convencional.

O pré-tratamento com etanol, puro ou solução aquosa, proporcionou modificação na cinética de secagem das fatias de abacaxi, provavelmente, pelo efeito Marangoni. Também chamado efeito Gibbs-Marangoni, trata-se da transferência de massa ao longo da interface entre dois fluidos com tensões superficiais diferentes, favorecida pelo gradiente de tensão superficial formado (ROJAS; SILVEIRA; AUGUSTO, 2020).

Inicialmente o etanol, por ser um solvente orgânico, dissolve os compostos da parede celular aumentando a permeabilidade. Posteriormente, durante a secagem, ele é rapidamente vaporizado. Assim, com a vaporização mais rápida do etanol permanece mais água que etanol na superfície da amostra gerando uma região com tensão superficial mais elevada que puxa fortemente para cima a água do interior da amostra. O processo é repetido até um novo equilíbrio na tensão superficial ser atingido (ROJAS; AUGUSTO, 2018b).

O pré-tratamento com etanol associado ao ultrassom proporciona modificações acentuadas na cinética de secagem. A ruptura do tecido celular e a formação de microcanais em decorrência da cavitação acústica (efeito esponja) favorecem o fluxo por capilaridade e, com isso, o efeito Marangoni descrito anteriormente (MIANO; IBARZ; AUGUSTO, 2016; RICCE *et al.*, 2016; ROJAS; AUGUSTO, 2018a).

4.1.1 Modelos de camada fina

O uso de modelos empíricos para descrever o comportamento da cinética de secagem possibilita estimar as condições ótimas de trabalho que resultem no conteúdo de umidade final desejado. Foram selecionados cinco modelos cinéticos de camada fina para o ajuste aos dados experimentais.

Os parâmetros dos modelos, valores de coeficiente de determinação (R^2) e erro médio relativo (P) são apresentados na Tabela 8. Observa-se que os modelos Logarítmico e exponencial de dois termos são preditivos (R^2 próximo de 1 e P menor que 10%).

Entretanto, o modelo Exponencial de dois termos foi o que melhor representou os dados experimentais.

Tabela 8 - Parâmetros dos modelos ajustados aos dados de secagem do abacaxi.

Modelos	Tratamento	Parâmetros				R ² (%)	P (%)
		<i>a</i>	<i>k</i>				
Henderson e Pabis	CONT	0,9919	0,0849			0,9922	8,5 x 10 ³
	E50	0,9993	0,1377			0,9984	1,9 x 10 ³
	E100	0,9997	0,1510			0,9992	2,7 x 10 ²
	E50US	0,9997	0,1616			0,9991	4,0 x 10 ²
	E100US	0,9998	0,1623			0,9993	8,1 x 10 ²
Logaritmo		<i>a</i>	<i>k</i>	<i>c</i>			
	CONT	0,9693	0,0946	0,0263		0,9945	0,64
	E50	0,9854	0,1474	0,0143		0,9991	0,61
	E100	0,9878	0,1606	0,0121		0,9996	0,50
	E50US	0,9888	0,1725	0,0116		0,9994	0,59
E100US	0,9890	0,1725	0,0109		0,9997	0,51	
Exponencial de dois termos		<i>a</i>	<i>k</i>	<i>b</i>	<i>w</i>		
	CONT	0,2516	0,0234	0,7484	0,1793	0,9999	0,18
	E50	0,8075	0,0440	0,1925	0,0419	0,9999	0,19
	E100	0,1455	0,0501	0,8545	0,2438	0,9999	0,18
	E50US	0,1752	0,2606	0,8248	1,7108	0,9999	0,21
E100US	0,8748	0,2774	0,1252	0,0437	0,9999	0,15	
Wang e Singh		<i>a</i>	<i>b</i>				
	CONT	-0,0164	0,0001			0,3422	0,23
	E50	-0,0263	0,0001			0,6483	0,02
	E100	-0,0317	0,0002			0,7532	0,32
	E50US	-0,0318	0,0002			0,7444	0,23
E100US	-0,0318	0,0002			0,7423	0,21	
Exponencial Simples		<i>k</i>					
	CONT	0,0855				0,9919	9,5 x 10 ³
	E50	0,1377				0,9984	1,9 x 10 ³
	E100	0,1510				0,9992	273,04
	E50US	0,1617				0,9991	396,97
E100US	0,1623				0,9993	815,01	

Fonte: A autora, 2022

Quando a secagem se encontra na fase de taxa decrescente, o parâmetro *k* está relacionado com a difusividade e representa a facilidade de perda da umidade. Deste modo, quanto maior o valor de *k*, maior a difusividade (ONWUDE, 2016). Observa-se que o parâmetro *k* do modelo exponencial de dois termos, na secagem E100US, apresentou o maior valor (Tabela 8), em conformidade com o menor tempo de exposição ao calor necessário nessa secagem para atingir a umidade final desejada.

Santos *et al.* (2020a) também observaram o aumento do valor de k com o aumento da taxa de secagem ao desidratar casca de abacaxi, nas temperaturas de 45, 55 e 65 °C, em secador convectivo. Da mesma forma Biçer e Kar (2020), ao compararem a taxa de secagem de amostras de abacaxi secas a 45 e 55 °C, nas geometrias cúbica, retangular e esférica, verificaram a relação do aumento do valor de k com o aumento da taxa de difusividade.

Silva *et al.* (2019) obtiveram ajuste semelhantes com o uso do modelo exponencial de dois termos na cinética de secagem da nectarina a 60 °C pré-tratadas com ultrassom e vácuo. Medeiros *et al.* (2016), no estudo da cinética de secagem da manga a 60 °C pré-tratada com ultrassom, também reportaram que o modelo exponencial de dois termos ofereceu o melhor ajuste aos dados experimentais.

4.1.2 Difusividade efetiva

Os valores da difusividade efetiva (D_{ef}) das amostras foram obtidos através da Equação 2 e são apresentados na Tabela 9. Observa-se que as amostras pré-tratadas obtiveram maiores valores de D_{ef} quando comparados a amostra controle, tendo destaque os pré-tratamentos E50US e E100US.

Tabela 9 - Valores da difusividade efetiva (D_{ef}) para o abacaxi nos diferentes métodos de secagem. Médias seguidas de índices sobrescritos iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa pelo Teste de Tukey ($p < 0,05$).

Método	$D_{ef} \times 10^9 \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	R^2
CONT	$2,30 \pm 0,03^a$	0,9938
E50	$5,18 \pm 0,02^b$	0,9984
E100	$5,75 \pm 0,01^c$	0,9991
E50US	$6,20 \pm 0,01^d$	0,9990
E100US	$6,23 \pm 0,02^d$	0,9992

Fonte: A autora, 2022.

O uso do etanol (Efeito Marangoni) associado ao ultrassom (formação de canais por cavitação) favoreceu à migração da água do interior da amostra para a superfície aumentando a difusividade em 170,9%, de $2,30 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para $6,23 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Comportamento semelhante foi observado por Rojas e Augusto (2018a) na secagem por infravermelho de fatias de batatas pré-tratadas com etanol e ultrassom.

4.1.3 Avaliação da qualidade

Todas as amostras foram secas, a temperatura constante de 60 °C. As medidas de atividade de água foram realizadas nas amostras secas com umidade final de 0,19 kg H₂O. kg de massa seca⁻¹.

A Tabela 10 expõe os dados de atividades de água das amostras. Pode-se verificar que não houve variação estatisticamente significativa ($p < 0,05$) entre as amostras secas. Deste modo, todas as secagens efetuadas proporcionaram amostras com umidade intermediária (A_w entre 0,65 e 0,60) mesmo com redução no tempo de exposição ao calor.

Tabela 10 - Valores médios de atividade de água (A_w) de amostras de abacaxi *in natura* e secas. Médias seguidas de índices sobrescritos iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa pelo Teste de Tukey ($p < 0,05$).

Amostras	Atividade de água (A_w)	Tempo (min)
<i>In natura</i>	0,98 ± 0,05 ^a	
CONT	0,65 ± 0,01 ^b	146
E50	0,65 ± 0,02 ^b	97
E100	0,61 ± 0,01 ^b	95
E50US	0,62 ± 0,02 ^b	85
E100US	0,61 ± 0,02 ^b	60

Fonte: A autora, 2022.

Embora não tenham sido observadas diferenças significativas (nível de confiança de 95%) entre as amostras secas com e sem pré-tratamento (Tabela 10), o abacaxi imerso em maior concentração de etanol durante o pré-tratamento obteve os menores tempos exposição ao calor, sendo mais eficaz para a secagem e estabilidade microbiológica dos frutos.

Zubernik *et al.* (2020) relataram que houve uma influência significativa dos pré-tratamentos nas propriedades higroscópicas e na estrutura das maçãs desidratadas e que a imersão em etanol, independentemente da aplicação ou não de ultrassom, resultou na diminuição da capacidade de adsorção de vapor de água, causando maior estabilidade durante o armazenamento.

Em relação a cor, observou-se que à amostra *in natura* os parâmetros a^* e b^* aumentaram em todas as amostras secas, indicando a intensificação, respectivamente, das colorações vermelha e amarela (Tabela 11).

O comportamento do parâmetro a^* , em relação a amostra CONT, indica relação entre a preservação da pigmentação verde (clorofila) e o tempo de exposição ao calor. Observou-se que quanto menor o tempo de secagem (Tabela 11) menor o deslocamento de verde para o vermelho.

Já o comportamento do parâmetro b^* indica que os pré-tratamentos nas amostras E50 e E100 reduziram o amarelamento, em relação à amostra CONT, mas sem apresentarem diferença estatisticamente significativa ($p > 0,05$) entre si. Já as amostras, E50US e E100US aumentaram o amarelamento. Esse comportamento, segundo Jahanbakhshi, Yeganeh e Momery (2020), está ligado aos danos causados pelo ultrassom no tecido celular.

Tabela 11 - Valores médios para os parâmetros L^* , a^* e b^* e ΔE de cor das amostras de abacaxi *in natura* e secas. Médias seguidas de índices sobrescritos iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa pelo Teste de Tukey ($p < 0,05$).

Amostras	L^*	a^*	b^*	ΔE
<i>In natura</i>	$61,52 \pm 0,75^a$	$-1,33 \pm 0,02^a$	$19,24 \pm 0,80^a$	
CONT	$52,84 \pm 1,83^b$	$3,35 \pm 1,79^b$	$25,88 \pm 1,95^b$	$11,89 \pm 0,06^a$
E50	$51,81 \pm 1,14^b$	$0,49 \pm 0,10^c$	$22,64 \pm 0,02^c$	$10,46 \pm 0,49^a$
E100	$55,92 \pm 1,59^c$	$-0,38 \pm 0,14^d$	$22,79 \pm 1,09^c$	$6,70 \pm 0,87^b$
E50US	$57,67 \pm 0,77^{cd}$	$-0,54 \pm 0,19^d$	$24,81 \pm 0,49^b$	$6,82 \pm 0,37^b$
E100US	$59,17 \pm 2,03^{ad}$	$-0,78 \pm 0,05^e$	$38,47 \pm 0,56^d$	$19,38 \pm 0,31^c$

Fonte: A autora, 2022.

A redução do brilho e o escurecimento da amostra, perceptíveis através do parâmetro luminosidade (L^*) foi, em relação à amostra *in natura*, de aproximadamente 14% para as amostras CONT e E50, 9% para a E100, 6 % para a E50US e não foi estatisticamente significativo ($p < 0,05$) para a E100US.

O comportamento do parâmetro L^* pode ser atribuído a redução da degradação dos compostos termossensíveis proporcionada pela diminuição do tempo de exposição ao calor que os pré-tratamentos proporcionaram e também ao uso do etanol, que de acordo

com Feng *et al.* (2019) tem a capacidade de inativar as enzimas peroxidase e polifenoxidase que causam escurecimento.

A variação de cor (ΔE) é o parâmetro que compara a mudança de cor entre as amostras secas e a *in natura*. Os valores de ΔE observados podem ser atribuídos as interações entre as alterações de cor geradas pelo pré-tratamento (danos a membrana celular e eluição dos pigmentos) e o processo de secagem (perda de carotenoides, oxidação enzimática ou não-enzimático (KUMAR *et al.*, 2020; SHAARI *et al.*, 2017).

- Teor de ácido ascórbico

Após a secagem, a quantidade de ácido ascórbico (AA) na amostra sem pré-tratamento decaiu 9,8% em relação à amostra *in natura* (Tabela 12). Os pré-tratamentos E100 e E100US apresentaram melhoras significativas na retenção de AA em relação à secagem CONT, mas não entre si sugerindo que o US não teve influência significativa na retenção observada.

Tabela 12 - Conteúdo médio de ácido ascórbico nas amostras de abacaxi *in natura* e secas, com e sem pré-tratamento. Médias seguidas de índices sobrescritos iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa pelo Teste de Tukey ($p < 0,05$). bu: em base úmida e bs: em base seca.

Amostras	Ácido ascórbico (mg·100 g ⁻¹ em bu)	Ácido ascórbico (mg·100 g ⁻¹ em bs)
<i>In natura</i>	52,21 ± 0,11 ^a	65,26 ± 0,11 ^a
CONT	47,08 ± 0,71 ^{bc}	58,84 ± 0,89 ^b
E50	49,89 ± 0,74 ^{bc}	61,11 ± 0,92 ^{bc}
E100	50,84 ± 0,77 ^c	63,55 ± 0,96 ^c
E50US	50,28 ± 0,71 ^{bc}	64,19 ± 0,89 ^{bc}
E100US	51,11 ± 0,01 ^c	63,88 ± 0,01 ^c

Fonte: A autora, 2022.

A presença do etanol nas amostras diminuiu o contato entre as moléculas do AA e as moléculas de água e, com isso, além de gerar proteção contra a oxidação possibilitou a redução das perdas por solubilização (WANG *et al.*, 2019). Segundo Davey (2000) a solubilidade do AA em água é de 0,33 g.mL⁻¹ enquanto que em etanol é de apenas 0,003g.mL⁻¹

A degradação do AA também é dependente da umidade e da temperatura da matriz vegetal. Assim, a redução no tempo de exposição ao calor contribuiu para a retenção de ácido ascórbico. Comportamento semelhante foi observado por Wang *et al.* (2019) na secagem de fatias de cebolinha após pré-tratamento com etanol e vácuo e por Araújo *et al.* (2020) após secagem convectiva de espuma de polpa de pitayas vermelhas pré-tratadas com gotas de etanol (95%).

- Teor de carotenoides totais

A amostra CONT apresentou redução de 76% no teor de carotenoides em relação à amostra *in natura*. Percentual estatisticamente semelhante ao teor de carotenoides das amostras E50US e E100US (Tabela 13). Os carotenoides são compostos sensíveis a fatores como calor, luz, enzimas e oxigênio (RODRIGUES-AMAYA, 2001).

Tabela 13 - Conteúdo médio de carotenoide totais, em massa seca (bs), das amostras de abacaxi, *in natura* e secas. Médias seguidas de índices sobrescritos iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa pelo Teste de Tukey ($p < 0,05$).

Amostras	Carotenoides ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ em bs)
<i>In natura</i>	$5,11 \pm 0,13^a$
CONT	$1,23 \pm 0,18^b$
E50	$2,14 \pm 0,25^c$
E100	$1,98 \pm 0,23^c$
E50US	$1,32 \pm 0,25^b$
E100US	$1,35 \pm 0,26^b$

Fonte: A autora, 2022.

Chuyen *et al.* (2016) ao estudarem os efeitos dos métodos de secagem (vácuo, convectiva e congelamento) na retenção de carotenoides em cascas de Gac (*Momordica conchinchinensis*), verificaram que quanto mais elevadas as temperaturas e o tempo de exposição ao calor maiores as perdas desse pigmento

Desta forma, era esperado que as amostras E50US e E100US, que apresentaram os menores tempos de secagem, apresentassem melhor retenção no teor dos carotenoides após as secagens. Pode-se atribuir ao uso do ultrassom modificações estruturais na matriz da amostra, com ruptura da parede celular e formação de microcanais, que aumentam a disponibilidade de biocompostos à quantificação (AZOUBEL *et al.*, 2015; FENG *et al.*, 2019). Porém, por serem em sua maioria solúveis em solventes orgânicos, como o etanol,

migram para a solução do pré-tratamento, diminuindo com isso sua quantificação após a secagem (CUNHA *et al.*, 2020; ROJAS; AUGUSTO; CARCEL, 2020; CAMPOLI *et al.*, 2018).

- Teor de fenólicos totais

Após a secagem o teor de fenólicos totais da amostra CONT decaiu 63% em relação à amostra *in natura*. Os pré-tratamentos realizados não melhoraram a retenção e produziram amostras secas com teor de fenólicos totais inferiores a amostra CONT. Observa-se que o uso do etanol puro associado ao ultrassom proporcionou a menor retenção entre os testes realizados (Tabela 14).

Tabela 14 - Conteúdo médio de fenólicos totais das amostras de abacaxi, *in natura* e secas, expressos em mg EAG.g⁻¹ massa seca. Médias seguidas de índices sobrescritos iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa pelo Teste de Tukey ($p < 0,05$).

Amostras	Fenólicos Totais (mg EAG· g ⁻¹ em bs)
<i>In natura</i>	2,84 ± 0,14 ^a
CONT	1,06 ± 0,06 ^b
E50	0,55 ± 0,08 ^c
E100	0,26 ± 0,02 ^d
E50US	0,11 ± 0,02 ^{de}
E100US	0,05 ± 0,01 ^e

Fonte: A autora, 2022.

Tal comportamento pode ser atribuído, assim como foi observado com os carotenoides, ao aumento da disponibilidade dos biocompostos em decorrência do uso do ultrassom e da migração desses compostos para o etanol (puro ou em solução). Comportamento semelhante foi observado por Cunha *et al.* (2020) na secagem de fatias de melão, pré-tratadas com etanol associados ao ultrassom e vácuo, e Zubernik *et al.* (2020) na secagem convectiva de fatias de maçã pré-tratadas com soluções de etanol associados ao ultrassom.

4.1.4 Estimativa de consumo de energia

A Tabela 15 mostra a estimativa do consumo de energia, que inclui a energia consumida durante o pré-tratamento e durante a desidratação. A energia consumida para secar as amostras foi, em comparação com a amostra de CONT, reduzida em todos os

pré-tratamentos realizados. Porém, as maiores reduções foram observadas nos testes em que o uso de etanol, puro ou em solução, foi associado ao ultrassom.

Tabela 15 - Estimativa do consumo de energia total consumida na secagem de fatias de abacaxi. Médias seguidas de índices sobrescritos iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa pelo Teste de Tukey ($p < 0,05$).

Amostra	Energia total consumida (kWh) por 1000g de amostra <i>in natura</i>	Redução em comparação com a secagem controle (%)
CONT	78,52 ± 3,76 ^a	-----
E50	52,34 ± 2,51 ^b	33
E100	51,05 ± 2,45 ^b	35
E50US	46,00 ± 2,20 ^c	41
E100US	32,43 ± 1,55 ^d	59

Fonte: A autora, 2022.

A secagem E100US apresentou redução de 59% no consumo energético em comparação com a secagem CONT e 37% em comparação com a sua equivalente sem ultrassom (E100). Da mesma forma, a secagem E50US apresentou redução de 41% em relação à CONT e 12% em relação à E50. Indicando que o uso combinado do etanol e ultrassom oferecem redução significativa no consumo energético. Comportamento semelhante foi observado por Santos *et al.* (2021) ao desidratar fatias de cenoura.

Destaca-se que esses resultados são apenas uma estimativa da energia consumida durante os processos em decorrência das limitações e simplificações (uso das potências nominais e ausência de cálculos de eficiência energética) das equações utilizadas e da utilização de apenas 1/3 da capacidade do secador (usou-se apenas a bandeja superior). Além disso, a diminuição do consumo de energia elétrica pode não resultar em redução efetiva dos custos de produção a depender do custo do etanol, da instalação e manutenção de equipamentos, entre outros fatores (ROJAS; SILVEIRA; AUGUSTO, 2020; SANTOS *et al.*, 2021).

4.2 ADSORÇÃO

O peneiramento da amostra *in natura*, após moagem, possibilitou a separação de diferentes frações (Tabela 16). A fração passante na peneira de 65 mesh (<0,208 mm) foi escolhida para os ensaios de adsorção na forma *in natura* e para ser precursora dos adsorventes tratados (carbonização e ativação química) por sua menor granulometria.

Tabela 16 - Frações do pó da coroa de abacaxi *in natura* classificadas em peneiras W.S. Tyler Standar.

Abertura (mm)	Peneira (Mesh)	Quantidade retida(g)	Porcentagem (%)
0,833	20	19,8	9,21
0,246	60	148,8	69,21
0,208	65	3,2	1,49
	Fundo	39,3	18,28

Fonte: A autora, 2022.

As amostras BC, CA-A e CA-B apresentaram, respectivamente, rendimento de 54,1%, 33,8% e 22,9% em relação à massa *in natura* utilizada como precursor. Este comportamento se deve, provavelmente, a desidratação da biomassa e degradação da celulose, hemicelulose e lignina. Segundo Hamzah *et al.* (2021) a coroa de abacaxi é composta por, aproximadamente, 41% de celulose, 21% de hemicelulose e 13% de lignina.

Dentre os agentes ativantes utilizados o NaOH apresenta a maior capacidade de desidratação e despolimerização o que justifica o menor rendimento do CA-B. (BRANDÃO, QUEIROZ E SILVA, 2020; GAO *et al.*, 2015). Comportamento semelhante foi observado por Brandão, Queiroz e Silva (2020) ao produzir carvões ativados utilizando cascas de pequi (*Caryocar brasiliense*) como material precursor e H₃PO₄ ou NaOH como agente ativante. Assim como Mbarki *et al.* (2022) ao produzir carvões ativados utilizando fibras e espiga de milho ativadas com H₃PO₄, ZnCl ou KOH.

4.2.1 Testes preliminares

Na Tabela 17 pode-se observar que nos testes preliminares o CA-A apresentou a maior capacidade adsorptiva (q) e percentual de remoção (R%) entre os adsorventes utilizados na remoção do corante Amarelo Tartrazina de uma solução aquosa. Sendo deste modo, escolhido para os demais ensaios de caracterização do adsorvente, cinética de adsorção, isotermas de equilíbrio e parâmetros termodinâmicos.

Tabela 17- Capacidade adsorptiva e percentual de remoção do corante Amarelo Tartrazina (Condições experimentais: $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$; dose adsorvente = 1 g.L^{-1} ; $t = 120 \text{ min}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $V = 150 \text{ rpm}$). Médias seguidas de índices sobrescritos iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa pelo Teste de Tukey ($p < 0,05$).

Amostra	Capacidade adsorptiva [mg.g^{-1}]	Percentual de remoção [R%]
<i>In natura</i>	$2,0 \pm 0,14^a$	$4,2 \pm 0,08^a$
BC	$14,0 \pm 0,66^b$	$28,7 \pm 0,18^b$
CA-A	$22,3 \pm 0,73^c$	$50,3 \pm 0,47^c$
CA-B	$10,4 \pm 1,01^d$	$20,7 \pm 0,04^d$

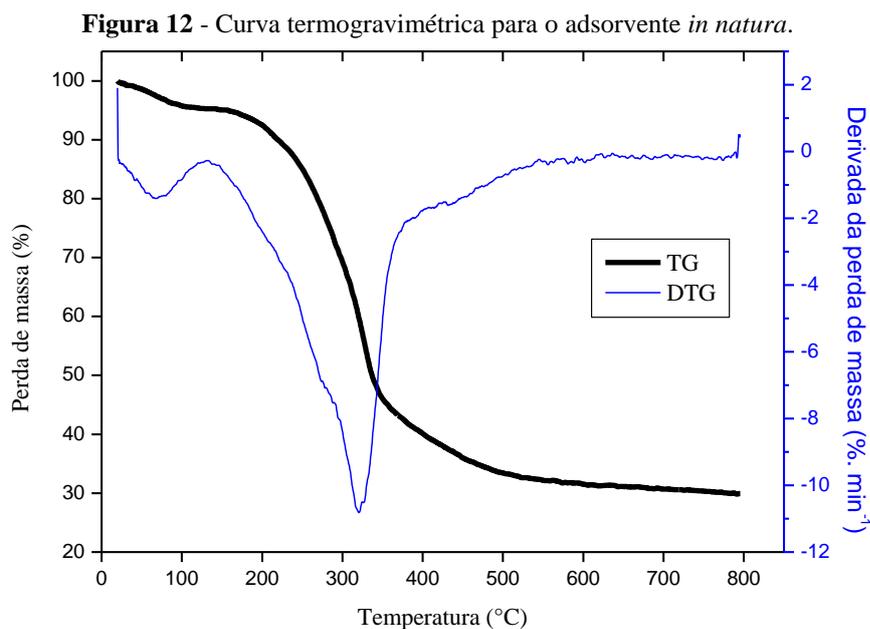
Fonte: A autora, 2022.

4.2.2 Caracterização do adsorvente

- Análise termogravimétrica (TG)

A análise conjunta das curvas termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivada (DTG) dos adsorventes *in natura* e CA-A, nos permitem avaliar o comportamento da perda de massa dos adsorventes durante aquecimento.

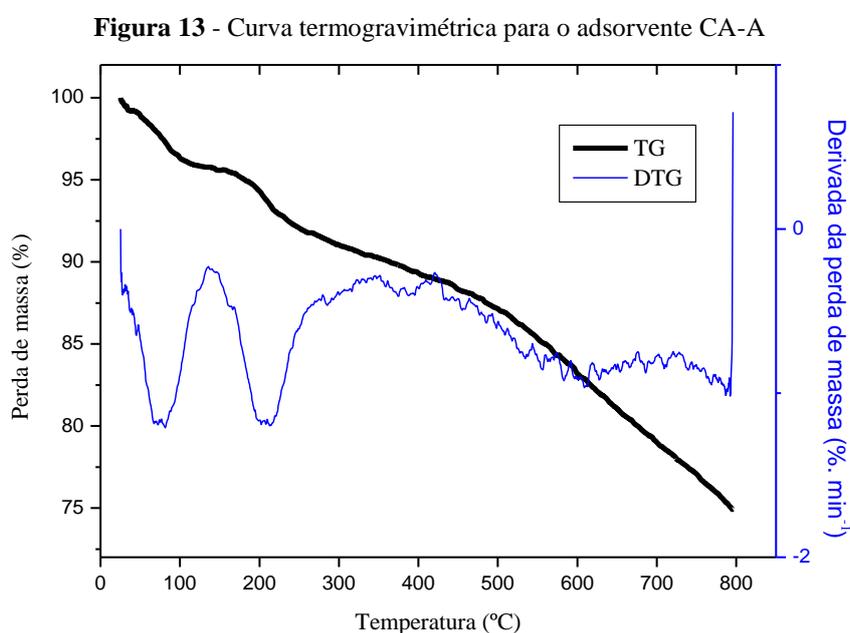
A curva TG da amostra *in natura* (Figura 12) indica dois eventos. O primeiro por volta de 132°C com 4% perda de massa, provavelmente em decorrência da perda de umidade. O segundo no intervalo de 200 a 350°C , provavelmente em decorrência da degradação de celulose, hemicelulose e lignina totalizando redução de 65% da massa. Ao final da análise observa-se que 70% da massa inicial foi perdida.



Fonte: A autora, 2022.

A curva DTG da amostra *in natura* (Figura 12) apresenta um pico expressivo em 324 °C, que segundo Biswas *et al.* (2017), pode indicar a dificuldade de decomposição térmica da amostra em virtude de seu teor de carbono (Tabela 18).

A curva TG da amostra CA-A (Figura 13) também indica dois eventos. O primeiro por volta de 136 °C com 3% perda de massa, relacionada à perda de água. O segundo no intervalo de 136 a 281 °C em que se observa mais uma perda, totalizando redução de 7,5% da massa. Ao final da análise observa-se que 25% da massa inicial foi perdida.



Fonte: A autora, 2022.

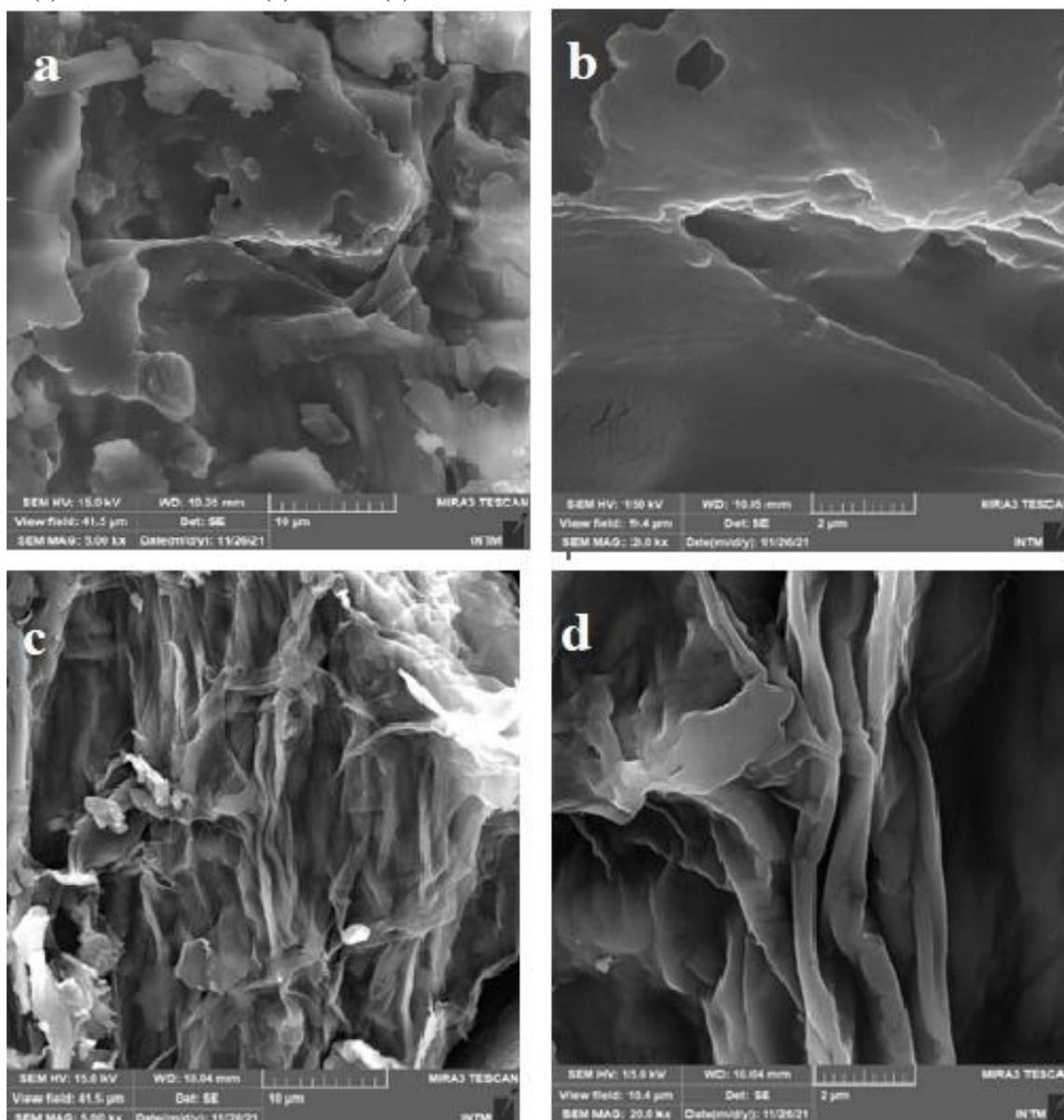
A menor perda de massa da amostra CA-A ao final da análise, em comparação com a amostra *in natura*, deve-se ao processo de ativação com H₃PO₄, que já havia promovido degradação de material lignocelulósico.

A curva DTG (Figura 13) apresentou dois picos distintos, um em 82 °C e outro em 214 °C. Esse comportamento pode indicar dificuldade de decomposição térmica do adsorvente em virtude do teor de carbono do material percussor e das ligações de polifosfato favorecidas pelo processo de ativação (BISWAS *et al.*, 2017; ZUBIR E ZAINI, 2020).

- Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) com detector de energia dispersiva (EDS)

As imagens de MEV e dados de EDS foram utilizados para avaliar o efeito da ativação por ácido na superfície do adsorvente CA-A em relação ao *in natura*. O adsorvente *in natura* apresentava superfície lisa, morfologia que pode ser visualizada nas Figuras 14a e 14b. Já as imagens do adsorvente CA-A (14c e 14d), mostraram que as superfícies se tornaram levemente rugosas após tratamento.

Figura 14—Imagens de Microscopia eletrônica de varredura da superfície do adsorvente *in natura* (a) e CA-A (c) em 5kx e *in natura* (b) e CA-A (d) em 50kx.



Fonte: A autora, 2022.

A análise da EDS sugere que os elementos C e O são predominantes na superfície de ambos os adsorventes com presença de outros elementos em menor quantidade, Magnésio (Mg), Silício (Si), Potássio (K) e Cálcio (Ca) (Tabela 18). Pode-se observar que o adsorvente CA-A apresenta o elemento fósforo (P) em sua superfície, provavelmente em virtude do processo de ativação.

O percentual de oxigênio observado nos dois adsorventes influencia na capacidade de adsorção, pois segundo Sousa *et al.* (2021) quanto maior o conteúdo de oxigênio mais ácida será a dispersão aquosa.

Tabela 18- Resultados do EDS para adsorvente *in natura* e CA-A

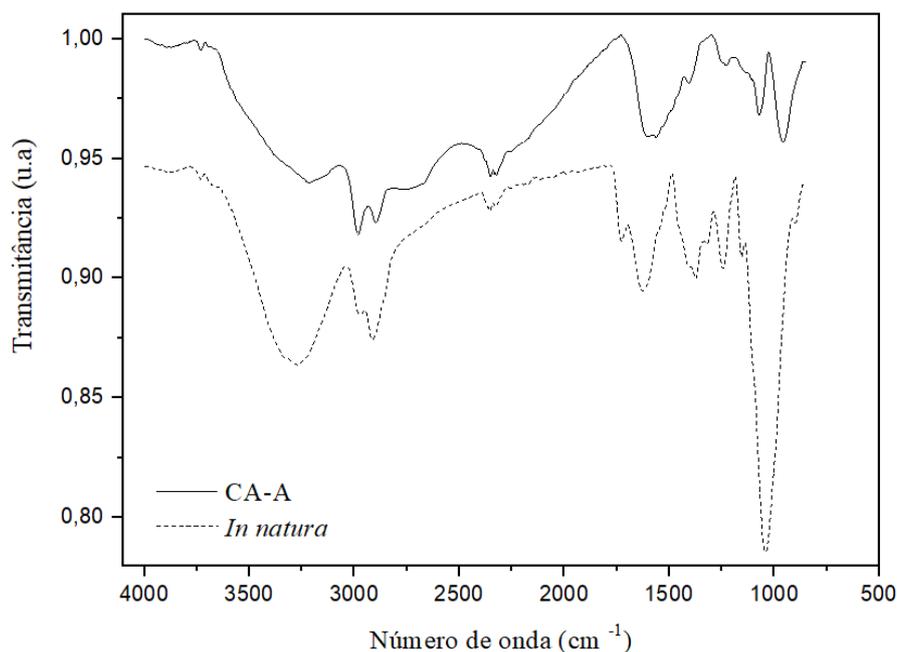
Elemento químico	Composição %	
	<i>In natura</i>	CA-A
C	65,27	45,97
O	27,85	37,22
Mg	1,16	0,12
Cl	1,26	-----
K	3,46	4,74
Ca	0,99	2,84
Si	-----	1,98
P	-----	6,13

Fonte: A autora, 2022.

- Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).

Na Figura 15 pode-se comparar os efeitos da ativação nos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente CA-A em relação ao *in natura*. O espectro FT-IR do adsorvente *in natura* apresenta uma banda ampla em torno de 3400 cm^{-1} característica de estiramento do grupo OH , bandas significativas em 2750 cm^{-1} , 2250 cm^{-1} e 1059 cm^{-1} que são atribuídas, respectivamente, a vibração do grupo CH e ao alongamento do grupo CH na celulose e hemiceluloses, e ao grupo COOH da lignina. As bandas observadas estão em conformidade com os grupos comumente observados em materiais de matriz lignocelulósica (BANERJEE; CHATTOPADHYAYA, 2017; MARTINS *et al.*, 2015; TOVAR, ORTÍZ, DELGADO, 2021).

Figura 15 - Espectro de infravermelho por transformada de Fourier dos adsorventes *in natura* e CA-A.



Fonte: A autora, 2022.

A curva para o CA-A também apresenta essas bandas, porém, em intensidade inferior. Tal comportamento pode ser atribuído ao processo de ativação e também foi observado por Albroomi *et al.* (2017) ao estudarem a adsorção de AT em carvão ativado com H_3PO_4 e Mbarki *et al.* (2022) ao estudarem a adsorção de azul de metileno em carvão também ativado com H_3PO_4 .

- Adsorção/dessorção de nitrogênio

A análise das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 indicou que o adsorvente *in natura* não apresenta área superficial significativa ($1,037 \times 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Este fato corrobora a análise de MEV, na qual não foi observada porosidade superficial.

O adsorvente CA-A apresentou área superficial (S^{BET}), volume e diâmetro de poro igual a, respectivamente, $17,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $0,04 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e $31,7 \text{ nm}$. O valor obtido para o diâmetro de poro, conforme IUPAC classifica o adsorvente CA-A como mesoporoso, visto que seu diâmetro médio de poro encontra-se entre 2-50 nm (THOMMES *et al.*, 2015).

Brice *et al.* (2021) também obtiveram adsorventes mesoporosos ao utilizarem o H_3PO_4 como agente ativante para o preparo de carvão ativado a partir da casca de noz.

- Titulação de Boehm

A titulação do adsorvente CA-A pelo método de Boehm possibilitou quantificar os grupos ácidos e básicos existente na superfície do adsorvente. Os grupos básicos foram mensurados em $0,33 \pm 0,22 \text{ mmol.g}^{-1}$, os grupos fenólicos em $0,11 \pm 0,03 \text{ mmol.g}^{-1}$ e os grupos carboxílicos em $0,46 \pm 0,12 \text{ mmol.g}^{-1}$. Grupos lactônicos não foram detectados. Segundo Mbarki *et al.* (2022) o H_3PO_4 produz carvões ativados ricos em grupos carboxílicos e pobres em fenólicos ao destruir as ligações que formam o heterociclo da celulose.

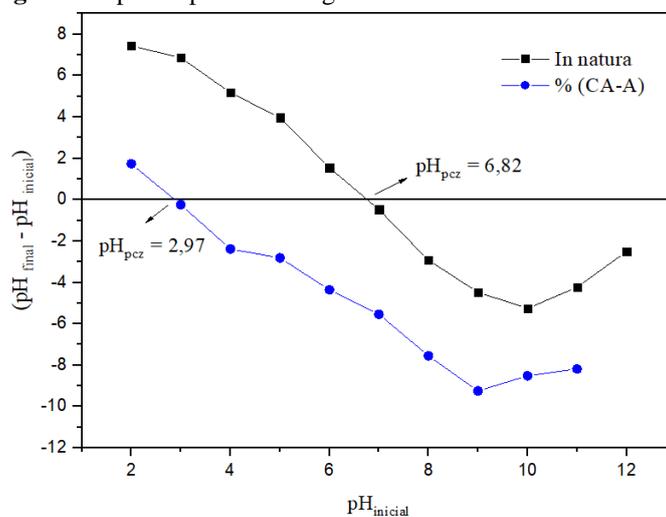
A quantificação desses grupos superficiais sugere que o CA-A tem maior afinidade por aniônicos em função da maior quantidade de grupos catiônicos presentes na superfície. Este comportamento está de acordo com os dados de EDS (Tabela 18) e FT-IR (Figura 15).

- pH do ponto de carga zero

O pH_{pcz} corresponde ao valor de pH para o qual a carga elétrica superficial do material é neutra. O pH_{pcz} é muito importante em fenômenos de adsorção, especialmente quando forças eletrostáticas estão envolvidas nos mecanismos.

A Figura 16 mostra que o pH_{pcz} do adsorvente *in natura* foi de 6,82 e do CA-A 2,97. As superfícies dos adsorventes apresentam-se positivamente carregadas em $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$ e negativamente carregadas em $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$.

Figura 16 -pH do ponto de carga zero dos adsorventes *in natura* e CA-A.



Fonte: A autora, 2022.

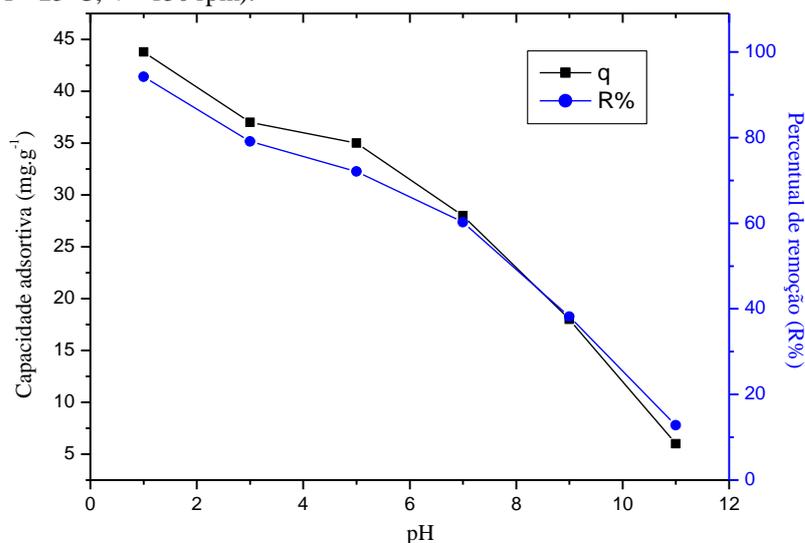
A redução do pH_{pcz} do CA-A, em relação ao *in natura*, pode ser atribuída ao uso do ativador H_3PO_4 , que leva a formação de grupos superficiais oxigenados de natureza ácida, e está de acordo com os espectrogramas de FT-IR e de titulação de Boehm. Comportamento semelhante foi observado por Mbarkiet *al.* (2022) e Brice *et al.* (2021).

4.2.3 Efeito das variáveis operacionais na adsorção

- Efeito do pH

O pH da solução pode influenciar tanto os grupos funcionais presente na superfície do adsorvente quanto a solubilidade dos corantes em soluções aquosas (RECK *et al.*, 2018). Na Figura 17 é possível observar que quando o meio apresentou $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$ obteve-se os maiores valores de percentual de remoção e capacidade adsortiva.

Figura 17- Efeito do pH na capacidade adsortiva (q) e percentual de remoção (R%) do CA-A (Condições experimentais: $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$; dose adsorvente = 1 g.L^{-1} ; $t = 120 \text{ min}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $V = 150 \text{ rpm}$).



Fonte: A autora, 2022.

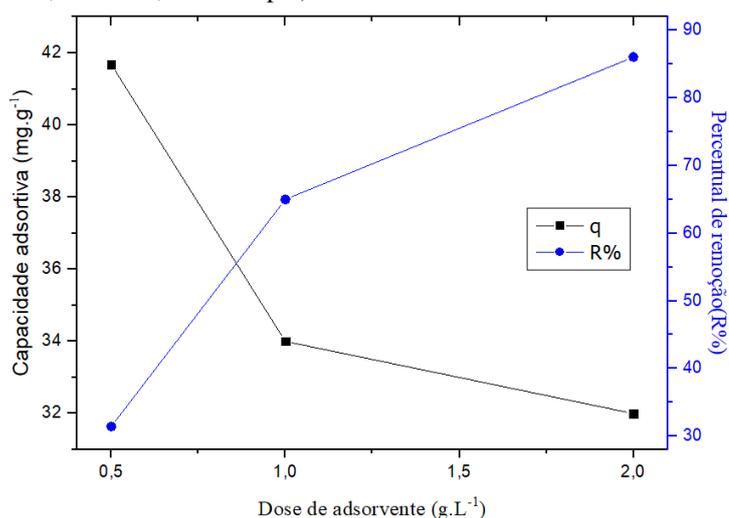
Por se tratar de um corante aniônico, devido a presença dos grupos sulfonato e das ligações N-N, a adsorção de AT na superfície do adsorvente CA-A é favorecida quando a superfície do adsorvente apresenta-se positivamente carregada, devido à atração eletrostática. Para $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$ entanto, tem-se redução dos sítios positivamente carregados no CA-A. Em pH elevado os íons OH^- passam a competir com íons do corante causando uma diminuição na taxa de sorção.

Assim, a atração eletrostática contribui para a adsorção do corante AT em CA-A. Comportamento semelhante foi observado por Banerjee e Chattopadhyaya (2017) ao estudarem a adsorção de Amarelo Tartrazina em pó de serra.

- Efeito da dosagem

É possível observar pela Figura 18 que à medida que a massa de CA-A na solução aumenta o percentual de remoção (%R) também se eleva. O acréscimo de massa de adsorvente, em um mesmo volume de solução, proporciona o aumento do número de sítios ativos disponíveis e por consequência maiores percentuais de remoção (Fegousse *et al.*, 2019).

Figura 18- Efeito da dose na capacidade adsortiva (q) e percentual de remoção (R%) do CA-A. (Condições experimentais: $C_0= 50 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH} = 2$; $t= 120 \text{ min}$; $T= 25^\circ\text{C}$; $V= 150 \text{ rpm}$).



Fonte: A autora, 2022.

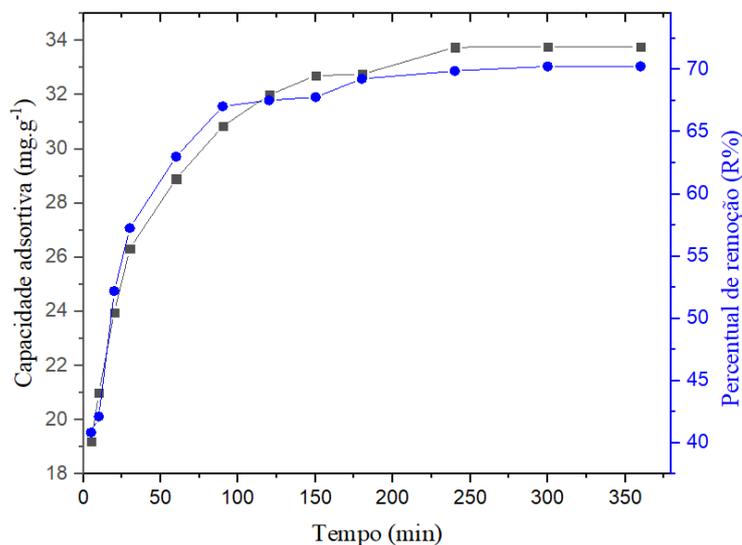
Já a capacidade adsortiva diminuiu, passando de $41,68 \text{ mg.g}^{-1}$ para 32 mg.g^{-1} . Como visto pela Equação 10, o valor de q é inversamente proporcional à razão massa de adsorvente/volume de solução (dose), o que significa que o aumento na dose causa diminuição na capacidade adsortiva. Assim, a dose de 1 g.L^{-1} foi, entre as doses testadas a que apresentou a melhor relação entre q e R(%).

4.2.4 Cinética de adsorção

A curva cinética (Figura 19) para o adsorvente CA-A indica que a maior parte da remoção do AT da solução ocorreu nos primeiros 30 minutos do processo adsorptivo. A partir desse tempo, os incrementos na capacidade adsortiva começam a desacelerar até

alcançar o equilíbrio. Segundo Reck *et al.* (2018) esse comportamento deve-se a maior quantidade de sítios disponíveis para adsorção no início do processo.

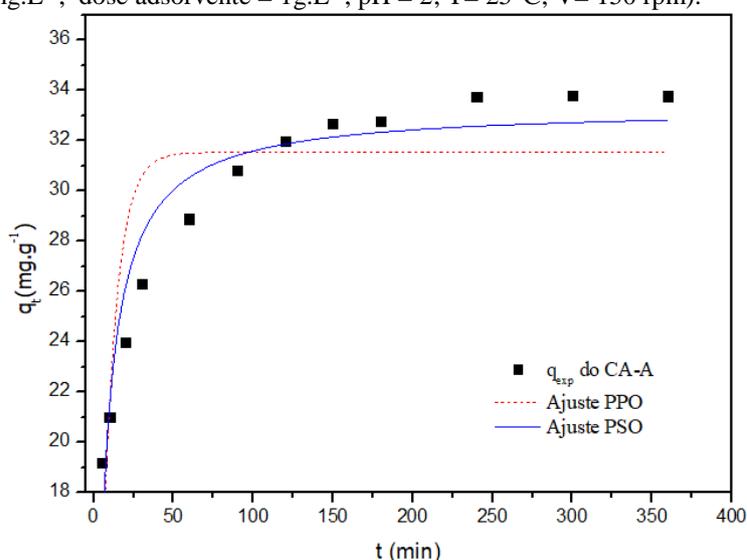
Figura 19 - Capacidade adsortiva (q) e percentual de remoção ($R\%$) em função do tempo para os adsorventes CA-A (Condições experimentais: $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$; dose adsorvente = 1 g.L^{-1} ; $\text{pH} = 2$; $T = 25^\circ\text{C}$; $V = 150 \text{ rpm}$).



Fonte: A autora, 2022.

O percentual de remoção máximo obtido nas condições experimentais utilizadas foi de 70%. Observa-se que em 120 min o adsorvente proporciona 67% de remoção, ou seja, 95% do total. Para avaliar o comportamento da cinética de adsorção os modelos não lineares de PPO e PSO foram utilizados (Figura 20).

Figura 20- Ajuste dos modelos cinético pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a adsorção de AT em CA-A (Condições experimentais: $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$; dose adsorvente = 1 g.L^{-1} ; $\text{pH} = 2$; $T = 25^\circ\text{C}$; $V = 150 \text{ rpm}$).



Fonte: A autora, 2022.

A análise dos parâmetros cinéticos obtidos (Tabela 19) indica a tendência de melhor ajuste para o modelo PSO por apresentar maior R^2 , menor χ^2 e $q_{e,cal}$ mais próximo do $q_{e,exp}$. Comportamento que esta de acordo com Tan e Hameed (2017), que afirmam que a cinética de adsorção dos processos ambientais, em sua maioria, pode ser bem descrita pelo modelo de PSO.

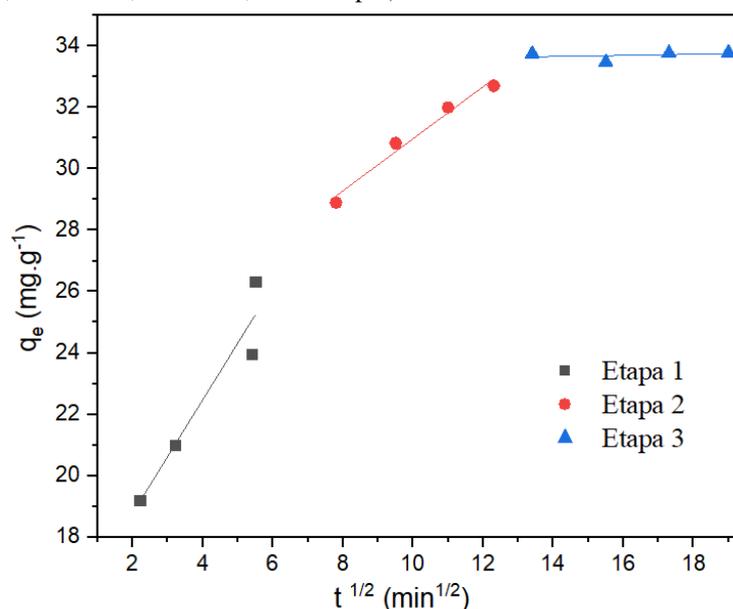
Tabela 19 - Parâmetros para os modelos cinéticos de adsorção do corante Amarelo Tartrazina no adsorvente CA-A.

Modelos	Parâmetros		R^2	χ^2
	$q_{e,exp}$ [$mg \cdot g^{-1}$]	33,79		
Pseudo-primeira ordem	$q_{e,cal}$ [$mg \cdot g^{-1}$]	31,54	0,66	9,20
	k_1 [$mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/2}$]	0,12		
	<hr/>			
Pseudo-segunda ordem	$q_{e,cal}$ [$mg \cdot g^{-1}$]	33,32	0,91	2,63
	k_2 [$mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/2}$]	$5,5 \times 10^{-3}$		

Fonte: A autora, 2022.

Porém, Segundo Sousa *et al.* (2021) os modelos cinéticos PPO e PSO não são suficientes para identificar o número de etapas da sorção assim, o modelo de Difusão intrapartícula também foi utilizado (Figura 21).

Figura 21- Ajuste do modelo difusão intrapartícula para a adsorção de AT em CA-A (Condições experimentais: $C_0 = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; dose adsorvente = $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; pH = 2; $t = 360 \text{ min}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $V = 150 \text{ rpm}$).



Fonte: A autora, 2022.

De acordo com a Figura 21, a adsorção de AT em CA-A ocorre em 3 etapas. Nos primeiros 30 min, ocorre a etapa de difusão do corante para a superfície externa do adsorvente (Etapa 1). Entre 30 e 150 min, tem-se a difusão intrapartícula, com a migração do adsorvato até o interior dos poros (Etapa 2) e a partir dos 150 min, observa-se o alcance do equilíbrio dinâmico (Etapa 3). Segundo Reck *et al.* (2018), as retas do gráfico q_e versus $t^{1/2}$ não passarem pela origem é um indicativo de queo mecanismo de difusão intrapartícula não é a etapa determinante da velocidade da adsorção e deste modo, outros mecanismos devem atuar simultaneamente no controle do processo de sorção.

Os parâmetros do modelo de Difusão Intrapartícula estão expostos na Tabela 20. Observa-se que $K_{dif,1} > K_{dif,2} > K_{dif,3}$. Esse comportamento ocorre como consequência da diminuição de concentração de adsorvato ao longo do processo. Com a redução da difusão interna, a adsorção na superfície externa aumenta ($C_3 > C_2 > C_1$) (TANK; HAMEED, 2017).

Tabela 20 - Parâmetros para os modelos cinéticos de adsorção do corante Amarelo Tartrazina no adsorvente CA-A.

Etapa	Parâmetros	
Etapa 1	$K_{dif,1}$ [$mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/2}$]	1,8
	C_1 [$mg \cdot g^{-1}$]	15
	R^2	0,92
Etapa 2	$K_{dif,2}$ [$mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/2}$]	0,85
	C_2 [$mg \cdot g^{-1}$]	23
	R^2	0,98
Etapa 3	$K_{dif,3}$ [$mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/2}$]	0,018
	C_3 [$mg \cdot g^{-1}$]	33
	R^2	0,093

Fonte: A autora, 2022.

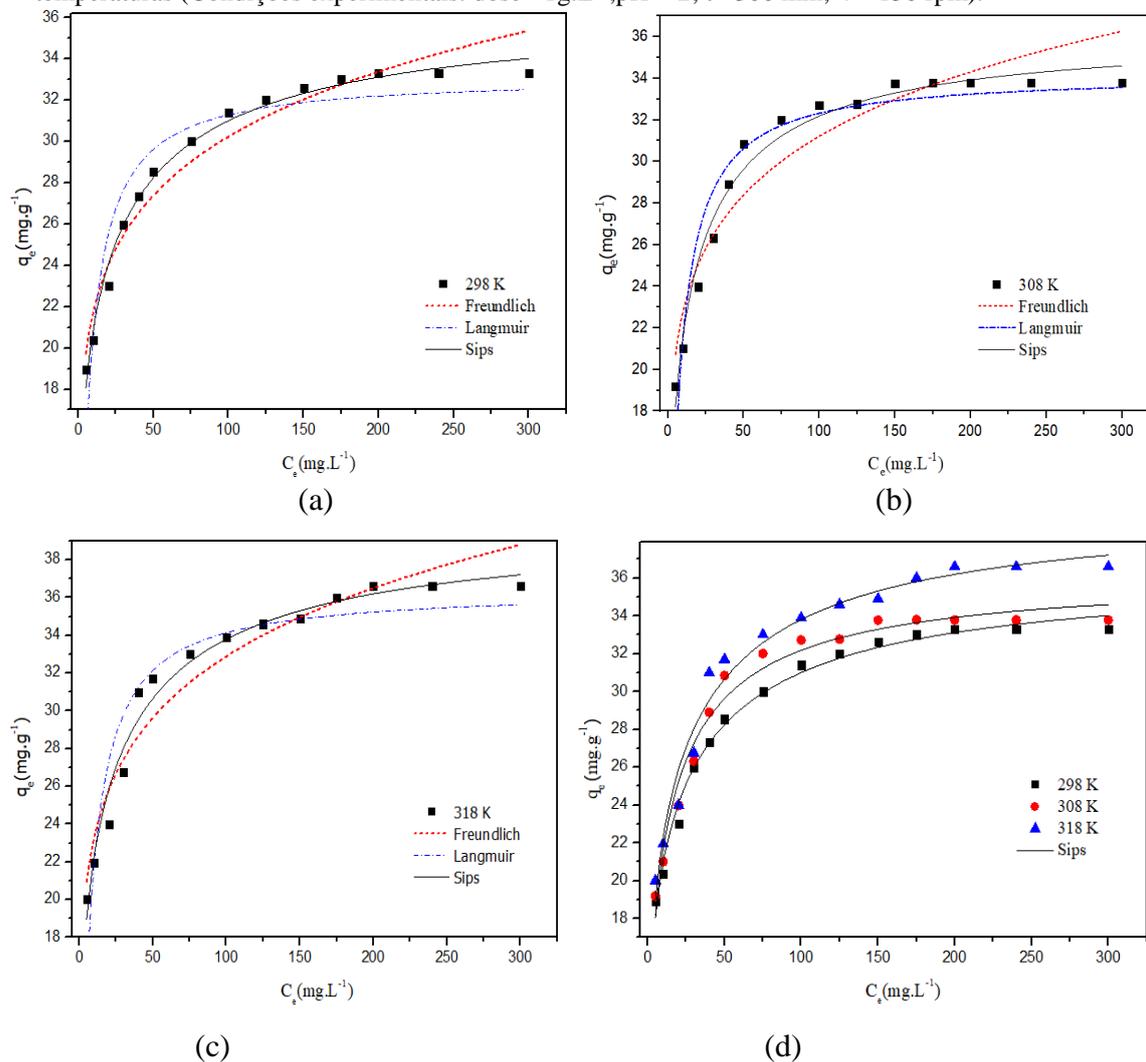
4.2.5 Equilíbrio e termodinâmica de adsorção

O processo de adsorção foi estudado através das isotermas de equilíbrio e dos parâmetros termodinâmicos.

- Isotermas

As isotermas de sorção (Figura 21) indicam a relação entre a quantidade de adsorvato (corante AT) adsorvido na superfície do adsorvente (CA-A) e a concentração de adsorvato remanescente no equilíbrio.

Figura 21-Isotermas de equilíbrio em (a) 298K, (b) 308 K e (c) 318 K com ajuste nos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para adsorção de AT em CA-A. (d) Modelo de Sips em três diferentes temperaturas (Condições experimentais: dose= 1g.L⁻¹;pH = 2; t= 300 min; V= 150 rpm).



Fonte: A autora, 2022.

A partir do exposto na Figura 21, pode-se observar que o aumento da temperatura favoreceu a adsorção de AT em CA-A indicando que o processo de adsorção é endotérmico. A taxa de difusão das moléculas de corante é um processo controlado pela temperatura e em processos endotérmicos o aumento da temperatura leva à rápida difusão de moléculas de corante através da camada de fronteira externa e estrutura interna dos poros das partículas adsorventes devido à menor resistência oferecida pelas forças viscosas da solução (ALBROOMI *et al.*, 2017; BANERJEE; CHATTOPADHYAYA, 2017). Comportamento semelhante foi observado por Reck *et al.* (2018).

Ao comparar os ajustes com a classificação de Giles *et al.* (1974) observa-se comportamento semelhante às isotermas do tipo L, o que indica afinidade de sorção.

Além disso, o fator de separação (R_L), calculado nas três temperaturas (Tabela 22) esteve entre 0 e 1, indicando adsorção favorável (BRICE *et al.*, 2021)

Tabela 22 - Parâmetros de equilíbrio para adsorção do corante Amarelo Tartrazina no adsorvente CA-A em diferentes modelos isotérmicos.

Modelos	Parâmetros	Temperatura (K)		
		298	308	318
	$q_{exp} [mg \cdot g^{-1}]$	33,19	34,00	36,03
Langmuir				
	$q_m [mg \cdot g^{-1}]$	33,16	34,21	36,40
	$K_l [L \cdot mg^{-1}]$	0,17	0,17	0,15
	R^2	0,89	0,92	0,89
	χ^2	2,69	2,20	3,75
	R_L	0,03-0,52	0,03- 0,54	0,03-0,56
Freundlich				
	n	0,14	0,14	0,15
	$K_F [mg^{1-1/n} \cdot L^{1/n} \cdot g^{-1}]$	15,69	16,64	16,47
	R^2	0,95	0,90	0,94
	χ^2	1,20	2,51	2,13
Sips				
	$q_{ms} [mg \cdot g^{-1}]$	36,32	36,18	39,77
	$K_s [L \cdot mg^{-1}]$	0,010	0,022	0,034
	n_s	0,23	0,29	0,25
	R^2	0,99	0,97	0,97
	χ^2	0,31	0,68	0,95

Fonte: A autora, 2022.

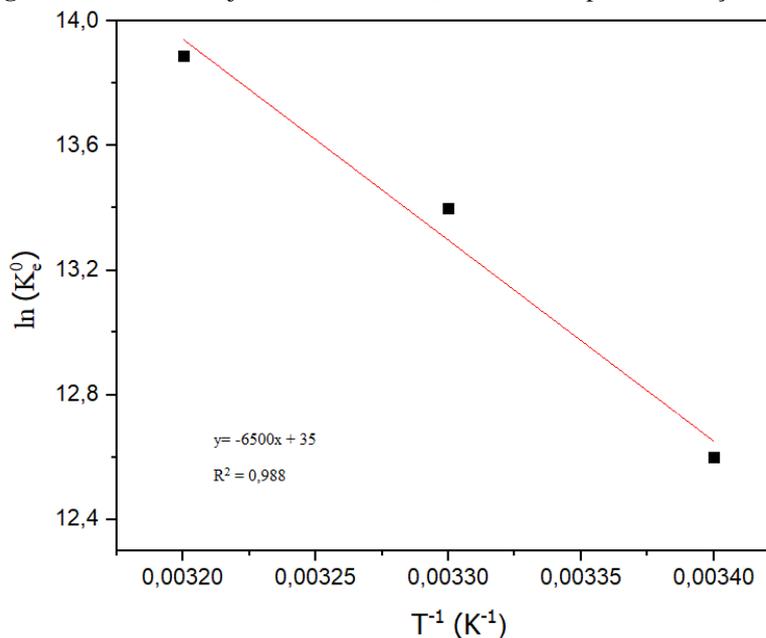
A análise dos parâmetros de equilíbrio obtidos para os três modelos (Tabela 22) indica que o modelo de Sips é, entre os modelos aplicados, o mais adequado para o processo de adsorção estudado. Além de maior R^2 , o modelo também apresentou menor Chi-quadrado para as três temperaturas estudadas, em comparação aos modelos de Freundlich e Langmuir, indicando que, provavelmente, o mecanismo de adsorção é híbrido e não segue o comportamento ideal da monocamada (NAYAK; PAL, 2018).

- Parâmetros termodinâmicos

A adsorção de AT em CA-A foi realizada em diferentes temperaturas como objetivo de visualizar as propriedades termodinâmicas do processo. A partir de uma relação entre o inverso da temperatura (T^{-1}) e o logaritmo da constante de equilíbrio de Sips (K_s), que foi adimensionalizada (K_e^0), obteve-se uma relação linear baseada na Equação 15.

A partir da equação da reta (Figura 23), foram estimados os valores de entalpia (ΔH^0) e entropia (ΔS^0) padrões. Com a Equação 16, foi calculada a energia livre de Gibbs padrão (ΔG^0). Os valores dos parâmetros obtidos estão presentes na Tabela 23.

Figura 23 - Curva de ajuste linear de $\ln K_e^0$ versus T^{-1} e para a adsorção de AT em CA-A.



Fonte: A autora, 2022.

Tabela 23 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante Amarelo Tartrazina no adsorvente CA-A.

T(K)	$\ln(k_e^0)$	ΔG^0 [kJ.mol ⁻¹]	ΔH^0 [kJ.mol ⁻¹]	ΔS^0 [J.mol ⁻¹ .K ⁻¹]
298	12,60	-13,38		
308	13,40	-15,90	54,9	0,17
318	13,89	-17,77		

Fonte: A autora, 2022.

A análise dos valores de ΔG^0 , ΔH^0 e ΔS^0 indicam, respectivamente, que o processo é espontâneo ($\Delta G^0 < 0$), endotérmico ($\Delta H^0 > 0$) com aumento da aleatoriedade na interface sólido-líquido ($\Delta S^0 > 0$). Parâmetros concordantes com o observado nas isotermas de equilíbrio (Figura 21).

Segundo Murga, Campos e Signini (2021) valores de entalpia inferiores a 20 kJ.mol⁻¹ referem-se a fisissorção, valores na faixa de 80 a 400 kJ.mol⁻¹ são relativos a quimissorção e valores de entalpia entre 20 e 80 kJ.mol⁻¹ indicam adsorção de caráter misto. Comportamento semelhante foi observado por Albroomi *et al.* (2017) ao

estudarem a adsorção de AT em adsorvente a base de caroço de damasco ativado por H_3PO_4 .

4.2.6 Dessorção

Os testes de dessorção realizados com eluentes com características distintas (Tabela 24) e com o auxílio das equações 18 e 19, confirmam que a dessorção é favorecida quando o pH do meio é oposto ao pH favorável a adsorção.

Tabela 24 - Testes de dessorção do corante AT em diferentes eluentes.

Eluente	Quantidade adsorvato dessorvida ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Eficiência (%)
HNO_3 0,1M	0,48	1,4
Água destilada	8,66	25,6
NaOH 0,1M	30,21	89,4

Fonte: A autora, 2022.

Esse comportamento também foi observado por Gautam *et al.* (2019). Ao utilizarem NaOH 0,1M como eluente. Os autores obtiveram recuperação de 91% do corante AT adsorvido em nanoadsorventes a base de biomassa mista (flor de hibisco, casca de laranja e folhas de ervas de jacaré (*A.philoxeroides*)).

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo mostram que o uso de etanol como pré-tratamento tem influência positiva na secagem convectiva da polpa do abacaxi, com redução no tempo de secagem, aumento da difusibilidade da água, redução do escurecimento e melhora na retenção de ácido ascórbico, carotenoides e fenólicos.

Também mostram que a associação do etanol com o ultrassom como pré-tratamento acentua os benefícios observados exceto, na retenção de carotenoides e principalmente fenólicos em virtude dos danos a parede celular. O Etanol (solvente orgânico polar) dissolve compostos da parede celular aumentando a permeabilidade e o ultrassom promove a formação de microcanais na estrutura celular através da cavitação acústica, favorecendo o fluxo por capilaridade.

Dentre os modelos utilizados, o modelo exponencial de dois termos foi o que apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais de secagem do abacaxi com e sem pré-tratamento. O consumo de energia, em comparação com a amostra controle, foi reduzido em todos os pré-tratamentos realizados. Porém, as maiores reduções foram observadas nos testes em que o uso de etanol, foi associado ao ultrassom.

Neste estudo também se avaliou o potencial da utilização de um dos resíduos do processamento do abacaxi (coroa) como material precursor para a produção de adsorventes, na forma *in natura* e ativada com H_3PO_4 ou NaOH, para remoção do corante Amarelo Tartrazina de uma solução aquosa.

Os resultados dos testes preliminares de remoção de cor apontaram que o adsorvente ativado por H_3PO_4 (CA-A) apresentou o melhor percentual de remoção do corante Amarelo Tartrazina, chegando 70% em pH 2.

A análise dos gráficos de TG/DTG em conjunto com FT-IR possibilitou verificar que a ativação química seguida de tratamento térmico favoreceu a perda de água e a degradação da celulose, hemicelulose e lignina no CA-A. As imagens de MEV indicam que o CA-A tem modificações superficiais que colaboram para o aumento de sua área superficial em relação ao *in natura*.

A análise da EDS, do pH_{pcz} (2,97) e a titulação de Boehm sugerem a disponibilidade de grupos funcionais ácidos na superfície do adsorvente CA-A

Dentre os modelos de isotermas de adsorção testadas, o modelo de Sips foi o que apresentou melhor ajuste ($R^2 > 0,97$) em todas as temperaturas testadas. Indicando que, provavelmente, o mecanismo de adsorção é híbrido, e não segue o comportamento ideal da monocamada.

A análise dos valores de ΔG^0 e ΔH^0 indicou, respectivamente, que o processo de adsorção do corante AT em CA-A é espontâneo ($\Delta G^0 < 0$) e endotérmico ($\Delta H^0 > 0$). Comportamento em concordância com o observado nas isotermas de equilíbrio. O valor de entalpia observado ($54,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$) indica que o processo de adsorção dar-se de forma mista (química e física), dado que corrobora com o observado na análise de adsorção/dessorção de N_2 .

5.2 PERSPECTIVAS

Por tratar-se de um estudo que envolve processos que apesar de distintos convivem na indústria, processamento da polpa (secagem) e tratamento de resíduo (adsorção), sugere-se para trabalhos futuros:

- Quantificar o residual de etanol nas amostras de abacaxi após secagem;
- Realizar análise sensorial;
- Utilizar outros métodos de secagem (condução e/ou radiação);
- Alterar a matriz vegetal;
- Investigar o mecanismo de adsorção do corante AT no adsorvente CA-A;
- Utilizar outros adsorvatos;
- Realizar ciclos de adsorção e dessorção do corante AT no adsorvente CA-A.

REFERÊNCIAS

ABD-ELHAKIM, Y. M.; MOUSTAFA, G. G.; HASHEM, M. M.; ALI, H. A.; ABO-EL-SOUD, K.; EL-METWALLY, A.E. Influence of the long-term exposure to tartrazine and chlorophyll on the fibrogenic signalling pathway in liver and kidney of rats: the expression patterns of collagen 1- α , TGF β -1, fibronectin, and caspase-3 genes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 12, p. 12368-12378, 2019.

ABDELHAY, A.; JUM'H, I.; ALBSOUL, A.; ARIDEH, D. A.; QATANANI, B. performance of electrochemical oxidation over BDD anode for the treatment of different industrial dye-containing wastewater effluents. **Journal of Water Reuse and Desalination**, v. 11, p. 110-121, 2021.

ABRAFRUTAS. **Dados de exportação de frutas – 2020**. Disponível em <https://abrafrutas.org/2021/02/dados-de-exportacao-2020/>. Acesso em 15/05/2021.

ADEGOKE, K. K.; BELLO, O. S. Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents. **Water Resources and Industry**, v. 12, p. 8-24, 2015.

AHMED, M. A.; AL-KHALIFA, A. S.; AL-NOURI, D. M.; EL-DIN, M. F. S. Dietary intake of artificial food color additives containing food products by school-going children. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 28, n. 1, p. 27-34, 2021.

AI. Aditivos ingredientes. A química dos corantes e suas funções em alimentos. **Editores Insumos**, n. 162, p. 36-43, 2019. Disponível em Aditivos | Ingredientes - Ed.162. Acesso em 07/03/2021.

ALASALVAR, C.; SALVADÓ, J.; ROS, E. Bioactives and health benefits of nut and dried fruits. **Food Chemistry**, v. 314, 2020.

ALBASHER, G.; MAASHI, N.; ALFARRAJ, S.; ALMEER, R.; ALBRAHIM, T.; ALOITIBI, F.; BIN-JUMAH, M.; MAHMO, A. M. Perinatal exposure to tartrazine triggers oxidative stress and neurobehavioral alterations in mice offspring. **Antioxidants**, v. 9, n. 1, 2020.

ALBROOMI, H. I.; ELSAYED, M. A.; BARAKA, A.; ABDELMAGED, M. A. Batch and fixed-bed adsorption of tartrazine azo-dye onto activated carbon prepared from apricot stones. **Applied Water Science**, v. 7, p. 2063-2074, 2017.

AMANOR-ATIEMOH, R.; ZHOU, C.; TAIYE, M. A.; SARPONG, F.; WAHIA, H.; AMOA-OWUSU, A.; MA, H.; CHEN, L. Effect of ultrasound-ethanol pretreatment on drying kinetics, quality parameters, functional group, and amino acid profile of apple slices pulsed vacuum drying. **Journal Food Process Engineering**, v. 43, 2020.

AMEUR, F. Z., MEHEDI, N., SOLER RIVAS, C., GONZALEZ, A., KHEROUA, O., SAIDI, D. Effect of tartrazine on digestive enzymatic activities: in vivo and in vitro studies. **Toxicology Research**, v. 36, n. 2, p. 159–166, 2020.

AMIN, K. A.; HAMEID, A.; ELSTTAR, A. H. Effect of food azo dyes tartrazine and carmoisine on biochemical parameters related to renal, hepatic function and oxidative stress biomarkers in young male rats. **Food and Chemical Toxicology**, v. 48, n. 10, p. 2994-2999, 2010.

ANTUNES, E. C. E. S.; PEREIRA, J. E. S.; FERREIRA, R. L. S.; MEDEIROS, M. F. D.; BERROS NETO, E. L. Remoção de corante têxtil utilizando a casca do abacaxi como adsorvente natural. **Holos**, v. 03, 2018.

AOAC- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of AOAC**. 17th ed. Washington, 2002

ARAÚJO, C. S.; CORRÊA, J. L. G.; DEV, S.; MACEDO, L. L.; VIMERCATI, W. C.; OLIVEIRA, C. R.; PIO, L. A. S. Influence of pretreatment with ethanol and drying temperature on physicochemical and antioxidant properties of white and red pulp pitayas dried in foam mat. **Drying Technology**, 2020.

ARNOSO, B. J. M.; COSTA, G. F.; SCHMIDR, B. Biodisponibilidade e classificação de compostos fenólicos. **Revistanutrição Brasil**, v. 18, n. 1, 2019.

ASTUTI, W.; SULISTYANINGSIH, T.; KUSUMASTUTI, E.; THOMAS, G. Y. R. S.; KUSNADI, R. Y. Thermal conversion of pineapple crown leaf waste to magnetized activated carbon for dye removal. **Bioresource Technology**, v. 287, 2019.

AZEEM, S. M. A.; AL MOHESEN, I. A.; IBRAHIM, A. M. H. Analysis of total phenolic compounds in tea and fruits using diazotized aminobenzenes colorimetric spots. **Food Chemistry**, v. 332, 2020.

AZOUBEL, P. M.; BAIMA, M. A. M.; AMORIM, M. R.; OLIVEIRA, S. S. B. Effect of ultrasound on banana cv Pacovan drying kinetics. **Journal of Food Engineering**, v. 97, p. 194-198, 2010.

AZOUBEL, P. M.; AMORIM, M. R.; OLIVEIRA, S. S. B.; MACIEL, M. I. S.; RODRIGUES, J. D. Improvement of water transport and carotenoid retention during drying of papaia by applying ultrasound osmotic pretreatment. **Food Engineering Reviews**, v. 7, p. 185-192, 2015.

BAHIA, M.; PASSOS, F.; ADARME, O. F. H.; AQUINO, S. F.; SILVA, S. Q. Anaerobic-Aerobic Combined System for the Biological Treatment of Azo Dye Solution using Residual Yeast. **Water Environment Research**, v. 90, p. 729-737, 2018.

BAIG, U.; FAIZAN, M.; SAJID, M. Effective removal of hazardous pollutants from water and deactivation of water-borne pathogens using multifunctional synthetic adsorbent materials: A review. **Journal of cleaner production**, v. 302, 2021.

BALOO, L.; ISA, M. H.; SAPARI, N. B.; JAGABA, A. H.; WEI, L. J.; YAVARI, S.; RAZALI, R.; VASU, R. Adsorptive removal of methylene blue and acid orange 10 dyes from aqueous solutions using oil palm wastes-derived activated carbons. **Alexandria Engineering Journal**, v. 60, p. 5611- 5629, 2021.

BALTAR, C. A. M.; **Flotação no Tratamento de Minérios**. 2 ed. Recife: Editora Universitária da UFPE, 2010.

BANERJEE, S.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solution by a lowcost agricultural by-product. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, 2017.

BARROS, A. A.; BARROS, E. B. P.; A química dos alimentos: produtos fermentados e corantes. Coleção química no cotidiano, v. 4, p. 88, São Paulo: **Sociedade Brasileira de Química**, 2010.

BARROS, D. C.; CARVALHO, G.; RIBEIRO, M. A. Processo de biossorção para remoção de metais pesados por meio de resíduos agroindustriais: uma revisão. **Revista Biotecnologia & ciência**, v. 6, p. 1–15, 2017.

BARROS, T. T.; TOSI, M. M.; ASSIS, O. B. G. Aproveitamento de rejeitos da cadeia hortofrutícola no processamento de plástico biodegradável, **Revista Gestão Industrial**, v. 13, n. 2, p. 215-229, 2017.

BATATA, A.; JACOBSON, M. F. Prevalence of Artificial Food Colors in Grocery Store Products Marketed to Children. **Clinical Pediatrics**, v. 55, n. 12, p. 1113-1119, 2016.

BEIGI, M. Energyefficiency and moisture diffusivity of apple slices during convective drying. **Food Science and Technology**, v. 36, p. 145-150, 2016.

BERNARDO, C. O.; ASCHERI, J. L. R.; CARVALHO, C. W. P. DE. Efeito do ultrassom na extração e modificação de amidos. **Ciência Rural**, p. 739–746, 2016.

BEVZIUK, K.; CHEBOTAREV, A.; KOICHEVA, A.; SNIGUR, D. Adsorption of anionic food azo dyes from aqueous solution by silica modified with cetylpyridinium chloride. **Monatsheftefür Chemie-Chemical Monthly**, v. 149, n. 12, p. 2153-2160, 2018.

BHATTI, H. N.; SAFA, Y.; YAKOUT, S. M.; SHAIR, O. H.; IQBAL, M.; NAZIR, A. Efficient removal of dyes usingcarboxymethy cellulose/alginate/ polyvinyl alcohol/rise husk composite: Adsorption/desorption, kineticsand recycling studies. **International Journal of Biological macromolecules**, v. 150, 2020.

BÍBLIA, Livro de Josué, capítulo 1, versículo 9.

BIÇER, A.; KAR, F. The Effect of Different Drying Methods-Temperatures on Drying Time and Vitamin C in Pineapple, Kiwi, and Avocado Fruits. **Journal of the Turkist Chemical Society – Chemical Engineering**, v. 3, p. 9-18, 2020.

BISWAS, B.; PANDEY, N.; BISHT, Y.; SINGH, R.; KUMAR, J.; BHASKAR, T. Pyrolysis of agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk. **Bioresource Technology**, 237, 57–63, 2017.

BLÄKER, C.; MUTHMANN, J.; PASEL, C.; BATHEN, D. Characterization of Activated Carbon Adsorbents- State of the Art and Novel approaches. **Chemi Bio Eng Reviews**, v. 6, n. 4, p. 119-138, 2019.

BOEHM, H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**. v. 5, p. 759-769, 1994

BOGUNIEWICZ-ZABLOCKA, J.; KLOSOK-BAZAN, I.; CALLEGARI, A.; CAPODAGIO, A. G.; Snack-food industry effluent pre-treatment for annatto dye and yeast removal: Process improvement for effectiveness and sustainability. **Journal of Cleaner production**, v.227, 2020.

BORGES, R. B. G.; MORAIS, R. A.; SOARES, C. M. S.; SANTOS, A. L.; MARTINS, G. A. S.; SILVA, J.F.M.; SILVA, J.F.M. Bioactive compounds of pineapple (*Pineapple comosus*) and girl finger pepper (*Capsicum baccatum*) and their correlation with antioxidant activity. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 7, 2020.

BRANDÃO, A. C. T.; QUEIROZ, V.; SILVA, R. G. C. Synthesis and characterization of chemically activated carbon with H₃PO₄ and NaOH from the pequi bark (*Caryocar brasiliense*). **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 8, p. 60945-60962, 2020.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Resolução nº 387** de 05 de agosto de 1999. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Brasília, DF, 1999.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Resolução nº 340** de 13 de dezembro de 2002. Agência nacional de vigilância sanitária (ANVISA). Brasília, DF 2002.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Resolução nº 272** de setembro de 2005. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), Brasília, DF, 2005.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Informe Técnico nº 68** de setembro de 2015. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), Brasília, DF, 2015.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução. nº 430** de 16 maio de 2011. Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2011a.

BRASIL. Tabela Brasileira de Composição de alimentos- **TACO**. UNICAMP. Campinas, 4^a edição, 161p, 2011b.

BRICE, D. N. C.; MANGA, N. H.; ARNOLD, B. S.; DAOUDA, K.; VICTOIRE, A. A.; GIRESE, A. N. A.; NANGAH, C. R.; NSAMI, N. J. Adsorption of Tartrazine onto Activated Carbon-Based Cola Nuts Shells: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics Studies. **Open Journal of Inorganic Chemistry**, 2021.

BRITO, T. B. N.; LIMA, L. R. S.; SANTOS, M. C. B.; MOREIRA, R. F. A.; CAMERON, L. C.; FAI, A. E. C.; FERREIRA, M. S. L. Antimicrobial, antioxidant, volatile and phenolic profiles of cabbage-stalk and pineapple-crown flour revealed by GC-MS and UPLC-MS^E. **Food Chemistry**, v. 339, 2021.

BURROWS, J. D. A. Palette of our palates: A brief history of food coloring and its regulation. **Comprehensive reviews in food science and food safety**, v. 8, 2009.

CAMARA, A. S.; LUTKE, S.F.; PINHEIRO, C. P.; VIEIRA, M. L. G.; CADAVAL JR, T.R.S.; PINTO, L, A. A. Chitosan-coated sand and its application in a fixed-bed column to remove dyes in simple, binary, and real systems. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, 2020.

CAMPOLI, S.S.; ROJAS, M.L.; AMARAL, J.E.P. G.; CANNIATTI-BRAZACA, S.G.; AUGUSTO, P.E.D. Ultrasound processing of guava juice: Effect on structure, physical properties and lycopene in vitro accessibility. **Food Chemistry**, v. 268, p. 594-601, 2018.

CAMPOS, D. A.; RIBEIRO, T. B.; TEIXEIRA, J. A.; PASTRANA, L.; PINTADO, M. M.; Integral Valorization of Pineapple (*Ananas comosus L.*) By-Products through a Green Chemistry Approach towards Added Value Ingredients. **FOOD**, v. 9, n. 1, p. 60, 2020.

CAÑAMARES, M. V.; REAGAN, D. A.; LOMBARDI, J. R.; LEONA, M. TLC-SERS of mauve, the first synthetic dye. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 45, p. 1147–1152, 2014.

CARABET, C. A.; MOANTĂ, A.; PĂLĂRIE, I.; IACOBESCU, G.; ROTARU, A.; LEULESCU, M.; POPESCU, M.; ROTARU, P. Physical, thermal and biological properties of yellow dyes with two azodiphenylether groups of anthracene. **Molecules**, v. 25, 2020.

CARVALHO, C.; KIST, B. B.; SANTOS, C. E.; TREICHEL, M.; FILTER, C. F. **Anuário brasileiro da fruticultura 2017**. Editora Gazeta, Santa Cruz do Sul, p. 30-33, 2017.

CASABAR, J. T.; RAMARAJ, R.; TIPNEE, S.; UNPAPROM, Y. Enhancement of hydrolysis with *Trichoderma harzianum* for bioethanol production of sonicated pineapple fruit peel. **Fuel**, v. 279, 2020.

CASTRO, A. M; MAYORGA, E.Y; MORENO, F.L. Mathematical modelling of convective drying of fruit: A review. **Journal of Food Engineering**, v. 223, p.152-167, 2018.

CASTRO, M. C.; ALVES, E. S.; SAQUETI, B. H. F.; MONTANHER, S. F. Use of passion fruit waste as an alternative adsorbent for dye adsorption. **Research, Society and Development**, v. 10, n.14, 2021.

CELESTINO, S. M. C. Princípios de secagem de alimentos. **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**, n. 2176–5081, p. 50, 2010.

CHAKRABORTY, S.; RAO, P. S.; MISHRA, H. N. Effect of combined high pressure–temperature treatments on color and nutritional quality attributes of pineapple (*Ananas comosus L.*) puree. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 28, p. 10-21, 2015.

CHUKWUEMEKA-OKORIE, H. O.; EKUMA, F. K.; AKPOMIE, K. G.; NNAJI, J. C.; OKEREAFOR, A. G. Adsorption of tartrazine and sunset yellow anionic dyes onto activated carbon derived from cassava sievate biomass. **Applied Water Science**, v 11, p.27, 2021.

CHUYEN, H. V.; ROACH, P. D.; GOLDING, J. B.; PARKS, S. E.; NGUYEN, M. H. Effects of four different drying methods on the carotenoid composition and antioxidant capacity of dried Gac peel. **Journal of the science of food agriculture**, v. 97, p. 1656–1662, 2016.

COLLIVIGNARELLI, M. C.; ABBÀ, A.; MIINO, M. C.; DAMINI, S. Treatments for color removal from wastewater: State of the art. **Journal of Environmental Management**, v. 236, 2019.

COOKSEY, C. L. Quirks of dye nomenclature. 11. Safranin and its relatives. **Biotechnic & histochemistry**, v. 94, n. 4, p.225-233, 2019.

CORRADINI, M. G.; Synthetic Food Colors. **Encyclopedia of Food Chemistry**, p. 291-296, 2019.

CRANK J. **Mathematics of diffusion**. 2ed. Oxford: Clarendon Press, 414 P., 1975.

CUEVAS, M.; MARTÍNEZ-CARTAS, M. L.; PÉREZ-VILLAREJO, L.; HERMÁNDEZ, L.; GARCÍA-MARTÍN, J. F.; SÁNCHEZ, S. Drying kinetics and effective water diffusivities in olive stone and olive-tree pruning. **Renewable Energy**, v. 132, p. 911-920, 2019.

CUNHA, R. M. C.; BRANDÃO, S. C. R.; MEDEIROS, R. A. B.; JUNIOR, E. V. S.; SILVA, J. H. F.; AZOUBEL, P. M. Effect of ethanol pretreatment on melon convective drying. **Food Chemistry**, v. 333, 2020.

DAVEY, M. W., MVAN, M., INZE, D., SANMARTIN, M., KANELIS, A., SMIRNOFF, N., FLETCHER, J. Plant L-ascorbic acid: chemistry, function, metabolism, bioavailability and effects of processing. **Journal of the science of food and agriculture**, v. 80, p. 825–860, 2000.

DENG, L. Z.; MUJUMDAR, A. S.; ZANG, Q.; YANG, X.; WANG, J.; ZHENG, Z.; GAO, Z.; XIAO, H. Chemical and physical pretreatments of fruits and vegetables: Effects on drying characteristics and quality attributes - a comprehensive review. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 59, p. 1408-1432, 2019.

DESA, W. N. M.; MOHAMMAD, M.; FUDHOLI, A. Review of drying technology of fig. **Trends in Food Science & Technology**, v. 88, p. 93-103, 2019.

DONNO, D.; MELLANO, M. G.; RIONATO, I.; BIAGGI, M.; ANDRIAMANIRAKA, H.; GAMBA, G.; BECCARO, G.L. Traditional and Unconventional Dried fruit Snacks as a Source of Health-Promoting Compounds. **Antioxidants**, v. 8, p. 396, 2019.

EL-BORM, H. T.; BADAWEY, G. M.; EL-NABI, S. H.; EL-SHERIF, W. A.; ATALLAH, M.N. The ameliorative effect of curcumin extract on the morphological and skeletal abnormalities induced by sunset yellow and tartrazine in the developing chick embryo *Gallus domesticus*. **Heliyon**, v.6, 2020.

FAO. Food and agriculture organization, WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). 82nd Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) meeting – **Food additives Summary and conclusions**, 2016. Disponível em 82nd Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) meeting – Food additives. Summary and conclusions, 2016 Acesso em 10/03/2021.

FAO. Food and agriculture organization, **Rankings countries by commodity**, 2019. Disponível em www.fao.org/faostat/en/#rankings/countries_by_commodity. Acesso em 17/05/21.

FARIAS, R. A.D.; SOARES, R. B.; RODRIGUES, C. G. Evaluation of the employment of eucalyptus bark in the bioadsorption of contaminant petroleum light hydrocarbons in simulated water bodies. **Revista Matéria**, v. 23, n. 4, 2018.

FEGOUSSE, A.; EL GAIDOUMI, A.; MIYAH, Y.; EL MOUNTASSIR, R.; LAHRICHI, A. Pineapple Bark PineappleBark Performance in Dyes Adsorption: Optimization by the Central Composite Design. **Journal of chemistry**, v. 2019, 2019.

FENG, Y.; ZHOU, C.; YAGOUB, A. E. A.; SUN, Y.; OWUSU-ANSAH, P.; YU, X.; WANG, X.; XU, X.; ZHANG, J.; REN, Z. Improvement of the catalytic infrared drying process and quality characteristics of the dried garlic slices by ultrasound-assisted alcohol pretreatment. **LWT- Food Science and Technology**, v. 116, 2019.

FERREIRA, E. A.; SIQUEIRA, H. E.; BOAS, E. V. V.; HERMES, V. S.; RIOS, A. O. Bioactive compounds and antioxidant activity of pineapple fruit of different cultivars. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 38, n. 3, May/Jun, 2016.

FIB. Food ingredients Brasil. Dossiê Corantes. **Editora UBM**, n. 39, p. 24-46, 2016. Disponível em <https://revista-fi.com.br/revista/39-2016/mobile/index.html> #p=1. Acesso em 16/03/2021.

GAO, Y.; YUEN, Q.; XU, S.; GAO, B. Activated carbons with well-developed mesoporosity prepared by activation with different alkali salts. **Materials Letters**, v. 146, p.34-36, 2015.

GAUTAM, P. K.; SHIVAPRIYA, P. M.; BANERJEE, S.; SAHOO, A. K.; SAMANTA, S. K. Biogenic fabrication of iron nanoadsorbents from mixed waste biomass for aqueous phase removal of alizarin red S and tartrazine: Kinetics, isotherm, and thermodynamic investigation. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 39, 2019.

GIL, L.; MAUPOEY, P. F. An integrated approach for pineapple waste valorization. Bioethanol production and bromelain extraction from pineapple residues, **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 1224-1231, 2018.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of colloid and interface science**, v. 47, n. 3, p.755-765, 1974. Disponível em <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979774902525> Acesso em 14/01/2022.

GOERTZEN, S. L.; THÉRIAULT, K. D.; OICKLE, A. M.; TARASUK, A. C.; ANDREAS, H. A. Standardization of the boehm titration. Part i. CO₂ expulsion and endpoint determination, **Carbon**, v. 48, p. 1252-1261, 2010.

GUO, G.; LI, X.; TIAN, F.; LIU, T.; YANG, F.; DING, K.; LIU, C.; CHEN, J.; WANG, C. Azo dye decolorization by a halotolerant consortium under microaerophilic conditions, **Chemosphere**, v. 244, 2020.

HASAN, M. U.; MALIK, A. U.; ALI, S.; IMTIAZ, A.; MUNIR, A.; AMJAD, W.; ANWAR, R. Modern drying techniques in fruits and vegetables to overcome postharvest losses: A review. **Journal of Food processing and Preservation**, v. 43, 2019.

HASSAN, S. S.; EL-SHAFIE, A. S.; ZAHER, N.; EL-AZAZY, M. Application of Pineapple Leaves as Adsorbents for Removal of Rose Bengal from Wastewater: Process Optimization Operating Face-Centered Central Composite Design (FCCCD). **Molecules**, v. 25, 2020.

HAMZAH, A. F.; HAMZAH, M. H.; MAN, H. C.; JAMALI, N. S.; SIAJAM, S. I.; ISMAIL, M. H. Recent updates on the conversion of pineapple waste (*ananas comosus*) to value-added products, future perspectives and challenges. **Agronomy**, v. 11, 2021.

HO, Y.S., MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**. p.115- 124. 1998.

HUANG, D.; MEN, K.; LI, D.; WEN, T.; GONG, Z.; SUNDENZAN, B.; WU, Z. Application of ultrasound technology in the drying of food products. **Ultrasonics – Sonochemistry**, v. 63, p. 1-11, 2020.

INSTITUTO INTERAMERICANO DE COOPERACIÓN PARA LA AGRICULTURA (IICA). **ABACAXI: *Ananascomosus***, Programa Cooperativo para o Desenvolvimento Agroalimentar e Agroindustrial do Cone Sul (Procisur), 2017. Disponível em <7ddc230c2f7aAbacaxi03a.pdf> (embrapa.br). Acesso em 06/05/2021.

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**, 2^a ed. Compilado por AD McNaught e A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Versão online (2019). Disponível em <https://goldbook.iupac.org/terms/view/M03672>. Acesso em 17/04/2021.

JAHANBAKHSI, A.; YEGANEH, R.; MOMERY, M. Influence of ultrasound pre-treatment and temperature on the quality and thermodynamic properties in the drying process of nectarine slices in a hot air dryer. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 44, 2020.

KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, 2018.

KAUR, S.; SHARMA, S.; UMAR, A.; SINGH, S.; MEHTA, S. K.; KANSAL, S. K. Solar light driven enhanced photocatalytic degradation of brilliant green dye based on ZnS quantum dots. **Superlattices and Microstructures**, v. 103, p. 365–375, 2017.

KHEDKAR, M. A.; NIMBALKAR, P. R.; KAMBLE, S. P. R.; GAIKWAD, S. G.; CHAVAN, P.V.; BAKAR, S. B. Process intensification strategies for enhanced holocellulose solubilization: Beneficiation of pineapple peel waste for cleaner butanol production, **Journal of Cleaner Production**, v. 199, p. 937-947, 2018.

KIST, B. B.; SANTOS, C. E.; CARVALHO, C.; BELING, R. R. Anuário brasileiro de Orti&Frut 2019. **Editora Gazeta**, Santa Cruz do Sul, p. 53, 2019.

KORZUN, T.; MUNHENZVA, I.; ESCOBEDO, J. O.; STRONGIN, R. M. Dyes and Pigments Synthetic food dyes in electronic cigarettes. **Dyes and Pigments**, v. 160, p. 509– 513, 2019.

KUMAR, Y.; SHARANAGAT, V. S.; SINGH, L.; NEMA, P. Convective drying of spine gourd (*Momordica dioica*): Effect of ultrasound pre-treatment on drying characteristics, color, and texture attributes. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 44, 2020.

LAGERGREN, S. K. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademins Handlingar*, 24: 1–39, 1898.

LATIF, N. A. F. A.; NORDIN, A. H.; NGADI, N.; NABGAN, W.; JUSOH, M.; MOHAMAD, Z.; NAWAWI, M. G. M. Activated carbon based pineapple leaves for efficient removal of reactive black 5 in aqueous. **Materials Today: Proceedings**, v. 47, p. 1241-1245, 2021

LEHMKUHLER, A. L.; MILLER, M. D. R.; BRADMAN, A.; CASTROINA, R.; MITCHELL, A. E. Certified food dyes in over the counter medicines and supplements marketed for children and pregnant women. **Food and Chemical Toxicology**, v. 143, 2020.

LI, H.; SHIYU, L.; ZHAO, J.; FENG, N. Removal of reactive dyes from wastewater assisted with kaolin clay by magnesium hydroxide coagulation process. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 494, p. 222-227, 2016.

LI, X.; CHEN, G.; LIU, C.; MA, W.; YAN, B.; ZHANG, J. Hydrodeoxygenation of lignin-derived bio-oil using molecular sieves supported metal catalysts: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 71:296–308, 2017.

LI, B.; YANG, L.; WANG, C.; ZHANG, Q.; LIU, Q.; LI, Y.; XIAO, R. Adsorption of Cd (II) from aqueous solutions by rape straw biochar derived from different modification processes. **Chemosphere**, v. 175, p. 332–340, 2018.

LIMA, P. C.; SOUZA, B. S.; SANTINI, A. T.; OLIVEIRA, D. C. Aproveitamento agroindustrial de resíduos provenientes do abacaxi “Pérola” minimamente processado. **Holos**, v. 2, p. 122, 2017.

LIMA, F. C.; DIMÕES, A. J. A.; VIEIRA, I. M. M.; SILVA, D. P.; RUZENE, D. S. An overview of applications in pineapple agroindustrial residues. **Acta agriculturae Slovenica**, v. 111, n. 2, p. 445-462, 2018.

LIMA, V. E.; GOUVEIA, A. G. M.; SILVA, M. L. C.; SOUSA, A. A. P.; PIMENTEL, A. L.; RODRIGUES, D. P. Assessment of the use of residual materials as adsorbents for removal of Pb²⁺ in effluent laboratories. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 12, p. 97249- 97626, 2020.

LOMAURO, C.J., BAKSHI, A.S., LABUZA, T.P. Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part I: fruit, vegetable and meat products. **LWT - Food Science and Technology**, v. 18, p. 112-122, 1985.

MAGALHÃES, M. L.; CARTAXA, S. J. M.; GALLÃO, M. I.; PÉREZ-GARCÍA, J. V.; RCEL, J. A.; RODRIGUES, S.; FERNANDES, F. A. N. Drying intensification combining ultrasound pre-treatment and ultrasound-assisted air drying. **Journal of Food Engineering**, v. 215, p.72-77, 2017.

MAGWAZA, L. S.; MDITSHWA, A.; TESFAY, S. Z.; OPARA, U. L. An overview of preharvest factors affecting vitamin C content of citrus fruit. **Scientia Horticulturae**, v. 216, p. 12-21, 2017.

MAHAMAD, M. N.; ZAINI, M. A.; ZAKARIA, Z. A. Preparation and characterization of activated carbon from pineapple waste biomass for dye removal. **International biodeterioration & biodegradation**, v. 102, p. 274-280, 2015.

MARTINS, W. A. OLIVEIRA, A. M. B. M.; MORAIS, C. E. P.; COELHO, L F. O.; MEDEIROS, J. F. Reaproveitamento de resíduos agroindustriais de casca banana para tratamento de efluentes. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 10, n. 1, p. 96-102, 2015.

MBARKI, F., SELMI, T.; KESRAOUI, A.; SEFFEN. Low-cost activated carbon preparation from corn stigmata fibers chemically activated using H₃PO₄, ZnCl₂ and KOH: Study of methylene blue adsorption, stochastic and fractal kinetic. **Industrial Crops & products**, v. 178, 2022.

MCYOTT, F.; WEI, Q.; MACHARIA, D.K.; HUANG, M.; SHEN, C.; CHOW, C.W.K. Effect of dye structure on color removal efficiency by coagulation. **Chemical Engineering Journal**, v. 405, 2021.

MEDEIROS, R. A. B.; BARROS, Z. M. P.; CARVALHO, C. B. O.; FRAGA NETA, E. G.; MACIEL, M. I. S.; AZOUBEL, P. M. Influence of dual-stage sugar substitution pretreatment on drying kinetics and quality parameters of mango. **LWT - Food Science and Technology**, v. 67, p. 167- 173, 2016.

MIANO, A. C.; IBARZ, A.; AUGUSTO, P. E. D. Mechanisms for improving mass transfer in food with ultrasound technology: Describing the phenomena in two model cases. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 29, p. 413-419, 2016.

MOMINA.; MOHAMMAD, S.; ISAMIL, S. Study of the adsorption/ desorption of MB dye solution using bentonite adsorbent coating. **Journal of water process engineering**, v. 34, 2020.

MOREIRA, F. I. M.; PINHEIRO, W. S.; EDUARDO, R. S. Determination of kinetic parameters during the pineapple peel drying process. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 4, 2020.

MOTA, T. L. R.; MOREIRA, E. M. S.; CUNHA, R. N. Avaliação da pulverização de etanol na secagem de cascas de batata. **Revista Perquirere**, v. 13, n. 1, p. 255–271, 2016.

MÜLLER, A. J.; TISCHER, J. G. S.; OLIVEIRA, E. C.; BÖCKEL, W. J.; Avaliação físico-química de preparados sólidos para refrescos de diferentes marcas e sabores. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 4, p. 798-810, 2018.

MURGA, F. C. G.; CAMPOS, J. D. R.; SIGNINI, R. Use of Aluminosilicate Residue from Insulators of High Voltage Transformers for the Adsorption of Basic Dyes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 32, n. 9, p. 1739-1751, 2021.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. **C.Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza, Imprensa universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014a.

NASCIMENTO, G. E. DO; DUARTE, M. M. M. B.; CAMPOS, N. F.; ROCHA, O. R. S. DA; SILVA, V. L. DA. Adsorption of azo dyes using peanut hull and orange peel: A comparative study. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 35, n. 11, p. 1436–1453, 2014b.

NAYAK, A. K.; PAL, A. Rapid and high-performance adsorptive removal of hazardous acridine orange from aqueous environment using *Abelmoschus esculentus* seed powder: Single- and multi-parameter optimization studies. **Journal of Environmental Management**, v. 2017, p. 573-591, 2018.

NEVES, L. C.; SOUZA, J. B.; VIDAL, S. C. M.; HERBERT, L. T.; SOUZA, K. V.; MARTINS, K. G.; YOUNG, B. J. Phytotoxicity indexes and removal of color, COD, phenols and ISA from pulp and paper mill wastewater post-treated by UV/H₂O₂ and photo-Fenton. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 202, 2020.

NGAMWONGLUMLERT, L.; DEVAHASTIN, S. Carotenoids. **Encyclopedia of Food Chemistry**, v. 1, p. 40-52, 2019.

ONWUDE, D. I. HASHIM, N.; JANIUS, R. B.; NAWI, N. M.; ABDAN, K. Modeling the Thin Layer Drying of Fruits and Vegetables: A Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 15, n. 3, p. 599–618, 2016.

OJO, T. A.; OJEDOKUN, A. T.; BELLO, O. S. Functionalization of powdered walnut shell with orthophosphoric acid for Congo red dye removal. **Particulate Science and Technology**, v. 37, n. 1, p. 74- 85, 2019.

OLIVEIRA, F. M.; COELHO, L. M.; MELO, E. I. Evaluation of the adsorption process using green coconut mesocarp for removal of methylene blue dye. **Revista Matéria**, v. 23, n. 4, 2018.

OLIVEIRA, E. N. A.; SANTOS, D. C. **Tecnologia e processamento de frutos e hortaliças**. Instituto Federal do Rio Grande do Norte - IFRN. 234 p., 2015.

OSIDACZ, R. C.; AMBRÓSIO-UGRI, M. C. B. Physic chemical quality of eggplants hydrated with varied pretreatments. **ActaScientiarum Technology**, v. 35, n. 1, p. 49, 30 jan. 2013.

PATANGE, A.; BOEHM, D.; GILTRAO, M.; LU, P.; CULLEN, P.J.; BOURKE, P. Assessment of the disinfection capacity and eco-toxicological impact of atmospheric cold plasma for treatment of food industry effluents. **Science of the total Environment**, v. 631-632, p. 298-307, 2018.

PATHARE, P. B.; OPARA, U. L.; AL-SAID, F. A. Colour measurement and analysis in fresh and processed foods: A review. **Foodand Bioprocess Technol**, v. 6, n.1, p. 36–60, 2013.

PATHIRANA, C.; ZIYATH, A. M.; JINADASA, K. B. S.S.N.; EGODAWATTA, P.; GOONETILLEKE, A. Mathematical modelling of the influence of physico-chemical properties on heavy metal adsorption by biosorbents. **Chemosphere**, v. 255, 2020.

PAZ, J. E. M.; GARNICA, A. I. C.; CURBELO, F. D. S. Estudo da adsorção de chumbo utilizando como adsorvente bagaço de cana-de-açúcar ativado. **Holos**, v. 08, 2018.

PEZOTI, O.; CAZETTA, A. L.; BEDIN, K. C.; SOUZA, L. S.; MARTINS, A. C.; SILVA, T. L.; SANTOS JÚNIOR, O. O.; VISENTAINER, J. V.; ALMEIDA, V. C. NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 288, p. 778-788, 2016.

POPESCU, E. C.; AVRAM, D. The effect of dehydration on bioactive compounds in sweet red pepper (*capsicum annuum*). **Journal of Science and Arts**,v. 18, p. 219-224, 2018.

PRESSMAN, P.; CLEMENS, R.; HAYS, W.; REDDY, C. Food additive safety: A review of toxicologic and regulatory issues. **Toxicology Research and application**, v.1, p. 1-22, 2017.

RAHMAT, N. A.; ALI, A. A.; SALMIATI.; HUSSAIN. N.; MUHAMAD, M. S.; ARRISCADO, A. K.; HADIBARATA, T. Removal of remazol brilliant blue r from aqueous solution by adsorption using pineapple leaf powder and lime peel powder. **Water, air, & soil pollution**, v. 227, p. 1-11, 2016.

RECK, I. M.; PAIXÃO, R. M.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, M. F.; VIEIRA, A. M. S. Removal of tartrazine from aqueous solutions using adsorbents based on activated carbon and Moringa oleifera seeds. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 85-97, 2018.

RICCE, C.; ROJAS, M. L.; MIANO, A. C.; SICHE, R.; AUGUSTO, P. E. D. Ultrasound pre-treatment enhances the carrot drying and rehydration. **Food Research International**, v. 89, p. 701-708, 2016.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. A guide to carotenoid analysis in foods. **Washington: International Life Sciences Institute Press**, p. 64, 2001.

RODRIGUES, C.; OLIVEIRA, J.; BIER, M. C. J.; ROSSI, S. C.; CARVALHO, J. C.; VANDERBERGHE, L. P. S.; SPIER, M. R.; MEDEIROS, A. B. P.; SOCCOL, C. R. Bioprocessos na produção de aditivos alimentares. **Biotecnologia Aplicada à Agroindústria**, v. 4, p. 249-282, 2017a.

RODRÍGUEZ, Ó.; GOMES, W.; RODRIGUES, S.; FERNANDES, F. A. N. Effect of acoustically assisted treatments on vitamins, antioxidant activity, organic acids and drying kinetics of pineapple. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 35, p. 92–102, 2017b.

ROJAS, M. L., ALVIM, I.D., AUGUSTO, P.E.D. Incorporation of microencapsulated hydrophilic and lipophilic nutrients into foods by using ultrasound as a pre-treatment for drying: a prospective study. **Ultrason. Sonochem.** v. 54, p. 153–161. 2019.

ROJAS, M. L.; AUGUSTO, P. E. D. Ethanol and ultrasound pre-treatments to improve infrared drying of potato slices. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v 40, 66-75, 2018a.

ROJAS, M. L.; AUGUSTO, P. E. D. Ethanol pre-treatment improves vegetable drying and rehydration: Kinetics, mechanisms and impact on viscoelastic properties. **Journal of Food Engineering**, v. 233, p. 17-27, 2018b.

ROJAS, M. L.; AUGUSTO, P. E. D; CÁRCEL, J. A. Ethanol pre-treatment to ultrasound-assisted convective drying of apple. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 61, 2020.

ROJAS, M.L.; SILVEIRA, I.; AUGUSTO, P. E. D. Ultrasound and ethanol pre-treatments to improve convective drying: Drying, rehydration and carotenoid content of pumpkin. **Food and Bioproducts Processing**, v. 119, p. 20-30, 2020.

SÁ, F. P.; NUNES, L. M.; BORGES, E. C. DE L. Tratamento de efluentes de indústria alimentícia com o uso de hidrocalumita como adsorvente. **Revista Tecnica**, p. 101–118, 2016.

SANTOS, N. C.; ALMEIDA, R. L. J.; SILVA, L. R. I.; MUNIZ, C. E. S.; PEREIRA, T. S.; SILVA, V. M. A.; RIBEIRO, V. H. A.; MOREIRA, F. I. N.; PINHEIRO, W. S.; EDUARDO, R.S. Determinação dos parâmetros cinéticos durante o processo de secagem de cascas de abacaxi. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 4, 2020a.

SANTOS, N. C.; ALMEIDA, R. L. J.; SILVA, G. M.; MONTEIRO, S. S.; ANDRÉ, A. M. M. Effect of ultrasound pre-treatment on the kinetics and thermodynamic properties of guava slices drying process. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 66, 2020b.

SANTOS, K. C.; GUEDES, J. S.; ROJAS, M. L.; CARVALHO, G. R.; AUGUSTO, E. D. Enhancing carrot convective drying by combining ethanol and ultrasound as pre-treatments: Effect on product structure, quality, energy consumption, drying and rehydration kinetics. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 70, 2021.

SARAIVA, B. R.; VITAL, A. C. P.; ANJO, F. A.; CESARO, E. D.; PINTRO, P. T. M. Valorização de resíduos agroindustriais: fontes de nutrientes e compostos bioativos para a alimentação humana, **Revista PubSaúde**, 2018. Disponível em Valorização de resíduos agroindustriais: fontes de nutrientes e compostos bioativos para a alimentação humana - PubSaúde (pubsaude.com.br). Acesso em 09/03/2021.

SEPTEMBRE-MALATERRE, A.; STANISLAS, G.; DOURAGUIA, E.; GONTHIER, M. Evaluation of nutritional and antioxidant properties of the tropical fruits banana, litchi, mango, papaya, passion fruit and pineapple cultivated in Réunion French Island. **Food Chemistry**, v. 2012, 2016.

SCHMIDT, C. J.; DIETER, J.; SAMPAIO, S. C.; ROSA, D. M.; SBIZZARO, M.; SUSZEK, F. L.; SCHMIDT, A. O. Adsorption of atrazine for biochar corn straw in soil columns. **Research, Society and Development**, v. 10, n.15, 2021.

SHAARI, N. A.; SULAIMAN, R.; RAHMAN, R. A.; BAKAR, J. Production of pineapple fruit (*Ananascomosus*) powder using foam mat drying: Effect of whipping time and egg albumen concentration. **Journal of Food Processing and Preservation**, v 42, 2017.

SHAKYA, A.; AGARWAL, T. Removal of Cr (VI) from water using pineapple peel derived biochars: Adsorption potential and re-usability assessment. **Journal of Molecular Liquids**, v. 293, 2019.

SHIRALIPOUR, R.; LARKI, A. Pre-concentration and determination of tartrazine dye from aqueous solutions using modified cellulose nanosponges. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 135, p. 123–129, 2017.

SILVA, A. R. L.; MEDEIROS, R. A. B.; SILVA-JUNIOR, E. V.; AZOUBEL, P. M. Estudo da cinética dessecagemde banana prata por convecção utilizando ultrassom como pré-tratamento. **Revista Brasileira de Agrotecnologia**, v. 7, n. 2, p. 338- 391, 2017.

SILVA, E. S.; BRANDÃO, S. C. R.; SILVA, A. L.; SILVA, J. H. F.; COÊLHO, C. D.; AZOUBEL, P. M. Ultrasound-assisted vacuum dryingofnectarin. **Journal of food Engineering**, v 246, p. 119-124, 2019.

SILVA, J. P. S.; BARRAL, A. V. S.; AZEVEDO, L. E. C.; OLIVEIRA, T. S.; SOUZA, A. A. O.; NOBRE, J. R. C.; STEFANELLI, W. F. R.; COSTA, T. A. P. S.; SILVA, L. P.; SOUSA, V. C. Activated coal from the mesocarp of cashew nuts (*Anacardium occidentale*) in the removal of dye in water, **Research, Society and Development**, v. 10, n. 3, 2021.

SILVA, M. G.; CELEGHINI, R. M. S.; SILVA, M. A. Effect of ethanol on the drying characteristics and on the coumarin yield of dried guaco leaves (*Mikania laevigata* schultz bit. Ex baker). **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 35, n. 3, p. 1095-1104, 2018.

SILVA, N. C.; DUARTE, C. R.; BARROSO, M. A. Effects of dehydration methods on quality characteristics of yellow passion fruit co-products. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 97, p. 4750- 4759, 2017.

SILVA JÚNIOR, E. V.; MELO, L. L.; MEDEIROS, R. A. B.; BARROS, Z. M. P.; AZOUBEL, P. M. Influence of ultrasound and vacuum assisted drying on papaya quality parameters. **LWT - Food Science and Technology**, v. 97, p. 317-322, 2018.

SINGLETON, V.R.; ORTHOFER, R.; LAMUELA, R. M. Análise de fenóis totais e outros substratos de oxidação e antioxidantes por meio do reagente folin-ciocalteau. **Methods in enzymology**, v. 299, p. 152 – 178, 1999.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **The journal of chemical physics**, v. 16, n. 5, p. 490-495, 1948.

SOUSA, R. S.; NOVAIS, T. S.; BATISTA, F. O.; ZUÑIGA, A. D. G. Sensory analysis of cookie developed with pineapple shell flour (*Ananas comosus* (L.) Merrill). **Research, Society and Development**, v. 9, n. 4, 2020.

SOUSA, A.A. O.; OLIVEITA, T. S.; AZEVEDO, L. E. C.; NOBRE, J.R. C.; STEFANELLI, W. F.R.; COSTA, T. A. P. S.; SILVA, J. P. S.; BARRAL, A. V. S. Adsorption of the basic Malachite Green dye via activated carbon from the açai seed. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 2, 2021.

STEINGASS, C. B.; VOLLMER, K.; LUX, P. E.; DELL, C.; CARLE, R.; SCHWEIGGERT, R. M. HPLC-DAD-APCI-MSN analysis of the genuine carotenoid pattern of pineapple (*Ananas comosus* [L.] Merr.) infructescence. **Food Research International**, v. 127, 2020.

STROHECKER, R.; HENNING, H. M. **Analises de vitaminas: métodos comprovados**. Madrid: Paz Montalvo, 428 p., 1967.

TANK, L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, p. 25–48, 2017.

TANAMOOL, V.; CHANTARANGSEE, M.; SOEMPHOL, W. Simultaneous vinegar fermentation from a pineapple by-product using the co-inoculation of yeast and thermotolerant acetic acid bacteria and their physiochemical properties. **Biotech**, v. 10, 2020.

THILAGAVATHI, G.; MUTHUKUMAR, N.; KRISHNANAN, S. N.; SENTHILRAM, T. Development and Characterization of Pineapple Fibre Nonwovens for Thermal and Sound Insulation Applications. **Journal of Natural Fibers**, v. 17, 2019.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special 127 reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, p. 1051–1069, 2015.

TIKHOMIROVA, T. I.; RAMAZANOVA, G. R.; APYARI, V. V. Effect of nature and structure of synthetic anionic food dyes on their sorption onto different sorbents: peculiarities and prospects. **Microchemical journal**, v. 143, p. 305–311, 2018.

TIWARI, S.; DEB, M. K.; Modified silver nanoparticles-enhanced single drop microextraction of tartrazine in food samples coupled with diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopic analysis. **Analytical Methods**, v. 11, n. 28, p. 3552-3562, 2019.

TOLEDO, N. M.V.; MONDONI, J.; HARADA-PADERNO, S.S.; VELA-PAREDES, R. S.; BERNI, P.R.; DELANI, M.; CANNIATTI-BRAZACA, S. G. Characterization of apple, pineapple, and melon by-products and their application in cookie formulations as an alternative to enhance the antioxidant capacity. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 43, n. 9, 2019.

TOVAR, C. T.; ORTIZ, A. V.; DELGADO, A. D. G. Adsorption of Azo-Anionic Dyes in a Solution Using Modified Coconut (*Cocos nucifera*) Mesocarp: Kinetic and Equilibrium Study. **Water**, v. 13, 2021.

TRAN, H. N.; YOU, S.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; CHAO, HUAN-PING. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88-116, 2017.

UMESH, M.; THAZEEM, B.; PREETHI, K. Valorization of Pineapple Peels through Single Cell Protein Production Using *Saccharomyces cerevisiae* NCDC 364. **Applies Food Biotechnology**, v. 6, n. 4, 2019.

URIBE-ARIZMENDI, I.; ANDUCHO-REYES, A. A.; RAMÍRES-VARGAS, M. R.; CADENA-RAMÍREZ, A.; MURO-URISTA, C. R.; TÉLLEZ-JURADO, A. Biological Decolorization of Amaranth, Denim Blue, and Orange G with *Trametes polyzona*. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 231, 2020.

VELOSO, C. H.; FILIPPOV, L. O.; FILIPPOVA, I. V.; OUVRARD, S. ARAUJO, A. C. Adsorption of polymers onto iron oxides: Equilibrium isotherms. **Journal of materials research and technology**, v. 9, p. 779-788, 2020.

WANG, L.; XU, B.; WEI, B.; ZENG, R.; Low frequency ultrasound pretreatment of carrot slices: Effect on the moisture migration and quality attributes by intermediate-wave infrared radiation drying. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 40, p. 619-628, 2018.

WANG, X. FENG, Y. ZHOU, C. SUN, Y. WU, B. YAGOUB, A. E. A. ABOAGARIB, E. A. A. Effect of vacuum and ethanol pretreatment on infrared-hot air drying of scallion (*Allium fistulosum*). **Food Chemistry**, v. 295, p. 432-440, 2019.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, n. 2, p. 31–60, 1963.

XU, X.; ZHANG, L.; FENG, Y.; YAGOUB, A. E. A.; SUN, Y.; MA, H.; ZHOU, C. Vacuum pulsation drying of okra (*Abelmoschus esculentus L. Moench*): Better retention of the quality characteristics by flet sweep frequency and pulsed ultrasound pretreatment. **Food Chemistry**, v. 326, 2020.

YULIUSMAN, NASRUDDIN, NAF'AN, H. I.; SINTO, J.; NUGROHO, Y. W. Utilization of crown pineapple waste as raw material preparation of activated carbon as adsorbent in natural gas storage. **E3S web of conferences**, v. 67, 2018.

ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento. 1 ed. São Paulo: **Cultura Acadêmica**, 2016.

ZAZYCKI, M. A.; PERONDI, D.; GODINHO, M.; OLIVEIRA, M. L. S.; COLLAZZO, G. C.; DOTTO, G. L. Conversion of MDF wastes into a char with remark potential to remove Food Red 17 dye from aqueous effluents. **Chemosphere**, v. 250, 2020.

ZOUGHFI, S.; FARIDBOD, F.; AMIRI, A.; REZAGANJALI, M. Detection of tartrazine in fake saffron containing products by a sensitive optical nanosensor. **Food Chemistry**, v. 350, 2021.

ZHANG, L.; SELLAOUI, L.; FRANCO, D.; DOTTO, G. L.; BAJAHZAR, A.; BELMABROUK, H.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; OLIVEIRA, M. L. S.; LI, Z. Adsorption of dyes brilliant blue, sunset yellow and tartrazine from aqueous solution on chitosan: Analytical interpretation via multilayer statistical physics model. **Chemical Engineering Journal**, v. 382, 2020.

ZUBERNIK, J.; DADAN, M.; CICHOWSKA, J.; WITROWA-RAJCHERT, D. The impact of the pre-treatment in ethanol solution on the drying kinetics and selected properties of convective dried apples. **International Journal of Food Engineering**, 2020.

ZUBIR, M. H.; ZAINI, M. A. Twigs-derived activated carbons via $H_3PO_4/ZnCl_2$ composite activation for methylene blue and congo red dyes removal. **Scientific Reports**, 2020.