



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS

**UTILIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO NA ADSORÇÃO DE
LACTOSE E PROTEÍNAS DO SORO DO LEITE**

MELQUESEDECK SATURNINO CABRAL OLIVEIRA

ITAPETINGA - BAHIA

2014

UTILIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO NA ADSORÇÃO DE LACTOSE E PROTEÍNAS DO SORO DO LEITE

MELQUESEDECK SATURNINO CABRAL OLIVEIRA

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – UESB, como parte integrante das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais - PPGCA, para obtenção do título de “Mestre”.

ORIENTADORA:

DSc. Renata Cristina Ferreira Bonomo

CO-ORIENTADORES:

DSc. Cristiane Martins Veloso

DSc. Rafael da Costa Ilhéu Fontan

ITAPETINGA - BAHIA

2014

MELQUESEDECK SATURNINO CABRAL OLIVEIRA

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE RESÍDUOS DO COCO E
APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE PROTEÍNAS E LACTOSE DO SORO DE
LEITE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Campus de Itapetinga, BA. Área de Concentração: Meio Ambiente e Desenvolvimento.

Aprovada em: 24/02/2014

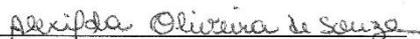
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr^a. Renata Cristina Ferreira Bonomo (Orientadora/UESB)



Prof^a. Dr. Leandro Soares Santos (UESB)



Prof. Dr^a. Alexilda Oliveira de Souza (UESB)

*“Dedico esta conquista a minha família e a Bárbara,
vocês são a razão da minha motivação pela busca de um futuro melhor.”*

AGRADECIMENTOS

Ao Grande Arquiteto do Universo que é DEUS, por permitir que eu sempre esteja rodeado de pessoas que me tornam melhor, enquanto eterno Aprendiz que sou;

Aos meu pais Paulo e Maria da Graças, meus irmãos Polyany, Phablo e Maiko, por todo apoio;

Aos meus tios Francisco e Rosália e meus primos Hícaro e Paloma pelo carinho, atenção e estímulo aos estudos;

À Bárbara, por todo amor, carinho e atenção a mim dedicado nos momentos mais difíceis e pelo constante apoio em nossas conquistas;

À toda a equipe da E2 Engenharia e Empreendimento na pessoa do Sr. José Bezerra, com quem tive a breve oportunidade de aprender que todo sucesso só é valido se acompanhado de um boa dose de humildade e respeito pelo próximo.

Aos amigos Jele (Yelo) e Alan, por estarem sempre de ouvidos abertos a minhas ansiedades;

Aos meus ilustres colegas do programa de mestrado, por todo companheirismo;

Ao professor Rafael por sua contribuição com dicas, sugestões, conselhos e parceria no desenvolvimento deste estudo no Laboratório de Engenharia de Processos (LEP);

Aos meus grandes parceiros de curso e laboratório, Gleiza, Tamires, Michelle, Elys, Adejanildo, Gabriel, Olga, Bruna, Lucas, Aristides e todos aqueles com quem tive a oportunidade de trabalhar nesta jornada.

À professora Renata que a cada dia demonstra em suas atitudes que consegue ser uma excepcional orientadora, sem perder por nenhum momento a simpatia, gentileza e parceria que lhe é característico. Muito obrigado por tal contribuição em minha formação.

RESUMO

OLIVEIRA, M.S.C. **Utilização de carvão ativado na adsorção de lactose e proteínas do soro do leite**. Itapetinga - BA: UESB, 2014. 54 p. (Dissertação de Mestrado em Ciências Ambientais – Área de Concentração em Meio Ambiente e Desenvolvimento)*.

A proposta desta pesquisa foi estudar a utilização de resíduos de coco (*Cocos nucifera*) na produção de carvão ativado para a adsorção de lactose e proteínas presentes no soro do leite, como forma alternativa de tratamento de efluentes gerados em laticínios, tendo em vista a quantidade de resíduos disponíveis para produção do adsorvente, a mitigação da problemática ambiental causada pelo soro do leite e o desperdício de proteínas com valor agregado, reforçam o uso da adsorção como tratamento de efluentes de laticínios. Os efluentes dos laticínios são compostos por leite, soro, sólidos oriundos da linha de produção, detergentes, desinfetantes e efluentes doméstico, assim classificados por serem gerados em refeitórios e vestiários existentes nas dependências dos laticínios. O soro do leite presente no efluente possui um grande potencial poluidor e merece atenção especial, ressaltada pela dificuldade na obtenção e implantação de tecnologias de tratamento deste coproduto da indústria do leite. O estudo da adsorção da lactose e das proteínas α -lactoalbumina, β -lactoglobulina e albumina do soro bovino, em carvão ativado, foi dividido em etapas. Os estudos direcionados a caracterização do material precursor e do carvão ativado também foram executados no intuito de melhor interpretar os resultados dos ensaios de adsorção, em que metodologias para determinação do valor referente a conversão da massa do resíduo de coco, porosidade, densidade entre outros foram aplicados. A caracterização do soro também se fez necessário, para que fosse possível uma comparação com os resultados após contato do soro com o carvão ativado, que apresentou valores satisfatórios principalmente para a adsorção da lactose. Verificou-se que o adsorvente utilizado teve uma eficiência de adsorção superior à 70% para todos os compostos e soluções estudados.

Palavras-chave: Resíduos de coco, Carvão Ativado, Adsorção, Soro do leite.

*Orientadora: Renata Cristina Ferreira Bonomo, D.Sc. UESB

Co-orientadores: Rafael da Consta Ilhéu Fontam, D.Sc. UESB e Cristiane Martins Veloso, D. Sc. UESB.

ABSTRACT

OLIVEIRA, M.S.C. **Use of activated carbon in the adsorption of proteins and lactose from whey.** Itapetinga - BA: UESB, 2014 54 p. (Dissertation in Environmental Sciences - Area of Concentration in Environment and Development) *.

The purpose of this research was to study the use of waste coconut (*Cocos nucifera*) in the production of activated carbon for the adsorption of proteins and lactose present in the whey as an alternative form of treatment of effluents generated in dairy products, taking into account the amount waste available for production of the adsorbent , the mitigation of environmental problems caused by waste and whey protein with added value , increase the use of adsorption as dairy effluent treatment . The effluent from dairy consist of milk, whey solids coming off the production line , detergents , disinfectants and household effluents , thus classified as being generated in cafeterias and locker rooms on the premises of the existing dairy . The serum present in the effluent milk has a major pollutant potential and deserves special attention , highlighted by the difficulty in obtaining and deploying this byproduct of the dairy industry processing technologies . The study of the adsorption of lactose and α - lactalbumin , proteins β -lactoglobulin and bovine serum albumin , activated carbon , was divided into stages . Studies addressed the characterization of the precursor material and activated carbon were also performed in order to better interpret the results of adsorption experiments , in which methodologies for determining the conversion figure for the mass of the residue of coconut, porosity, density and others were applied . The characterization of the serum also became necessary to make possible a comparison with the results of the serum after contact with activated carbon , which showed satisfactory values mainly due to the adsorption of lactose. It was found that the adsorbent used had a higher adsorption efficiency of 70% for all compounds studied and solutions.

Keywords: Waste Coconut, Activated Carbon, Adsorption, Whey.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físico-químicas das proteínas do soro.....	17
Tabela 2: Frequência no infravermelho das bandas de alguns grupos funcionais presentes no pó da casca de coco verde.....	27
Tabela 3. Resultado da análise da caracterização do soro do leite para o laticínio estudado.....	38
Tabela 4: Caracterização do precursor e do carvão ativado.....	40
Tabela 5: Determinação de grupos funcionais da superfície do carvão ativado.	42

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura da albumina do soro bovino (BSA) (MAJOREK, 2011).....	17
Figura 2: Molécula de β -Lg. (SGARBIERI, 2004)	18
Figura 3: Molécula de α -La.(SGARBIERI,2004).....	19
Figura 4: Estrutura química da lactose. (SILVA,2002)	20
Figura 5: Corte longitudinal do coco, com suas partes (FERREIRA et al.,1998).	24
Figura 6: Grupos de superfície de caráter ácido: (I) carboxílico; (II) fenólico; (III) quinona; (IV) lactona normal; (V) lactona tipo fluorescência; (VI) anidrido originado de grupos carboxílicos vizinhos. Grupos de superfície de caráter básico: (VII) cromeno; (VIII) pirona (BOEHM, 1994). ...	28
Figura 7: Diagrama contendo as etapas do processo de produção do carvão ativado.	32

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Determinação do potencial de carga zero.	41
Gráfico 2: Curva de calibração da BSA.	42
Gráfico 3: Curva de calibração da lactose.....	43
Gráfico 4: Gráfico de comparação entre concentração inicial e final das proteínas BSA, α -la e β -lg.	44
Gráfico 5: Eficiência de adsorção em carvão ativado das proteínas α -La, β -Lg, BSA e da Lactose. 45	
Gráfico 6: Eficiência da adsorção da proteína e da lactose em pH 5,2 e 7	46
Gráfico 7: Eficiência de adsorção da lactose e de proteínas em diferentes concentrações e pH.....	47

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

CA	Carvão Ativado
BSA	Albumina do Soro Bovino
β -Lg	Beta-lactoglobulina
α -la	Alfa-lactoalbumina
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
pH	Potencial hidrogênionico
Da	Unidade de massa molecular (Dátons)
G	Gramas
Mg	Miligramas
Ton	Toneladas
C	Concentração final de equilíbrio em uma solução
C ₀	Concentração inicial de soluto em uma dada solução

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	13
2.	OBJETIVOS.....	15
2.1.	OBJETIVO GERAL.....	15
2.2.	OBJETIVO ESPECÍFICO.....	15
3.	REFERENCIAL TEÓRICO	16
3.1.	SORO DO LEITE	16
3.1.1.	ALBUMINA DO SORO BOVINO	17
3.1.2.	BETA-LACTOGLOBULINA	18
3.1.3.	ALFA-LACTOALBUMINA	18
3.1.4.	LACTOSE.....	19
3.2.	DISPOSIÇÃO DO SORO NO MEIO AMBIENTE.....	20
3.3.	ADSORÇÃO.....	21
3.3.1.	TIPOS DE ADSORÇÃO	22
3.4.	ADSORVENTE.....	23
3.4.1.	<i>Cocos nucifera</i>	23
3.4.2.	CARVÃO ATIVADO	25
3.4.3.	CARACTERÍSTICAS DO CARVÃO ATIVADO.....	26
4.	MATERIAL E MÉTODOS	29
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DO SORO DO LEITE:	29
4.1.1.	pH:.....	29
4.1.2.	ACIDEZ:.....	29
4.1.3.	QUANTIFICAÇÃO DA LACTOSE:.....	29
4.1.4.	QUANTIFICAÇÃO DAS PROTEÍNAS:.....	30
4.1.5.	DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)	30
4.1.6.	DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO (DBO)	30
4.1.7.	TEOR DE SÓLIDOS TOTAIS	31
4.2.	PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE.....	31
4.2.1.	AQUISIÇÃO DA MATÉRIA PRIMA	31
4.2.2.	CARACTERIZAÇÃO DO PRECURSOR E PRODUÇÃO DO CARVÃO ATIVADO.....	31
4.3.	CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO.....	32
4.3.1.	TEOR DE CINZAS.....	32
4.3.2.	TEOR DE UMIDADE	33
4.3.3.	DENSIDADE APARENTE	33
4.3.4.	DETERMINAÇÃO DE pH	34

4.3.5.	DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO	34
4.3.6.	TEOR DE MATERIAL VOLÁTIL.....	34
4.3.7.	DETERMINAÇÃO DOS GRUPOS FUNCIONAIS.....	35
4.3.8.	EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO.....	36
5.	RESULTADO E DISCUSSÃO	37
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DO SORO.....	37
6.	CONCLUSÃO	48
7.	REFERÊNCIAS.....	49

1. INTRODUÇÃO

A indústria de laticínios destaca-se negativamente no cenário ambiental por ser uma das maiores fontes poluidoras, em função das grandes quantidades de efluentes ricos em substâncias orgânicas. O Brasil é o sexto maior produtor de laticínios no mundo (IBGE,2010) e possui atributos que favorecem o crescimento contínuo dessa atividade, como a disponibilidade de terra, água e custos de produção que viabilizam a implantação de novas unidades, onde suas atividades se baseiam no processamento do leite para obtenção de produtos como: requeijão, cremes, sorvetes, iogurtes, leite em pó, leite condensado, queijo e tantos outros.

Os efluentes gerados nos processos produtivos dos derivados de leite são compostos por quantidades variáveis da matéria prima diluída. Os efluentes são compostos por leite, soro, sólidos oriundos da linha de produção, detergentes, desinfetantes e efluentes doméstico, gerados em refeitórios e vestiários existentes nas dependências dos laticínios. A característica físico-química do efluente são influenciadas pelo tipo de laticínio produzido. Tais características conferem ao efluente seu alto potencial poluidor, principalmente pelos elevados teores de matéria orgânica e sólidos suspensos.

Por possuir elevada concentração de matéria orgânica em sua composição o efluente das estações de tratamento das fabricas de laticínios, apresentam elevado valor para: demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), lactose, óleos e graxas, nitrogênio e fósforo, os dois últimos responsáveis pela intensificação do processo de eutrofização de rios e lagos. Esse fenômeno consiste na disponibilidade em abundância de minerais que favorecem o crescimento exacerbado de plantas aquáticas que culminam por consumir o oxigênio dissolvido no ambiente aquático, causando um desequilíbrio neste ecossistema.

O soro do leite presente no efluente possui um grande potencial poluidor e merece atenção especial, ressaltada pela dificuldade na obtenção e implantação de tecnologias de tratamento deste coproduto da indústria do leite, assim como a ineficácia dos sistemas de tratamento primário e secundário.

A resolução CONAMA 430/2011 preconiza que exista uma remoção mínima da DBO₅ na ordem de 60%(sessenta por cento) para o lançamento do efluente no meio ambiente, reforçando a necessidade de implantação de um sistema complementar de tratamento, como o tratamento terciário, para as águas residuárias de laticínios. A adsorção, como tratamento

terciário e operação química de separação, vem sendo utilizada como forma de tratamento de efluentes de diferentes naturezas. Este mecanismo consiste na tendência das moléculas da fase fluida denominado adsorvato, adsorver à interface de um sólido denominado adsorvente, através de interações intermoleculares espontâneas, diretamente relacionadas com a natureza do material precursor utilizado para a produção do adsorvente e suas características químicas e físicas, assim como às características físico-químicas do adsorvato.

Diferentes tipos de materiais podem ser utilizados como adsorventes, tais como resinas, zeolitas e carvões ativados. O carvão ativado é um material que normalmente se apresenta com uma ampla área superficial e sua estrutura contém diversos grupos funcionais (Silva et al.,2005). Característica que o enquadra como um bom adsorvente. Porém a utilização de carvões ativados esbarra no alto custo de sua recuperação, mas principalmente nos custos relacionados a produção, pois requer elevadas temperaturas de processamento, o que estimula a busca por carvões ativos de baixo custo, a exemplo dos que podem ser produzidos a partir de resíduos da agroindústria. Na seleção deste precursor deve ser incluída a escolha por resíduos que possuam em sua composição grande quantidade de carbono, e que esse seja superior em número, em relação a outros agentes inorgânicos em sua composição.

Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo produzir carvão ativado utilizando o resíduo do coco (*Cocos nucifera*) e a aplicação desse carvão na adsorção da lactose e das proteínas do soro do leite.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

A proposta da pesquisa foi estudar a utilização de resíduos de coco na produção de carvão ativado para a adsorção da lactose e de proteínas do soro do leite.

2.2. OBJETIVO ESPECÍFICO

Mais especificamente os objetivos do estudo do adsorvente e do adsorvato podem ser divididos em:

- Produzir o carvão ativado, utilizando coco como matéria prima;
- Caracterização do carvão ativado, através da determinação do pH, grupos funcionais ácidos e básicos da superfície, umidade, quantificação de substâncias voláteis, teor de cinzas e densidade aparente;
- Caracterização do soro do leite através da determinação: do pH, de sólidos totais, da acidez, da DBO, da DQO, de proteínas totais e lactose;
- Testar a eficiência do carvão ativado na adsorção, utilizando como soluções modelo a lactose e proteínas encontradas no soro;
- Analisar após o processo de adsorção a eficiência na redução do teor de lactose e proteínas presentes no soro do leite, provenientes de laticínios.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. SORO DO LEITE

O soro é um subproduto resultante da fabricação de queijos, possui alto valor nutricional, conferido pela presença de proteínas com elevado teor de aminoácidos essenciais (CAPITANI et al., 2005).

De acordo com Serpa et al. (2009) o soro é composto basicamente de 94 a 95% de água, 3,8 a 4,2% de lactose, 0,8 a 1,0% de proteínas e 0,7 a 0,8% de minerais. Em relação às proteínas, as principais são a beta-lactoglobulina (β -Lg), alfa-lactoalbumina (α -La), albumina do soro bovino (BSA) e as imunoglobulinas (Ig's), com respectivamente 2 à 4, 0,6 à 1,7, 0,4 e 0,4 à 1 grama de proteína para cada litro de soro segundo Morr e Ha (1993) que ainda apresentam as propriedades físico-químicas das proteínas encontradas no soro e listadas na Tabela 1.

Em relação as características, visual e olfativa do soro, podem ser descritas respectivamente como de coloração variada entre tons de amarelo e tons levemente esverdeados e aroma semelhante ao do leite. De acordo com Pelegrine e Carrasqueira (2008) o soro do leite proveniente da coagulação da caseína em seu ponto isoelétrico, pela ação da renina e o soro proveniente da precipitação ácida, podem ser classificados respectivamente como “soro doce” e “soro ácido”, essa descrição também pode ser reafirmada a partir dos valores de pH, em que valores maiores que 5,6, são observados no soro doce e valores inferiores para soro ácido, é importante se ressaltar que características químicas atribuídas ao soro estão diretamente ligadas ao produto do qual se origina, ou seja, o tipo de laticínio produzido.

Dentre as formas de processamento do soro na indústria encontra-se a produção de ricota, bebidas lácteas e o soro em pó. Mesmo com o crescimento de pesquisas voltadas para a reutilização do soro na indústria alimentícia, ainda é pouco utilizado, o que representa um desperdício financeiro e nutricional segundo Serpa *et al.* (2009). De acordo com a Associação Brasileira de Industrias do Queijo (2011) estima-se que a produção nacional em empresas sob inspeção federal (SIF), em 2010 superou 700.000 ton de queijo, levando em consideração a relação de que 90% do volume de leite gasto na produção do queijo é convertido em soro, estimasse que pelo menos 630 mil metros cúbicos de soro tenham sido produzidos no ano de 2010. Um litro de soro possui uma demanda bioquímica de oxigênio (DBO) entre 30.000 e 60.000 mg de O₂, estando esses valores cerca de 100 vezes mais elevados que os do esgoto doméstico, causando assim uma séria poluição ambiental (SANTANA et al., 2003).

Tabela 1. Propriedades físico-químicas das proteínas do soro.

PROPRIEDADE	β -Lg	α -La	BSA	Ig's
Ponto isoelétrico	5,2	4,2-4,5	4,7 a 4,9	5,5 a 8,3
Concentração no soro (g/L)	2-4	0,6-1,7	0,4	0,4 a 1,0
Concentração no soro, %(m/m)	50-60	18 a 24	6 a 12	6 a 12
Massa molecular, kDa	18,3	14	66	146
Resíduos por molécula	162	123	582	NA
Hidrofobicidade média kcal/resíduo	1075	1020	995	NA

Fonte: Adaptado de Morr e Ha (1993).

3.1.1. ALBUMINA DO SORO BOVINO

A Albumina do Soro Bovino, apresentada na Figura 1, é uma proteína globular de transporte de ácidos graxos insolúveis do sistema circulatório sanguíneo. De acordo com Torres (2005) a albumina acumula-se no leite a partir do soro bovino e trata-se de uma proteína com 582 resíduos de aminoácidos e uma massa molecular aproximado de 66 kDa. Esta proteína sofre desnaturação com valores de pH acima de 9 e quando exposta a altas temperaturas. Possui importante valor econômico, por possui grande potencial nutricional e fármaco.

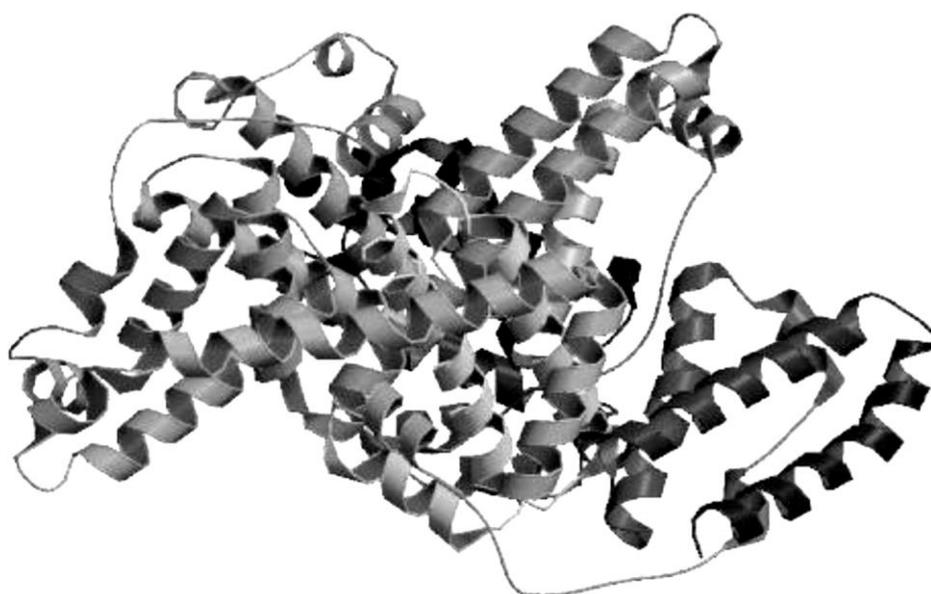


Figura 1: Estrutura da albumina do soro bovino (BSA) (MAJOREK, 2011).

3.1.2. BETA-LACTOGLOBULINA

A beta-lactoglobulina (β -Lg) é a principal proteína do soro do leite (ANTUNES, 2003). Representando 10% do total de proteínas encontradas no leite e 50% do total de proteínas encontradas no soro do leite bovino. Seu peso molecular é de 18,3 kDa e possui 582 resíduos de aminoácidos em sua estrutura. A molécula apresenta 9 segmentos em folhas β antiparalelas que se arranjam formando espécie de cálice ou barril achatado capaz de ligar pequenas moléculas hidrofóbicas no seu interior (POPPI *et al.*, 2010).

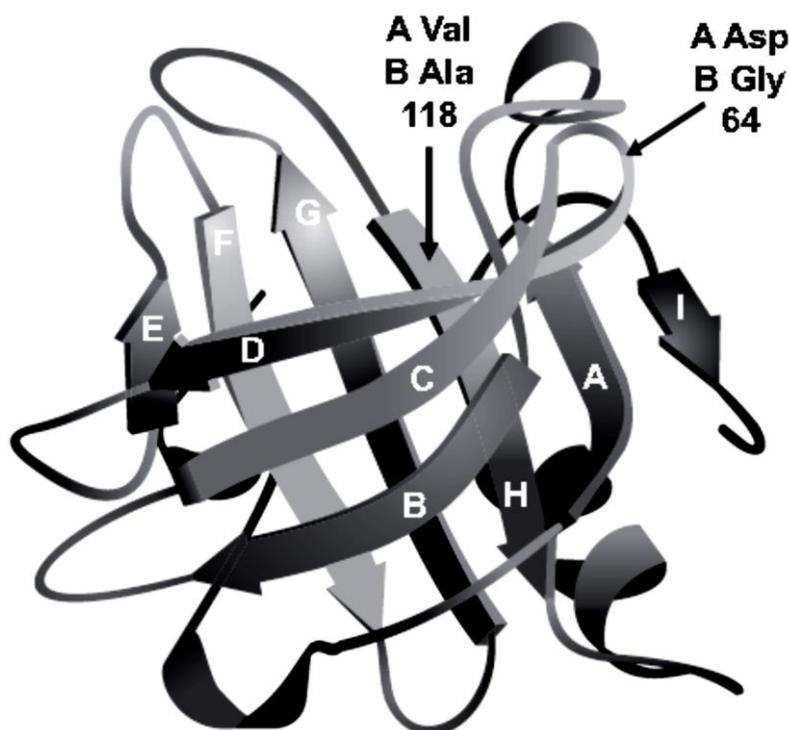


Figura 2: Molécula de β -Lg. (SGARBIERI, 2004)

Conforme descrito por Damadoran e Paraf (1997), quando o pH da proteína β -Lg se encontra entre 5,0 e 8,0 a proteína possui características de um dímero, solúvel e com peso molecular de 36,7 kDa, em valores de $\text{pH} < 2,0$ e $\text{pH} > 8,0$ se apresenta como um monômero.

3.1.3. ALFA-LACTOALBUMINA

A alfa-lactoalbumina (α -La) é a segunda proteína mais abundante no soro do leite, com peso molecular de 14,2 kDa. Segundo Baldasso (2008) em meio neutro ou alcalino, a α -La se encontra em forma compacta. Com característica estrutural globular essa proteína contém 123 resíduos de aminoácidos. Em pH superiores a 6,6 se comportam como um monômero e valores

inferiores como um dímero, em pH abaixo do seu pI, que varia entre 4,2 e 4,5, tende a formar associações.

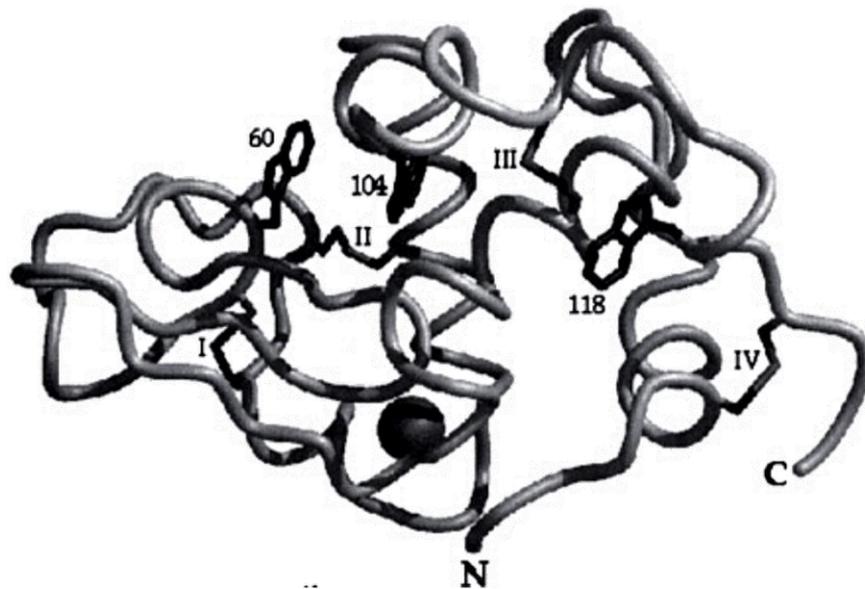


Figura 3: Molécula de α -La.(SGARBIERI,2004)

3.1.4. LACTOSE

A lactose pode ser definida como um dissacarídeo constituído por uma molécula de glicose e outra de galactose, existindo naturalmente na forma de dois isômeros: alfa-lactose e beta-lactose (FERREIRA, 2007). O teor de lactose presente no leite bovino varia de acordo com as características de cada raça e a fase de lactação de cada animal. O leite de vaca contém, maior quantidade de lactose do que qualquer outro componente sólido, apresentando uma concentração quase constante entre 45 e 50 g/L (WALSTRA & JENNESS, 1984).

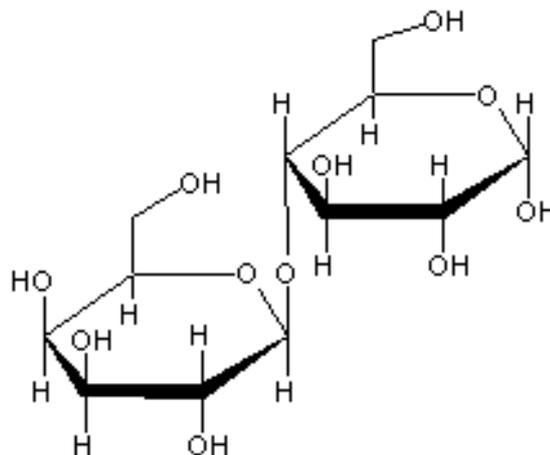


Figura 4: Estrutura química da lactose. (SILVA,2002)

A lactose como matéria prima pode ser utilizada na produção de alimentos e fármacos. A extração da lactose presente no soro para reaproveitamento não se configura como prática economicamente acessível, principalmente para empresas de pequeno e médio porte, porém este fator não deve ser negligenciado ou usado como justificativa para o descarte desordenado no meio ambiente, por conta de seu alto potencial poluidor. A decomposição da lactose, assim como das proteínas, requer uma alta demanda de oxigênio e isso se reflete em um passivo ambiental para o laticínio que descarta seu efluente sem tratamento.

3.2. DISPOSIÇÃO DO SORO NO MEIO AMBIENTE

Com os avanços, do desenvolvimento da consciência ambiental e uma maior rigidez por parte dos órgãos ambientais no cumprimento da legislação pertinente aos efluentes, as indústrias de laticínios, enquanto unidades potencialmente poluidoras, passaram a ter que se preocupar com o destino do soro. Visando atender as necessidades impostas pela legislação, diferentes tipos e formas de tratamentos de efluentes vêm sendo empregados na indústria do leite. O tratamento convencional de efluentes de indústria de laticínios envolve o uso de tratamento primário para remoção de sólidos, óleos e gorduras presentes no efluente, tratamento secundário para remoção de matéria orgânica e nutrientes (nitrogênio e fósforo) e, em alguns poucos casos, tratamento terciário como polimento (ANDRADE, 2011). O tratamento das águas residuárias pode ser dividido em três etapas, primária, secundária e terciária. O tratamento primário é caracterizado pela remoção de sólidos por sedimentação ou filtração, que pode vir a ser facilitada com a adição de substâncias químicas. Após o efluente ser submetido a este tipo de tratamento já se percebe uma diferenciação na turbidez (sólidos

em suspensão). O tratamento secundário ocorre como uma continuação no tratamento de águas residuárias de sistemas anaeróbios, caso contrário inicia-se então o processo de degradação biológica da matéria orgânica, que pode ser executado de forma aeróbia ou anaeróbia. Já o tratamento terciário tem por objetivo a remoção de poluentes específicos, usualmente tóxicos ou compostos não biodegradáveis, ou ainda a remoção complementar de poluentes não suficientemente removidos no tratamento secundário, sendo este tratamento muito raro no Brasil (VON SPERLING, 1996), a utilização do carvão ativado se enquadra no tratamento terciário e a eficácia deste tipo de tratamento está diretamente relacionada à disponibilidade de adsorventes bem como sua natureza química.

Por conta da localização das indústrias, longe dos centros urbanos, existe uma dificuldade em se implantar tecnologias de tratamento eficientes e de baixo custo, o que termina por encorajar uma parcela dos produtores a fazer o descarte inadequado do efluente gerado em corpos hídricos sem o devido tratamento prévio. Em relação ao controle da poluição e ao uso racional das águas, além da imposição de padrões de lançamentos cada vez mais restritivos, há uma tendência mundial de se instaurar a cobrança não só pela captação da água, mas também pelo lançamento de efluentes. Dentre os parâmetros a serem analisados para se mensurar o grau de poluição ambiental provocado pelo efluentes ricos em soro, os que mais chamam a atenção são a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e a demanda química de oxigênio (DQO) do soro, que possuem valores altos.

Acredita-se que aproximadamente 50% de todo soro líquido produzido não é aproveitado, sendo esse número ainda maior se forem consideradas as micro e pequenas empresas (LIRA *et al.*, 2009). O tratamento do soro além de ser um dos pré-requisitos para reduzir o impacto ambiental possibilita o isolamento total ou parcial dos componentes que constituem esse coproduto. A separação com auxílio de membranas possui ampla utilização segundo Brans *et al.*(2004) tanto para a indústria alimentícia quanto para a química e farmacêutica, na dessalinização de águas, fracionamento, concentração e purificação de soluções moleculares. Outros métodos como eletroforese, precipitação, extração líquido-líquido e a adsorção.

3.3. ADSORÇÃO

A adsorção consiste em um processo no qual uma substância gasosa, líquida ou sólida (adsorvato) interage com superfície da interface de um sólido (adsorvente). Neste processo,

explora-se a habilidade que certos sólidos apresentam em concentrar preferencialmente substâncias específicas (SANTANA, 2003)

Segundo Ferreira (2001) o fenômeno da adsorção já havia sido observado em 1777 por Fontana, porém o termo adsorção somente foi introduzido em 1881 por Kayser, para denominar o fenômeno que consistia na condensação de gases em superfícies, diferindo do fenômeno de absorção em que o gás penetrava no interior do sólido.

O processo de adsorção tem como princípio a separação de componentes de uma determinada substância a partir do fenômeno físico de transferência de massa. A força motriz dessa difusão é a diferença de concentração da substância entre o meio fluido e o material sólido (KLEINUBING, 2006).

De acordo com Féris (2001) a adsorção em sólidos adsorventes tem despertado enorme interesse na área ambiental, por permitir a remoção de forma eficiente de poluentes orgânicos e inorgânicos, dissolvidos em concentrações baixas, em fluxos gasosos e líquidos, sendo que a capacidade de remoção do poluente está vinculada, basicamente, com a área superficial disponível no sólido adsorvente.

3.3.1. TIPOS DE ADSORÇÃO

O processo adsorptivo pode ser dividido em duas classes, a adsorção física ou fisissorção e química ou quimissorção.

Adsorção física consiste na interação de moléculas na superfície do adsorvente utilizando as forças de Van der Waals, tratando-se de um processo reversível, rápido, pouco energético, não específica e exotérmica com liberação de calor que varia de 4 a 40 kJ/mol, não permitindo a formação de compostos intermediários. A adsorção física é o mecanismo mais comum para remoção de adsorvatos no tratamento de água (CRITTENDEN *et al.*, 2005).

Adsorção química, também chamada quimissorção, consiste na fixação de moléculas na superfície do adsorvente através de ligações químicas havendo formação de intermediários, esse tipo de adsorção também envolve um maior conteúdo energético, constituindo-se num processo irreversível. A quimissorção também é um processo exotérmico cujo calor de adsorção é tipicamente acima de 200 kJ/mol. (CRITTENDEN *et al.*, 2005).

O processo de troca iônica pode ser considerado como um caso particular na adsorção, se caracterizando pela transferência de massa pelo contato entre o adsorvente altamente carregado e o adsorvato com cargas de sinal contrário, com esse contato ocorre o intercâmbio de íons. A troca iônica ocorre quando a reação entre o soluto e a matriz adsorvente de uma ou

mais espécies iônicas é acompanhada pela simultânea dessorção de uma quantidade equivalente de espécies iônicas. (NETTO, 2011).

A adsorção específica segundo Almeida (2003) é subdividida em duas categorias, sendo elas por bioafinidade ou por exclusão, em que a primeira está diretamente relacionada às propriedades biológicas ou funcionais das espécies que interagem, já a segunda consiste na dinâmica distribuição e seletividade de uma estrutura estacionária com poros de tamanhos controlados.

3.4.ADSORVENTE

Os adsorventes sólidos são materiais cuja superfície permite uma combinação seletiva com o soluto. Para ser comercialmente importante, um adsorvente deve reunir, além do baixo custo e de uma elevada capacidade de adsorção, uma série de outras características favoráveis, tais como seletividade, resistência mecânica, estabilidade térmica, inércia química e reprodutibilidade.

Os materiais adsorventes mais utilizados apresentam alto custo e sua aplicação é justificada pelo alto rendimento. Em contrapartida se busca alcançar, através de adsorventes provenientes de fontes residuais, uma proximidade ou até mesmo uma eficiência similar. Além da característica do adsorvente e do adsorvato, a natureza da fase líquida, como pH e viscosidade, a temperatura e o tempo de contato podem afetar a adsorção de modo significativo (MUCCIACITO, 2006). A adsorção a partir de adsorventes compostos por materiais fibrosos, como processo físico-químico de tratamento de efluentes ricos em metais pesados tem sido amplamente utilizados por se tratar de uma alternativa de baixo custo e de eficiência reconhecida. Segundo Immich (2006) fatores como baixo custo, disponibilidade, eficiência merecem atenção no momento da escolha de um material a ser utilizado como adsorvente em processos de tratamento de águas residuárias.

A busca por adsorventes advindos de fontes tidas como alternativas, tem levado muitos pesquisadores a utilizar resíduos agroindustriais como adsorventes. Materiais como: bagaço de cana-de-açúcar, farelo de arroz e trigo, serragem, polpa de beterraba, cascas de coco, entre outros já foram estudados (CRINI, 2006 e DERMIBAS, 2008).

3.4.1. *Cocos nucifera*

As estatísticas atuais demonstram que o Brasil possui mais de 266 mil hectares plantados com a cultura, praticamente em quase todas as Unidades da Federação (IBGE,

2010). O coqueiro é uma planta com características de adaptabilidade em países ou regiões com climas tropicais. Sua proveniência é incerta, porém botânicos creem que o coqueiro seja natural da América e daí fora espalhado pelo mundo, devido à facilidade das sementes serem levadas pelas correntes marinhas (SENHORAS, 2003). No Brasil em especial o litoral nordestino, por possuir condições edáficas e climáticas que favorecem o desenvolvimento da cultura, com produção durante todo o ano, proporcionando um fluxo contínuo de receita gerada pelo comércio do fruto e seus coprodutos. Essa continuidade por sua vez também favorece a geração de resíduos provenientes da industrialização do coco, que possui em sua totalidade um material fibroso. A quantidade de “casca” de coco gerada pela agroindústria é maior do que a capacidade natural de degradação da biomassa e, dessa forma, um grande problema de poluição ambiental é gerado, visto que, normalmente, esses resíduos são depositados em lugares inadequados (PINO, 2005).

O coco é composto por três partes, o epicarpo, o mesocarpo e o endocarpo, como ilustrado na Figura 5.

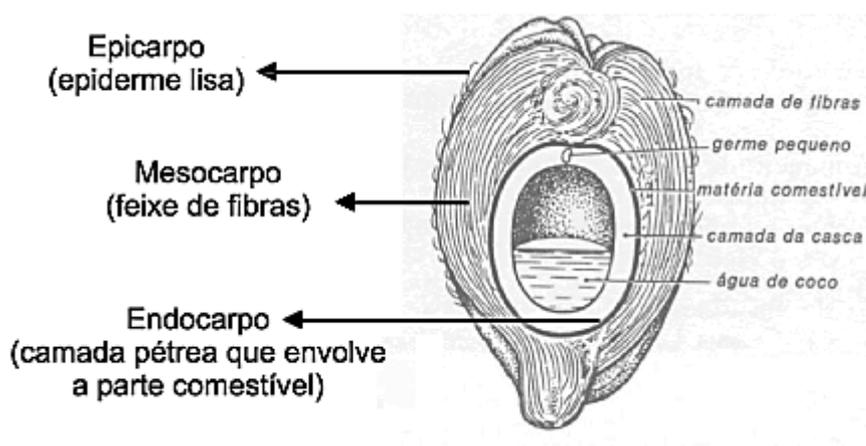


Figura 5: Corte longitudinal do coco, com suas partes (FERREIRA *et al.*, 1998).

Os principais “produtos” do coco que derivam de sua fruta são:

- A água de coco, obtida dos frutos não maduros;
- O óleo que é extraído da polpa é utilizado na indústria dos cosméticos, e a polpa após secagem é utilizada para a alimentação animal;
- A fibra, utilizada para a produção de tapetes, colchões, pincéis, vassouras e bolsas; a casca de coco, utilizada para fazer diferentes utensílios como canecas, colheres, vasos, etc.

O alto teor de lignina (35-45%) e celulose (23-43%), dão a este material um forte potencial de uso como bioadsorvente (CARRIJO *et al.*, 2002; LACERDA *et al.*, 2006).

Segundo PINO (2005) alguns dos grupos funcionais presentes na superfície do resíduo de coco, responsáveis pela adsorção são carboxila, hidroxila, carbonila entre outros.

A casca do coco verde (*cocos nucifera*) é um resíduo agrícola com alto potencial de aproveitamento, mas com poucas ações de reaproveitamento implantadas no Brasil. Segundo Rosa *et al.*(2001), de 80% a 85% de peso bruto do coco verde é considerado lixo. Embora orgânico o resíduo do coco é de difícil degradação e demora mais de oito anos para se decompor completamente (CARRIJO *et al.*,2002).

3.4.2. CARVÃO ATIVADO

Às propriedades adsorptivas dos carvões ativados, os enquadram como material para purificar, desintoxicar, desodorizar, filtrar, descolorir, remover ou modificar sabor e concentração de uma infinidade de materiais líquidos e gasosos. O carvão ativado está sendo utilizado nas indústrias alimentícias, de bebidas, farmacêutica e diversos segmentos das indústrias químicas, no tratamento de água e efluentes, purificação de gases, etc (MUCCIACITO, 2006). Como comentado anteriormente no corpo deste estudo, os carvões comerciais estão disponíveis no mercado a um alto custo e isso tem motivado a produção de carvões através de fontes que possibilite uma oferta maior e conseqüentemente uma redução nos custos finais.

A produção do carvão ativado consiste na escolha de material precursor, que nada mais é que a matéria prima usada na fabricação do carvão, ativação e carbonização. Os principais precursores do carvão ativado produzido em escala comercial são as madeiras do pinus e do eucalipto, e o endocarpo do côco-da-baía (NIEDERSBERG, 2012).

A carbonização consiste no tratamento térmico com temperatura constante superior a 500 °C, esta carbonização pode vir a ser feita em condições de controle de gás com o intuito de se evitar a produção exacerbada de cinzas no momento da pirolise e aumentar o rendimento. De acordo com Claudino (2003) a taxa de aquecimento, temperatura final, fluxo de gás de arraste e a natureza da matéria prima irão determinar a qualidade e o rendimento do carvão produzido.

Os principais mecanismos de interação adsorvente-adsorvato, no carvão dependem do tipo de processo de ativação. O processo de ativação consiste em submeter o material precursor a reações física e ou químicas com o intuito de aumentar a área superficial, conferir característica eletroquímica favorável aos processos de adsorção, assim como proporcionar

aumento de poros e sítios ativos, tendo em vista que a capacidade de adsorção do carvão é extremamente dependente da sua área superficial, distribuição de poros e a existência de grupos funcionais na superfície do material adsorvente (DURAL *et al.*, 2011).

. Ativação física consiste na exposição do carvão a gases que possuem em sua composição o oxigênio combinado diferentemente da ativação química que consiste no contato direto por lixiviação ou submersão do material precursor in natura ou após a carbonização. Assim, quando o carvão é produzido e ativado fisicamente, haverá interações hidrofóbicas, enquanto que ao sofrer a ativação química, outros tipos de interações entrarão em jogo, como a complexação por transferência de carga, a ligação de hidrogênio, a troca de cátion e outras interações específicas (SILVA *et al.*, 2005).

A seguir procede-se a remoção dos reagentes químicos, por exemplo, por extração (reação com ácidos no caso do cloreto de zinco e neutralização no caso do ácido fosfórico) que expõe a estrutura porosa do carvão ativado (SOARES, 2001).

3.4.3. CARACTERÍSTICAS DO CARVÃO ATIVADO

As propriedades físicas do carvão ativado incluem a área superficial, distribuição do tamanho dos poros, densidade do carvão, número de iodo, número de melado, índice de azul de metileno, resistência à abrasão, teor de umidade, dureza, teor de cinzas, tamanho do grão, entre outras (SILVA, 2005).

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), o carvão ativado possui uma rede interconectada de poros com diâmetros classificados como macroporos (acima de 50 nm), mesoporos (2-50 nm), microporos secundários (0,8-2 nm) e microporos primários (menores que 0,8 nm) (PELEKANI e SNOEYINK, 2000). Os poros dos carvões devem ser analisados em relação ao tipo adsorvato, ou seja, para a adsorção de vapores e gases superfícies microporosas são mais apropriadas, superfícies mesoporosas são indicadas para a adsorção de moléculas maiores como corantes e proteínas do soro do leite, já as superfícies macroporosas funcionam como transportadores de moléculas. A porosidade final de um carvão ativado e sua estrutura podem ser influenciadas pelas condições de processamento, mas principalmente pela natureza do material precursor (AKASH e O'BRIEN, 1996; HU e SRINIVASAN, 2001).

A densidade aparente como característica física de um carvão ativado é representada pela massa do carvão ativado por unidade de volume ocupado pela amostra em recipiente calibrado.

A adsorção na superfície do carvão ativado também depende da química de sua superfície e esta, por sua vez, é dependente da existência de grupos funcionais orgânicos com oxigênio sobre sua superfície, como apresentado na Tabela 2 para a casca do coco verde.

Tabela 2: Frequência no infravermelho das bandas de alguns grupos funcionais presentes no pó da casca de coco verde.

Frequência cm^{-1}	Grupos funcionais
3433,1	-OH, -NH
2927,7	-CH
2360,7	-CH
1654,3	-COO-, -C=O
1542,9	-COO- C-C
1049,2	C-O, -C-N, -P=O, P-OH, P-O-C

FONTE: Pino 2005.

O processo de ativação define as características do material, como por exemplo, a distribuição de poros, a atividade química da superfície, resistência mecânica, entre outros (Rodríguez-Reinoso & Molina-Sabio, 1998). Os grupos funcionais existentes na superfície do carvão ativado, são de natureza ácida ou básica e determinam o caráter ácido-base do carvão. Os principais grupos ácidos são: carboxílicos (-COOH), lactônicos (-C=O) e fenólicos (-OH), enquanto que os grupos básicos podem ser cromeno e pirona (JANKOWISKA, 1991; GUILARDUCI *et al.*, 2006), na Figura 6 são apresentados alguns grupos funcionais, que podem ser determinados pelo método de Boehm (1994), que se trata de um método volumétrico de neutralização de ácido-base, em que os grupos carboxílicos são neutralizados por bicarbonato de sódio, os carboxílicos e lactônicos são neutralizados pelo carbonato de sódio, o hidróxido de sódio neutraliza os grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos, enquanto que o ácido clorídrico neutraliza os grupos básicos (BOEHM, 1994; GUILARDUCE *et al.*, 2006). O pH do carvão ativado é importante por favorecer as interações eletrostáticas entre as superfícies do adsorvente e do adsorvato. O pH do ponto de carga zero (PCZ) pode ser definido como sendo o pH do adsorvente no qual o balanço entre cargas positivas e negativas é nulo, onde carvões ácidos têm um valor de PCZ menor que 7 e os básicos possuem um valor de PCZ maior que 7.

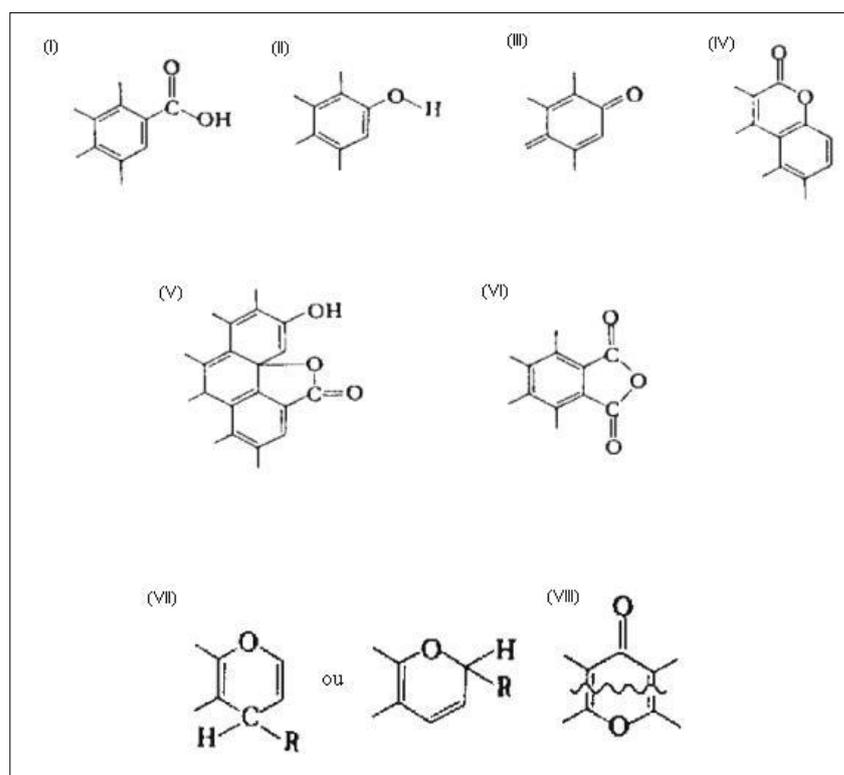


Figura 6: Grupos de superfície de caráter ácido: (I) carboxílico; (II) fenólico; (III) quinona; (IV) lactona normal; (V) lactona tipo fluorescência; (VI) anidrido originado de grupos carboxílicos vizinhos. Grupos de superfície de caráter básico: (VII) cromeno; (VIII) pirona (BOEHM, 1994).

O material volátil encontrado nos carvões ativados é resultado das combinações do carbono com outros átomos que possibilitam a formação de gases que influenciarão na eficiência do processo adsorptivo, através da área superficial específica e a distribuição de poros do carvão. Um alto teor de materiais voláteis geralmente significa valores baixos de área superficial específica (GONTIJO, 1996).

As cinzas são impurezas minerais acrescidas à massa do carvão por intermédio das ações da ativação e pirolise, através da combinação entre materiais orgânicos e inorgânicos. O conteúdo de cinzas é muito importante, principalmente na adsorção de soluções, pois dependendo do solvente usado, parte das cinzas podem ser extraídas contaminando e mudando o pH da solução (SMÍSEK, 1967). Grandes quantidades de cinzas presentes no carvão, tendem a reduzir a eficiência, através da obstrução poros, competição no processo de adsorção ou bloqueando sítios ativos.

4. MATERIAL E MÉTODOS

Os soros usados foram coletados em um laticínio da cidade de Itapetinga, que está localizada na região sudoeste da Bahia, e incluída na bacia do rio Pardo. As coletas foram feitas no momento após o processo de desnatação, coletado ainda com temperatura superior à ambiente (25°), em garrafas PET de 500 mL, e acondicionada em caixas de isopor para ambientação. As análises foram realizadas no mesmo dia da coleta, com a intenção de se ter preservado as características do soro preservados. O experimento foi realizado no Laboratório de Engenharia de Processos (LEP) localizado no módulo de laboratórios do Campus da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia na cidade de Itapetinga-BA.

O presente estudo foi avaliado em três segmentos de modo a avaliar a eficiência da utilização de carvão ativado produzido a partir do resíduo de coco na redução da demanda química e bioquímica do soro de leite. O primeiro segmento foi a caracterização do soro de leite de um laticínio da região do município de Itapetinga-BA. O segundo segmento foi a caracterização do precursor e do carvão produzido. O terceiro segmento foi a avaliação dos processos adsorptivos de soluções das proteínas (BSA, α -la e β -lg) e lactose puras, de soluções modelo e do soro de leite proveniente do laticínio citado anteriormente, utilizando como matriz adsorvente o carvão produzido.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO SORO DO LEITE:

4.1.1. pH:

Os valores de pH foram então determinados utilizando pHmetro digital modelo mPA-210, devidamente calibrado com soluções tampão, conforme preconizado em metodologia descrita pelo Instituto Adolf Lutz (2005).

4.1.2. ACIDEZ:

Para se obter os valores de acidez, foi adotado o método de determinação de acidez em graus Dornic, como descrita nas normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2005).

4.1.3. QUANTIFICAÇÃO DA LACTOSE:

A dosagem de lactose no soro do leite foi feita usando o método de DNS (3-5 ácido di-nitro salicílico), de acordo com Miller (1959), que mede o teor de açúcares redutores presentes no soro do leite.

Para os ensaios de quantificação da lactose no processo pós adsorção foram utilizados os reagentes fosfato de sódio monobásico ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e fosfato de sódio bibásico heptahidratado ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), com o intuito de se visualizar em duas diferentes faixas de pH, 5,2 e 7,0, o comportamento da lactose em contato com o carvão.

4.1.4. QUANTIFICAÇÃO DAS PROTEÍNAS:

Para a determinação do teor de proteínas presentes no soro foi utilizado o método tradicional de Kjeldahl, metodologia encontrada nas normas do Instituto Adolf Lutz (2005) por meio da determinação do nitrogênio total presente na amostra.

Foram utilizados os reagentes ácido sulfúrico, indicador misto, álcool etílico, Sulfato de potássio, sulfato de sódio anidro, Sulfato de cobre pentahidratado, hidróxido de sódio e ácido bórico.

Também foi utilizada o método descrito por Bradford (1976) para a quantificação das proteínas existentes nas soluções modelo e do soro coletado. Para se produzir as soluções modelo foram utilizados os reagentes alfa-lactoalbumina e beta-lactoglobulina ambas da marca Davisco, albumina do soro bovino (BSA) da marca Sigma, lactose da marca Cromoline, todas soluções produzidas em solução tampão. Para aplicação do método foi utilizado o espectrofotômetro Biochrom, modelo 570 Libra, programado para realizar leituras no comprimento de ondas de 595 nm. As leituras das absorbâncias das amostras, foram inseridas na equação gerada pela curva analítica padrão construída a partir das leituras da molécula de BSA em diferentes concentrações.

4.1.5. DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

Para determinação da DQO, as análises foram resfriadas e enviadas para o laboratório do SENAI/CETIND com sede em Lauro de Freitas – BA. Onde foi utilizado o método EN 027 QGI listado na seção 5220 D do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater seção (APHA,2005).

4.1.6. DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO (DBO)

Para determinação da DBO, as análises foram resfriadas e enviadas para o laboratório do SENAI/CETIND com sede em Lauro de Freitas – BA. Onde foi utilizado o método EN 056 QGI listado na seção 5210 B do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater seção (APHA, 2005).

4.1.7. TEOR DE SÓLIDOS TOTAIS

A análise quantitativa de sólidos totais do soro do leite foi realizada utilizando a metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2005), para tanto foi utilizada estufa de marca Tecnal, modelo TE-393/I. Para a pesagem dos resíduos empregou-se balança analítica de marca Bel Engineering, modelo M254A.

4.2. PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

4.2.1. AQUISIÇÃO DA MATERIA PRIMA

O material precursor foi adquirido junto a comerciantes ambulantes que vendem coco verde na cidade de Itapetinga-BA. Os resíduos no ato da coleta já se encontravam particionados, diante disso foram secos em estufa a vácuo à 105 °C no laboratório Centro de Desenvolvimento e Difusão de Tecnologias (CEDETEC) do campus da UESB de Itapetinga-BA por vinte e quatro horas. Após secagem o resíduo foi acondicionado e transportado até a fábrica de ração da UESB, onde foi triturado em moinho de facas DPM-2 da marca Nogueira . O resíduo triturado foi peneirado e armazenados para posterior ensaio de rendimento.

4.2.2. CARACTERIZAÇÃO DO PRECURSOR E PRODUÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

O ensaio de rendimento foi feito pesando uma massa de 2 gramas do resíduo de diferentes granulometrias, colocando posteriormente em contato com solução de carbonato de potássio (K_2CO_3) na proporção 1:1. O composto resíduo-ativante foi seco em placa aquecedora sobe agitação manual constante, e então levado ao forno mufla de marca Quimmis com rampa de aquecimento de $6^\circ C m^{-1}$ até atingir a temperatura de 550 °C, sob atmosfera ambiente por 3 horas, após retirada do forno, a amostra foi armazenada no dessecador em temperatura ambiente e macerada para homogeneização, a massa do carvão ativado foi pesada em balança Mark M214Ai e comparado então o peso antes e após a ativação e carbonização do resíduo.

Após ensaios de rendimento, dando continuidade ao estudo foi selecionado o resíduo in natura retido na peneira de 50 mesh para produção do carvão que foi usado nos ensaios de adsorção. O carvão produzido foi exposto a uma lavagem ácida seguida de lavagem incessante com água destilada com temperaturas de 60 °C e 27 °C intercaladamente, até que a água da lavagem atingisse pH 7,0. Após o procedimento o carvão foi levado à estufa e seco a 105 °C por 24 horas.

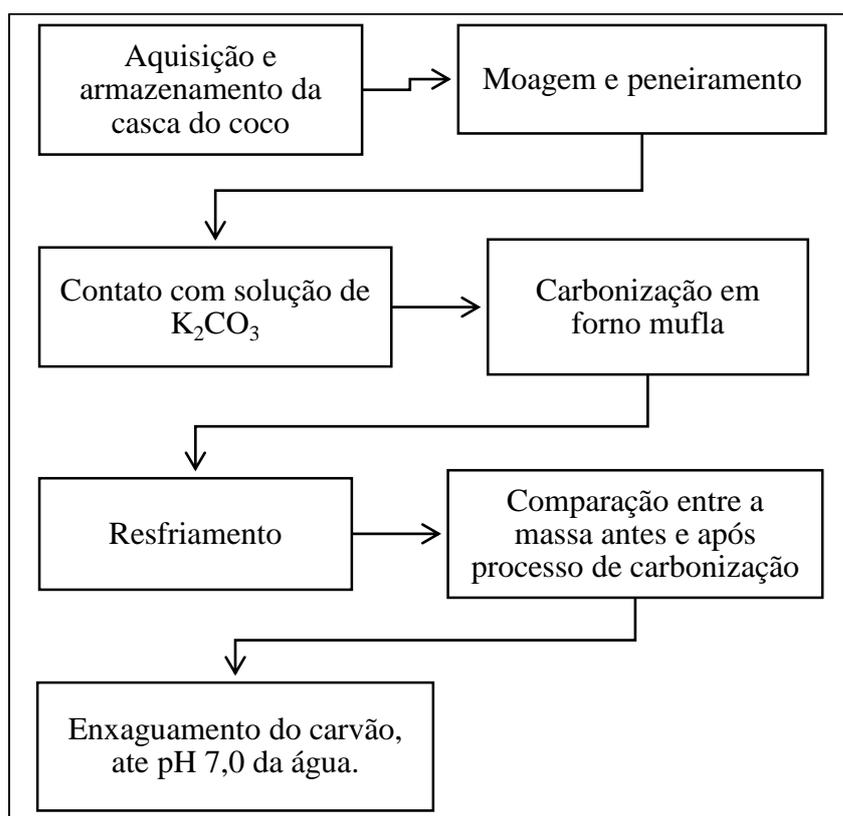


Figura 7:Diagrama contendo as etapas do processo de produção do carvão ativado.

4.3.CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO

4.3.1. TEOR DE CINZAS

A determinação do teor de cinzas do carvão ativado foi realizada em triplicata no Laboratório de Engenharia de Processos (LEP), onde três cadinhos foram colocados em uma mufla à $650 \pm 10^\circ\text{C}$ por um período de 1 hora. Decorrido este tempo, os cadinhos foram colocados no dessecador até atingirem a temperatura ambiente, em seguida, foram pesados em balança analítica. Após anotar os pesos dos cadinhos foi adicionado 1 g de massa de carvão previamente seco em estufa a 105°C . Os cadinhos foram, então, levados novamente para a mufla ($650 \pm 25^\circ\text{C}$), por um período de 8 horas. Após este tempo, os cadinhos foram transferidos para o dessecador para serem resfriados e, posteriormente, foram pesados. Após as pesagens, foram anotados os valores que foram utilizados na Equação 3:

$$T.C = \frac{MSR}{MIA} \times 100 \quad \text{Eq. (3)}$$

Em que T.C representa o teor de cinzas expressa em (%), MSR a massa de sólidos restantes no cadinho após 8 horas na mufla e MIA a massa inicial da amostra.

4.3.2. TEOR DE UMIDADE

Para a determinação do teor de umidade dos carvões ativados foram pesados 2 g do carvão ativado em 3 cadinhos de 50 mL, previamente tarados em balança analítica, e anotadas as massas dos cadinhos e dos carvões ativados (amostras). Em seguida, os cadinhos com as amostras foram colocados na estufa a $150^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ por um período de vinte e quatro horas. Após este tempo, as amostras foram retiradas da estufa, resfriadas em dessecador com sílica gel até atingirem a temperatura ambiente e pesadas para ser efetuado o cálculo de determinação do teor de umidade conforme a Equação 4.

$$Tu(\%) = \frac{(c - d)}{(c - b)} \times 100 \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde:

Tu = Teor de umidade;

b = Massa do recipiente (g);

c = Massa do recipiente com a amostra original (g);

d = Massa do recipiente com a amostra seca (g).

Adicionar um paralelo entre o processo de ativação e o que ocorre com a estrutura do precursor.

4.3.3. DENSIDADE APARENTE

A determinação da densidade aparente foi realizada em triplicata seguindo a ABNT NBR 12076:1991 adaptada.

Inicialmente foram secas em estufa, na temperatura de $130 \pm 5^{\circ}\text{C}$, duas massas de carvão ativado suficiente para encher duas provetas de 10mL, a primeira massa foi retirada após passados 30 minutos e a segunda após o período de 3 horas. Em seguida o carvão ativado foi resfriado em dessecador até a temperatura ambiente, a massa da proveta foi medida e o valor anotado. Preencheu-se, então, a proveta com carvão ativado seco até a marca de 10 mL (10 cm^3) e pesou-se. O valor medido foi subtraído pela massa da proveta para se achar a massa do carvão. O fundo da proveta foi batido cuidadosamente em um superfície com o intuito de se organizar os espaços vazios. Anotou-se o volume correspondente ao nível ocupado pelo carvão (mL) após a “compactação” e procedeu-se o cálculo de densidade aparente por meio da Equação 5.

$$\rho_a = \frac{M2 - M1}{V} \quad Eq. (5)$$

Em que:

ρ_a = densidade aparente (g/mL ou g/cm³);

M1 = massa da proveta (g);

M2 = massa de carvão ativado somada a massa da proveta (g);

V = volume determinado após a compactação do carvão (mL ou cm³).

4.3.4. DETERMINAÇÃO DE pH

Para a determinação do pH, foi adicionado 1,00 g de carvão ativado (CA) em um erlenmeyer de 200 mL contendo 100 mL de água deionizada. A mistura foi submetida à ebulição por 5 minutos e resfriada à temperatura ambiente, adicionaram-se mais 100 mL de água deionizada fria, para posteriormente medir o pH da suspensão, utilizando um pHmetro.

4.3.5. DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO

O ponto de carga zero é definido como o pH em que a superfície do carvão possui carga neutra. A metodologia empregada para sua determinação foi descrita por Regalbuto *et al.* (2004). O procedimento consistiu em colocar em contato 0,05 g do carvão ativado em 50 mL de solução aquosa sob 11 diferentes condições de pH inicial. Colocar as misturas sob agitação constante e medir o pH após 24 horas. Fazendo-se o gráfico de pH final em relação pH inicial, o ponto de carga zero corresponde à faixa onde o pH final se mantém constante independentemente do pH inicial, ou seja a superfície comporta-se como um tampão (GALLARDUCI, 2006).

4.3.6. TEOR DE MATERIAL VOLÁTIL

Para a determinação do teor de material volátil foi utilizado método descrito por Loireiro (2012) e tem como base as normas do Standard Test Method for Moisture in Activated Carbon (ASTM) D 5832-98 e D 2867-04. Após a determinação do teor de umidade, dois cadinhos, previamente calcinado em mufla a 950°C por 30 minutos e resfriado no dessecador, foi pesado e sua massa foi registrada. Em seguida, foi acrescentado ao cadinho tarado, aproximadamente 1 g de carvão ativado. Os cadinhos foram então colocados no forno mufla a 950 °C, por 7 minutos. Após esse tempo, o cadinho foi retirado da mufla e resfriado no dessecador, o recipiente foi pesado e o valor de sua massa registrado. Para a obtenção do teor de material volátil, foram utilizadas as equações 6 e 7.

$$Perdadepeso(\%) = \frac{(c - d)}{(c - b)} \times 100 \quad Eq. (6)$$

Onde: b = massa do cadinho (g);

c = massa do cadinho com amostra do carvão ativado (g);

d = massa do cadinho com amostra sem materiais voláteis (g).

$$VM(\%) = E - FEq. (7)$$

Onde: VM = matéria volátil contida na amostra (%);

E = perda de peso (%), definida pela equação A;

F = umidade (%).

4.3.7. DETERMINAÇÃO DOS GRUPOS FUNCIONAIS

Para a determinação dos grupos funcionais presente na superfície do carvão ativado utilizou-se o método adaptado de Boehm (1994). Para determinar a presença de grupos ácidos foram pesadas porções de 0,500 g de carvão ativado em uma balança, sendo cada uma delas transferida a erlenmeyer de 250 mL, que já continha 50,00 mL de solução padrão de bicarbonato de sódio (NaHCO₃), carbonato de sódio (Na₂CO₃) ou hidróxido de sódio (NaOH 0,1 mol/L). Os erlenmeyers foram submetidos à agitação, por período de 24 horas, à temperatura ambiente. Posteriormente, as misturas foram filtradas e alíquotas de 10,00 mL de cada solução, foram tituladas, aplicando ácido clorídrico (HCl 0,1 mol/L) a volumetria de neutralização, para obter as concentrações residuais das bases. Posteriormente foi utilizado na determinação de grupos básicos da superfície do carvão ativado 0,5 g de carvão com 50,00 mL de solução padrão de ácido clorídrico (HCl 0,1 mol/L) permaneceram sob agitação por 24 horas, à temperatura ambiente. Depois, alíquotas de 10,00 ml do filtrado foram tituladas com solução padrão de NaOH 0,1 mol/L.

Foram feitos testes em branco (sem carvão) de cada base e do ácido, para calcular a quantidade do grupo ácido ou básico presente no CA, a partir da diferença dos volumes da solução titulante gastos nos experimentos sem e com o carvão, e das concentrações das soluções padrão utilizadas. Os resultados são apresentados em termos de mol por litros do grupo por grama do carvão (mol.L⁻¹.g⁻¹) com a Equação 8 para os grupos ácidos.

$$\text{mM grupos} = \frac{(V_t \times N_b \times (V_b \times V_{am}))}{V_{al}} \quad \text{Eq. (8)}$$

Em que :

V_t = volume de HCl 0,1 mol/L adicionado na amostra (mL);

N_b = concentração de NaOH (mol/L)

V_{al} = volume da alíquota retirada após centrifugação (mL)

V_b = volume NaOH 0,1 mol/L gasto na titulação do “branco” (mL)

V_{am} = volume da solução de NaOH 0,1mol/L gasto para titular a amostra (mL).

4.3.8. EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção foram realizados com amostras de soro e soluções modelo de lactose e de proteínas alfa-lactoalbumina, beta-lactoglobulina e albumina do soro em contato com o carvão ativado. Para se produzir as soluções modelo usadas no experimento foram utilizadas soluções tampão de fosfato de sódio nos pHs 5,2 e 7 com intuito de se avaliar o processo adsorptivo em condições similares às do soro do leite. Após o preparo das soluções foram então analisadas nas mesmas às quantidades de proteínas e lactose existentes antes do contato com o carvão a partir das metodologias descritas nos itens **4.1.3** e **4.1.4** deste estudo.

Para proceder os estudos de adsorção foram utilizados tubos de ensaio que após serem acondicionados foram preenchidos com 10 ml da solução de interesse (modelo ou soro do leite) e 5 mg de CA que permaneceram em contato por um período de 12 horas sob agitação constante em temperatura ambiente controlada de 25 °C. Após o período em contato, os tubos foram então levados à centrífuga e expostos a 2325,1 g, por um período de 15 minutos, para que fosse favorecido o direcionamento das partículas do carvão ativado para o fundo do tubo, tornando assim mais fácil a captação do sobrenadante livre do material particulado.

A captação do sobrenadante se procedeu com auxílio de uma seringa do tipo descartável com volume conhecido. Após o preenchimento do embolo com o sobrenadante era então instalado um filtro de seringa, de nylon e poros de 0,45 μm , por onde o sobrenadante coletado era então filtrado, para se retirar todo e qualquer resquício do CA. O volume da solução filtrada era então utilizada para às análises das quantidades de proteínas e lactose presentes após o contato com o carvão.

Com os valores conhecidos de proteínas e lactose presentes antes e depois do processo adsorptivo eram então aplicados na equação:

$$E = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100 \% \quad \text{Eq. (9)}$$

E = eficiência (%)

C_i = Concentração inicial (g/L)

C_f = Concentração final (g/L)

5. RESULTADO E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO SORO

Os resultados para a caracterização físico-química do soro do leite utilizado no processo de adsorção são apresentados na Tabela 3. Verifica-se que o valor de pH do soro coletado no laticínio foi de 6,42. Esse valor assemelha-se aos encontrados por Teixeira e Fonseca (2008), que ao analisar o soro proveniente dos queijos tipo minas e mozzarella, encontraram os respectivos valores de 6,30 e 6,19 de pH, porém esse valor pode variar sensivelmente a depender do tipo de armazenamento e higienização até o momento do seu processamento.

Os valores encontrados neste trabalho e os citados na literatura são característicos de soro doce, obtidos dos processos de produção de queijo em que a fermentação da lactose é praticamente nula. O soro doce é proveniente da coagulação enzimática do leite em pH próximo de 6,7 ou da coagulação da caseína por enzimas proteolíticas, a exemplo da renina, com pH mínimo de 5,6 (SANTANA, 2003). O valor encontrado para o pH se enquadra nos valores pré-estabelecidos pela Resolução Conama 430/2011, entre 5,0 e 9,0, para o lançamento de efluentes, ou seja, em uma análise individual dos parâmetros de lançamento o pH encontrado não seria uma condicionante ambiental a se resolver.

Em relação ao valor relativo à acidez, medida em graus Dornic, como esperado seguiu a relação inversa ao valor determinado para o pH do soro, sendo de 10,33 °D, ou seja, um vez que o pH do soro foi ligeiramente ácido o valor de acidez do produto em questão não deve ser elevado. Esse comportamento de relação inversa entre pH e acidez era esperado se compararmos aos resultados encontrados por Vieira *et al.* (2012), ao avaliar o comportamento e interação entre os valores de pH e acidez em relação ao tempo de armazenamento de compostos com até 80% da concentração de soro, em que para um pH de 4,36 foi observado um valor de 35 °D. A legislação ambiental não faz menção a valores relacionados a acidez, no entanto é um parâmetro importante que deve ser avaliado por ser decisivo para a reutilização ou não do soro para a produção de produtos lácteos e também por determinar o

grau de fermentação da lactose. O valor de sólidos totais presentes no soro foi de 60 g/L. Resultado esperado tendo em vista que o soro, contém aproximadamente 6% de sólidos totais compostos por, proteínas, sais minerais, traços de gordura e lactose.

Tabela 3. Resultado da análise da caracterização do soro do leite para o laticínio estudado.

ANALISE DO SORO DO LEITE	
pH	6,42
ACIDEZ (°D)	10,33
LACTOSE (g/L)	33,38
SOLIDOS TOTAIS (g/L)	60,00
PROTEINAS (%)	0,68

O valor de quantidade de lactose presente no soro aproxima-se dos valores citados por Santana (2003) e Vilela (2009), respectivamente de 4,9% e 4,5% de lactose presente no soro do leite. Essa variação nos valores está relacionada ao tipo de queijo produzido. Dentre os componentes do soro, a lactose é responsável por 80% da capacidade poluidora contra 20% da fração protéica (SANTANA *et al.*, 2003). A quantidade de proteínas totais presentes no soro foi de 0,68%. Estas proteínas são na sua maioria Albumina de Soro Bovino (BSA), α -lactoalbumina (α -la) e β -lactoglobulina (β -lg). Estes dois compostos sólidos majoritários do soro foram os responsáveis pelos valores da Demanda Bioquímica e Demanda Química de Oxigênio de 10700 e 96000 mg/mL, encontrados para o soro estudado. Os valores encontrados para a caracterização se encontram acima dos valores encontrados por Andrade (2008), 2515 mg/L e 5319 mg/L para a DBO e a DQO. Os resultados encontrados para o laticínio estudado se encontram acima do que é preconizado pela resolução CONAMA 357 (2005) para o lançamento de efluentes em corpos d'água, que estipula para valores da DBO 3 mg/L para rios de classe 1, que abrange às águas que são utilizadas para o abastecimento humano após tratamento simplificado, à proteção de comunidades aquáticas e à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, à irrigação de hortaliças e frutas que são consumidas sem remoção de películas ou cascas. Já para rios de água doce de classe 2, que possuem as mesmas abrangências da classificação anterior, alteradas pela necessidade de um tratamento convencional da água para o abastecimento humano e a irrigação de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto, o

valor da DBO para estes recursos hídricos não devem segundo a resolução ultrapassar os valores de 5 mg/L. Para rios de classe 3, que necessitam de mais operações de tratamento e são destinadas a irrigação de culturas arbóreas, atividades de pesca, recreação de contato secundário e dessedentação de animais, o valor da demanda bioquímica não deve ultrapassar o valor de 10 mg/L. A resolução CONAMA 430 (2011), amparada pela CONAMA 357 cita que a unidade de tratamento deve ter uma eficiência de 60% na redução da DBO para o lançamento de efluentes em rios, ou seja, além de atender os padrões anteriores de lançamento o sistema também necessita atingir um mínimo de eficiência. A legislação federal não faz menção à DQO ou a padrões de lançamento relacionados a essa variável, porém conhecer os valores referente a DQO e a DBO são importantes para a escolha do tipo de tratamento a ser implantado, de acordo com Jardim & Canela (2004) a relação DQO/DBO maior que 5 diminui as chances de sucesso dos tratamentos biológicos de efluentes, ou seja, para o laticínio estudado em que a relação DQO/DBO apresentou o valor de 8,97, o tratamento biológico requer uma maior quantidade de unidades ou mesmo a substituição por um outro tratamento não biológico.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO

O teste para determinação do valor referente à conversão da massa do resíduo de coco em carvão apresentou 25,44% de rendimento, ou seja, para cada grama de resíduo foram produzidos 0,25 gramas de carvão para a granulometria inicial de 50 mesh. O estudo individual da eficiência nas granulometrias iniciais descrevem que o carvão produzido na faixa de 50 mesh indicou o maior valor quando comparado a 20% para 4 e 9 mesh e 23% para os resíduos retidos na peneira de 16 mesh.

Os resultados dos estudos direcionados à caracterização do material precursor e do carvão ativado estão apresentados na Tabela 4.

Com relação a análise do valor de pH, observou-se que o carvão produzido apresentou pH levemente ácido, 6,3. Tal fato foi, provavelmente, devido às características do precursor e ao enxágue ácido realizado. Em geral, valores de pH básicos são observados, quando não ocorre a lavagem ácida, e podem ser atribuídos à lixiviação de cinzas presentes na superfície do carvão (BANSODE et al., 2003). De fato, Pendyal et al. (1999) e Ahmedna et al. (2000) utilizaram, como etapa final de preparação dos CA com bagaço e melão, uma lavagem com HCl (0,1) para a remoção das cinzas da superfície e observaram que os valores de pH dos carvões ficaram em torno de 8,0. Esta lavagem que contribuiu para a redução do pH pode ter

como consequência, também, a maior frequência de grupo funcionais ácidos, possibilitando um maior grau de interação entre o adsorvente e as proteínas encontradas no soro.

Tabela 4: Caracterização do precursor e do carvão ativado.

	Precursor	Carvão Ativado
pH	6,40	6,30
Teor de água (%)	9,83	3,51
Teor de Materiais Voláteis (%)	84,30	25,22
Teor de Cinzas (%)	2,00	1,24
Densidade Aparente (g/cm ³)	0,22	0,18

O teor de água do carvão foi de 3,51%, considerado um valor baixo. Segundo Fernandes (2004), 10% é o valor máximo permitido para materiais desta natureza. Estudos revelam que o teor de umidade é diretamente proporcional à geração de cinzas, ou seja, quanto maior for o teor de água contido na matéria-prima, maior será a geração de cinzas (NOGUEIRA e LORA, 2003). Quando comparado com o valor do teor de água do precursor verifica-se que houve uma redução de aproximadamente 64,30%.

O teor de cinzas do precursor foi relativamente baixo, 2,0 % em média. O valor se aproxima do teor de cinzas encontradas no carvão ativado que apresentou um valor médio de 1,24%. Segundo Jaguaribe et al. (2005), o teor de cinzas é um indicador da qualidade do CA e em geral a porcentagem do teor de cinzas de carvão ativado comercial é de até 15%. O valor baixo para o teor de cinzas é desejável do ponto de vista da eficiência da adsorção e podem estar relacionadas a natureza do material precursor ou ao processo de lavagem do carvão após a ativação. De acordo com Vale et al. (2004) valores de cinzas para o carvão produzido a partir do mesocarpo do coco, está relacionado a sua composição química, que possui substâncias minerais, como cálcio, potássio, fósforo, magnésio, ferro, sódio, entre outros.

Em relação ao teor de material volátil, o valor encontrado no precursor foi 2,3 vezes maior que o observado no carvão ativado, representando 84,3% de sua massa. Este valor apresenta uma redução de aproximadamente 70,00% de materiais voláteis na produção do carvão.

Os estudos também apresentaram uma baixa densidade de ocupação volumétrica por parte do precursor, igual a 0,22 g/cm³, o valor observado anteriormente se aproxima dos 0,18 g/cm³ encontrados para a variável analisada no carvão. Esses valores demonstram a inviabilidade do material na adsorção em leito expandido. Os valores se mostram baixos

quando comparados aos encontrados por Cambuim (2009), que ao analisar o carvão produzido a partir do endocarpo do coco, encontrou o valor de 0,42 g/cm³ para a densidade aparente.

Os resultados obtidos na titulação de Boehm e o valor do PCZ estão apresentados na Tabela 5 e Gráfico 1. A partir do Gráfico 1 e da Tabela 5 verifica-se que o PCZ para o carvão sintetizado foi de aproximadamente 5,5, e que os grupos ácidos tem uma maior predominância que os grupo básicos. As análises dos grupos funcionais característicos do carvão ativado (Tabela 5), tem como resultado um valor superior para a soma dos grupos ácidos, representados pelos grupos funcionais carboxílicos, fenólicos e lactônicos, em relação ao grupo básico. Dos grupos ácidos presentes verifica-se que a superfície do carvão caracteriza-se por aproximadamente 58,7% de grupos ácidos fracos, fenólicos, cuja desprotonação ocorre apenas em valor de pH maior que 10. Tais grupos podem favorecer interações hidrofóbicas entre o adsorvente e proteínas.

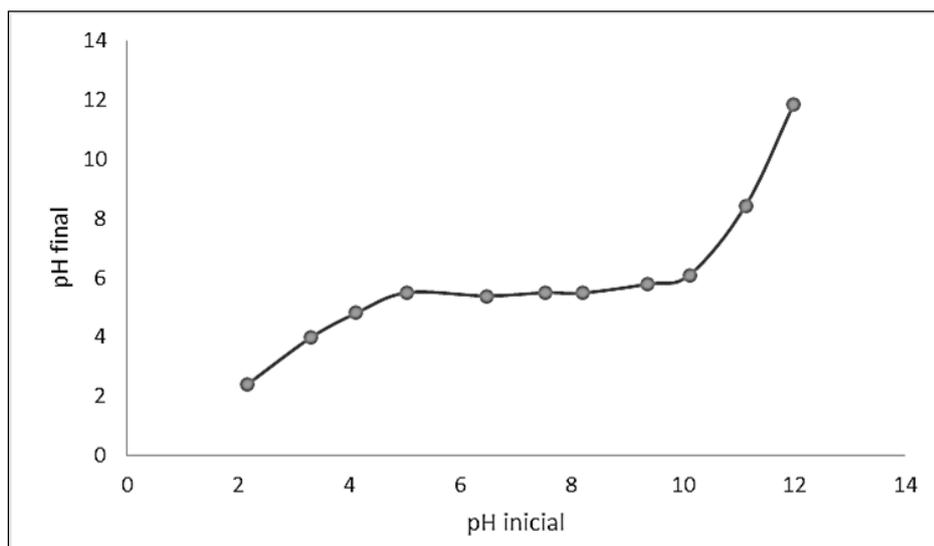


Gráfico 1: Determinação do potencial de carga zero.

Ainda em relação aos valores encontrados para a superfície do carvão pode se destacar que o mesmo tende a possuir um caráter hidrofílico. O caráter hidrofílico da superfície dos poros cresce com a presença de grupos ácidos superficiais, o que favorece a formação de “clusters” com água, impedindo a difusão do fenol para dentro dos microporos (TERZYK, 2003).

Tabela 5: Determinação de grupos funcionais da superfície do carvão ativado.

GRUPOS ÁCIDOS			GRUPOS	PCZ
LACTÔNICOS	CARBOXILICOS	FENÓLICOS	BÁSICOS	
m.mol/g	m.mol/g	m.mol/g	m.mol/g	
0,366	0,444	1,153	1,277	5,5

5.3. EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO:

A partir das leituras da absorbância em diferentes concentrações de BSA e de Lactose, foram geradas as curvas apresentadas nos Gráfico 2 e 3, com suas respectivas regressões lineares, que foram usadas posteriormente para a quantificação de proteína e da lactose nos experimentos de adsorção.

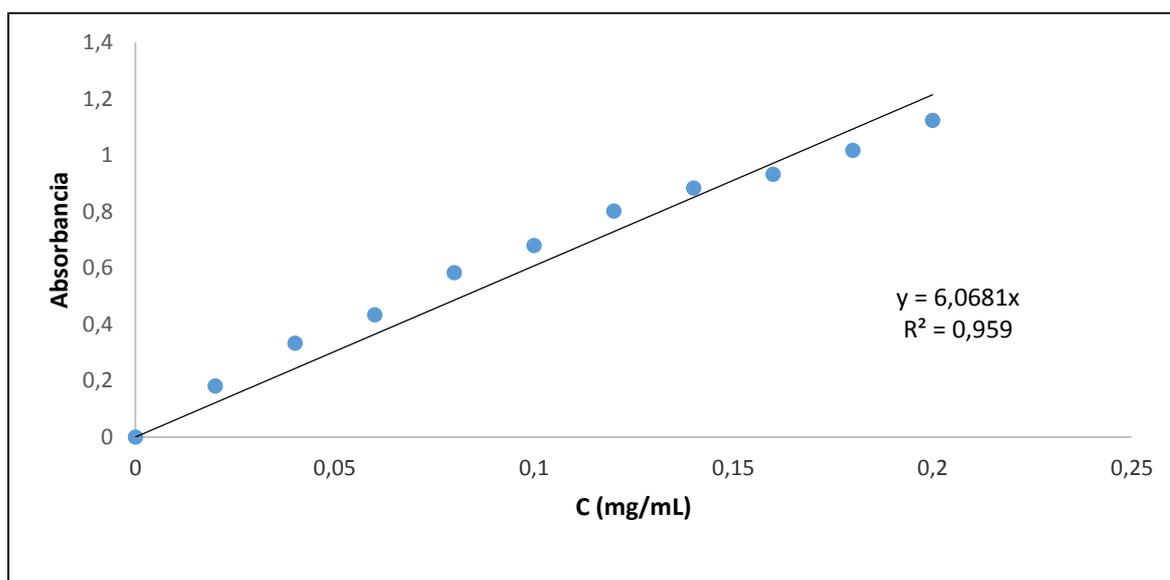


Gráfico 2: Curva de calibração da BSA.

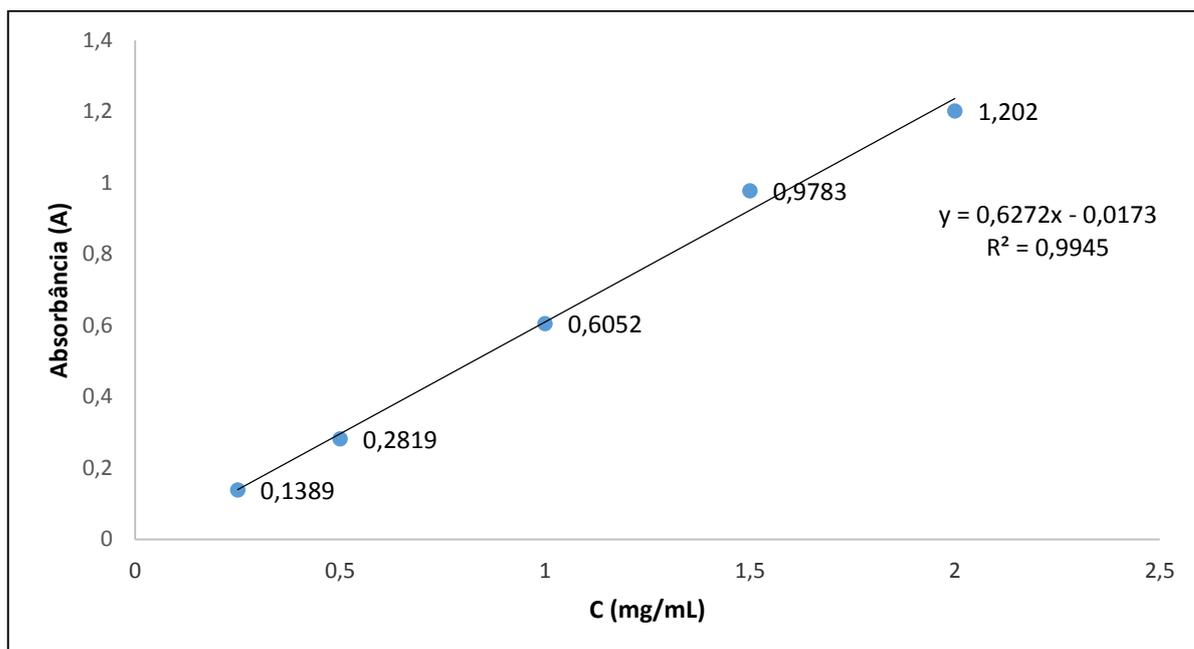


Gráfico 3: Curva de calibração da lactose.

Os experimentos de adsorção com soluções modelos de α -La, β -Lg, BSA e da Lactose em dois valores de pH, foram realizados com a intenção de observar o comportamento adsorptivo em condições distintas, acima e abaixo do PCZ do carvão e numa faixa em que o soro pode ser encontrado de acordo com o processamento do qual ele deriva. Como resultados as análises apresentaram uma interação relativamente alta entre o adsorvente e o adsorvato, em que os valores mais elevados foram observados para as proteínas α -La e β -Lg, que não apresentaram nos pHs 5,2 e 7,0 valores muito distantes entre si, como observado no Gráfico 4. Verifica-se no valor de pH 5,2 apenas a β -lg não está carregada, pois encontra-se no seu ponto isoelétrico. Ressalta-se que nos valores de pH estudados 5,2 e 7,0 esta proteína está na forma de dímero como massa molar de aproximadamente 36.700 Da. Tanto a α -la como a BSA estão carregadas negativamente em ambas condições estudadas. Portanto, verifica-se que no valor de pH 5,2 as proteínas estarão carregadas negativamente e o carvão terá a superfície com predominância de cargas negativas, mas em pequena quantidade das mesmas. Ressalta-se que mesmo com cargas negativas na superfície, os grupos fenólicos presentes favorecem as interações hidrofóbicas.

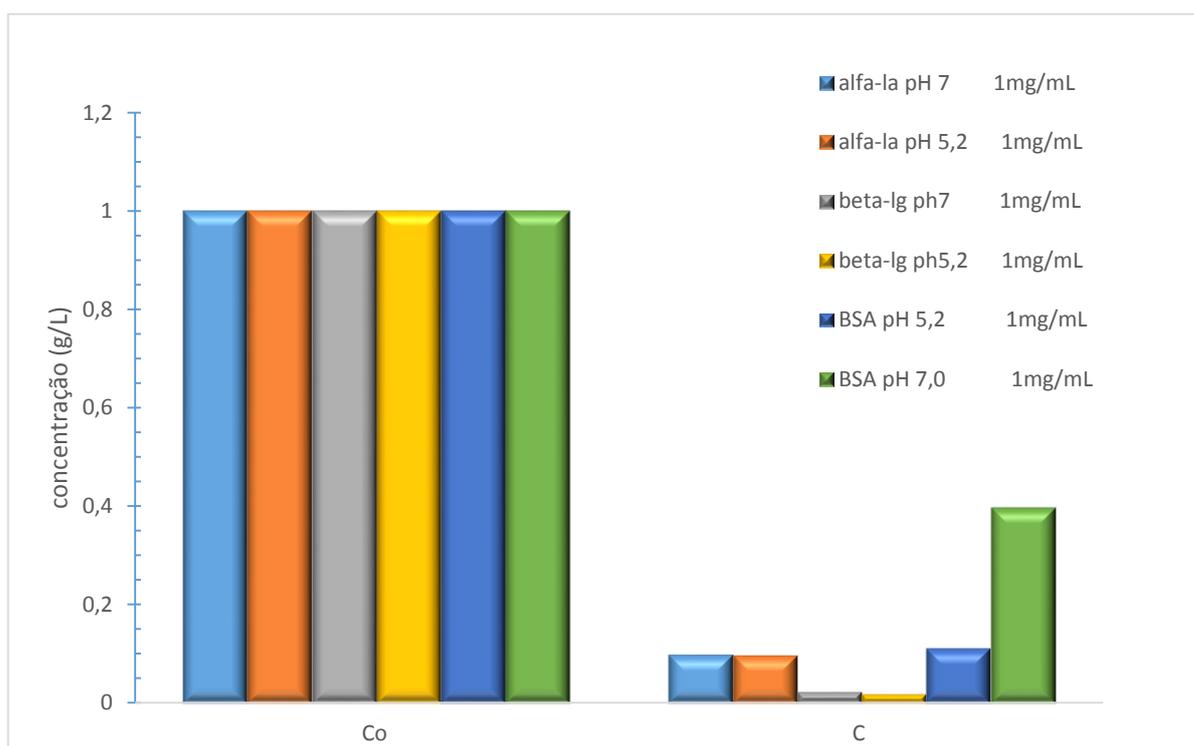


Gráfico4: Gráfico de comparação entre concentração inicial e final das proteínas BSA, α -la e β -lg.

Os resultados obtidos para a adsorção da proteína BSA apresentaram valores inferiores em relação aos encontrados para as demais proteínas estudadas, principalmente para os resultados relacionados ao pH 7, esse comportamento para as interações entre a proteína e o adsorvente pode estar aliado as suas características conformacionais, uma vez que a composição desta proteína propicia a tendência à adsorção por interações hidrofóbicas para os valores de pH analisados. Bonomo et al. (2006) estudando a termodinâmica do processo adsorptivo das proteínas BSA e β -lg na resina Phenil Streamline, verificaram que a capacidade adsorptiva desta resina para a BSA é maior que para a β -lg, em concentrações de sal variando de 0,0 a 0,9 mol/L de NaCl. No presente estudo (Gráfico 4) verificou-se que a eficiência de adsorção da BSA foi menor que para as outras duas proteínas, sendo este fenômeno acentuado para o valor de pH 7,0. Tal comportamento pode ser estar relacionado ao aumento de cargas negativas na superfície e do tamanho desta molécula, o que pode ter ocasionado um impedimento estérico dos sítios ativos do adsorvente e conseqüentemente redução na eficiência de adsorção do mesmo.

A redução na eficiência de adsorção com o aumento do valor de pH para a BSA também foi verificada por Barral et al. (2008). Segundo estes autores para entender as quantidades diferentes adsorvidas encontradas, a composição de aminoácidos das três

proteínas deve ser analisada e considerada. A BSA, que é a proteína menos retida, contém um número maior de grupos não-polares (253) que chegam a posições externas. A β -Lg, que apresentou a maior eficiência de adsorção, possui um número de grupos não polares de 150 na sua forma de dímero. Finalmente, α -La, contendo apenas 44 grupos não-polares, mostra uma eficiência de adsorção intermediária. Tal fato, pode ser explicado, pois esperava-se que devido à predominância de interações hidrofóbicas que a BSA apresentasse a maior eficiência de adsorção, considerando-se os efeitos estéricos pois os dados experimentais mostram uma clara correlação entre a extensão dos tamanhos de adsorção e proteína. Neste caso, mesmo tendo uma maior tendência para a interação com o adsorvente, as moléculas de BSA ligadas à um sítio de adsorção podem ter bloqueado sítios vizinhos impedindo a interação de novas moléculas. Este fato, provavelmente, não ocorreu com as proteínas β -lg e α -la, sugerindo que os poros do material adsorvente possuem tamanho maior que o tamanho da proteína β -lg e menor que o da proteínas BSA.

Para a solução modelo de lactose observa-se que em pH igual a 5,2 houve maior valor na eficiência de adsorção por parte do carvão ativado em relação ao pH 7,0.

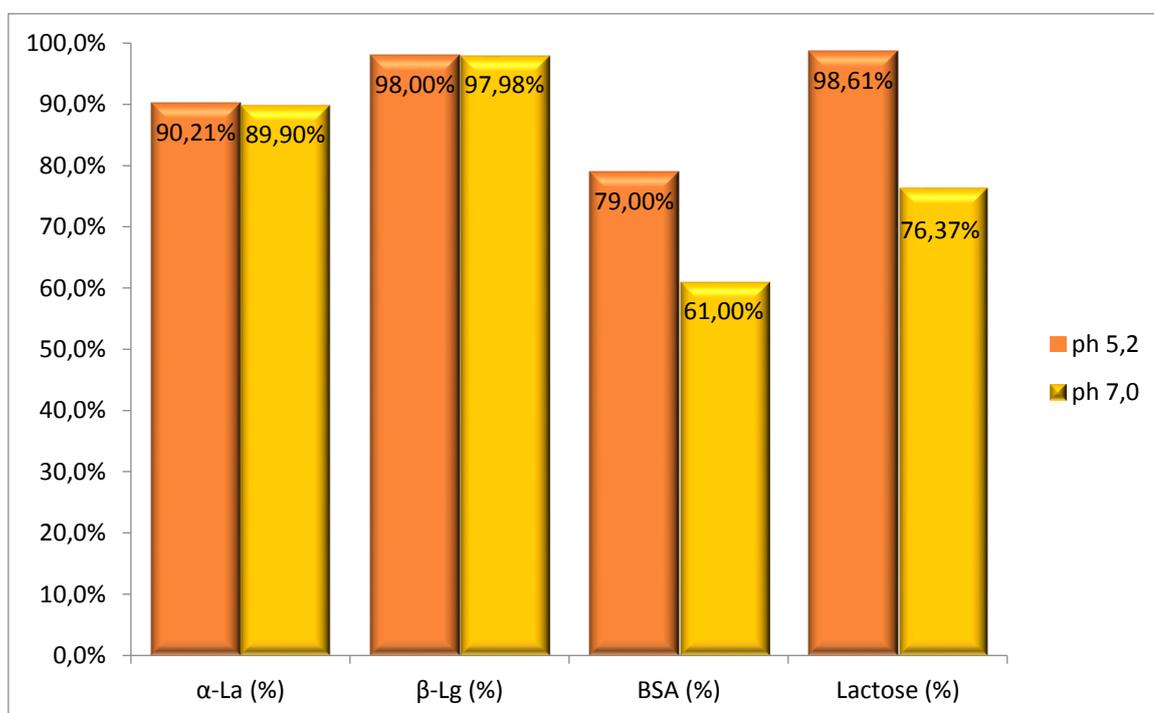


Gráfico 5: Eficiência de adsorção em carvão ativado das proteínas α -La, β -Lg, BSA e da Lactose.

Verifica-se que para as soluções modelo contendo as proteínas estudadas e lactose a eficiência de adsorção para a lactose praticamente não foi alterada, enquanto houve uma redução na eficiência de adsorção para as proteínas. Tal fato, pode estar atrelado à menor

eficiência de adsorção da BSA e também ao fato desta proteína estar promovendo o impedimento estérico de sítios de adsorção do material adsorvente, ocasionando assim uma menor eficiência de adsorção das demais proteínas.

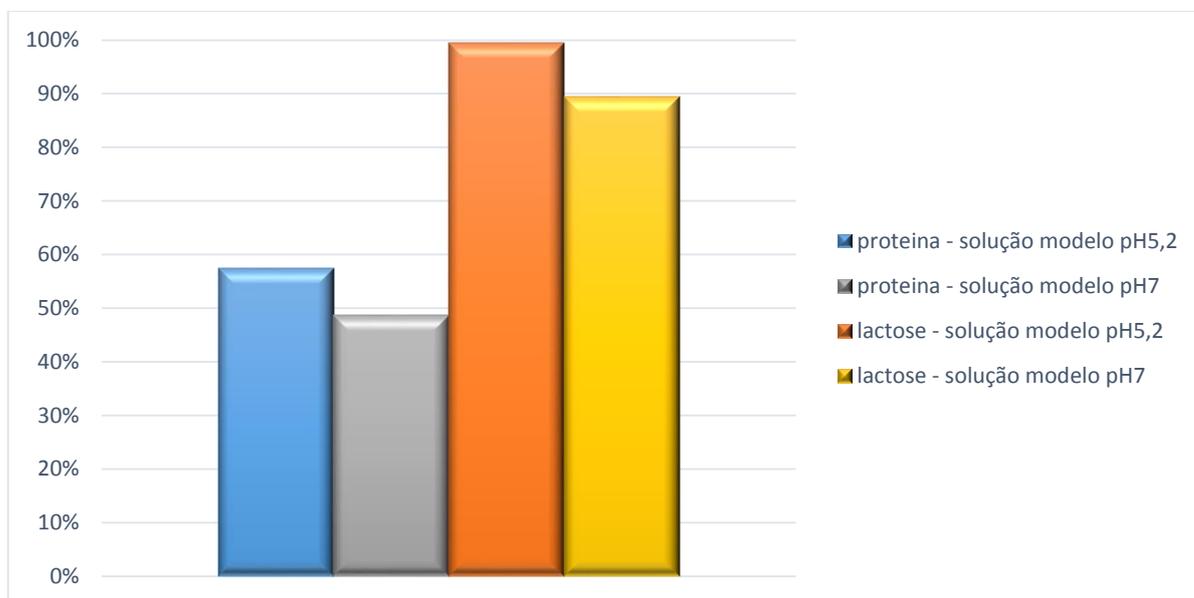


Gráfico 6: Eficiência da adsorção da proteína e da lactose em pH 5,2 e 7

Nos ensaios de adsorção realizados com o soro do laticínio, apresentados no Gráfico 7, foi observado que para o soro diluído em solução tampão com pH em 5,2, se tem uma eficiência de adsorção de 96,8% das proteínas e 99,6% da lactose presente no soro. Quando o soro foi diluído com tampão no pH 7, foi observado uma redução de 7% nas eficiências da adsorção da lactose e da proteína. Comportamento similar ao observado nas soluções de soro diluído foi constatado para a solução modelo nas duas faixas de pH estudadas, onde a eficiência da adsorção da proteína sofre um aumento no pH 5,2 e uma ligeira redução na adsorção da lactose para o pH 7.

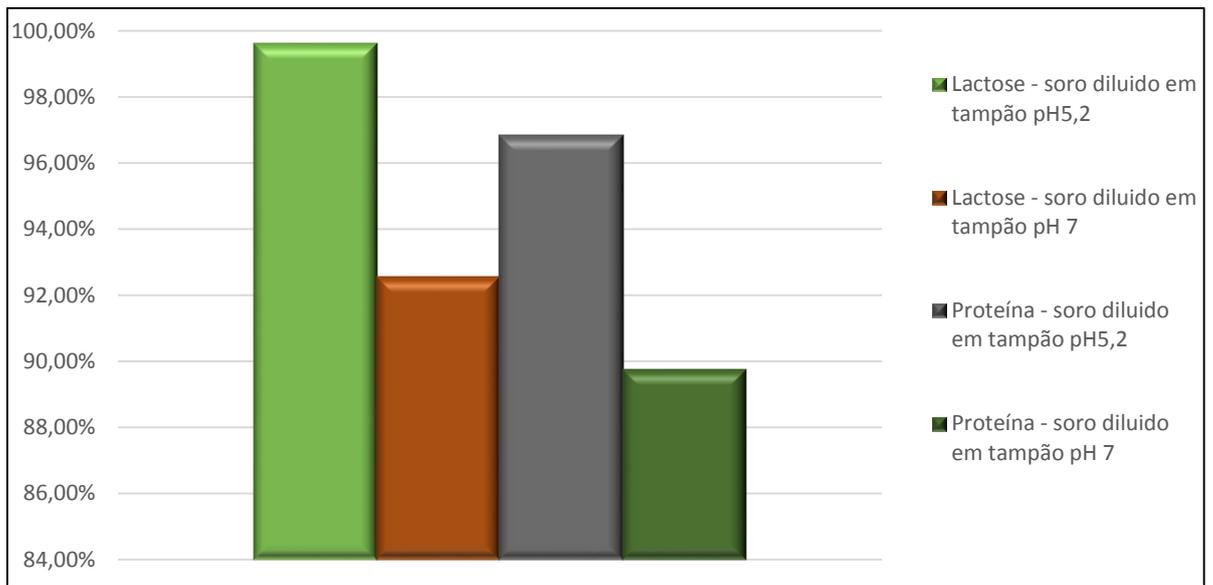


Gráfico 7: Eficiência de adsorção da lactose e de proteínas em diferentes concentrações e pH.

6. CONCLUSÃO

Com base nos estudos de adsorção realizado neste trabalho e diante dos valores da caracterização do adsorvente e do adsorvato após os experimentos adsortivos, ficou constatado que para as soluções modelo, de lactose e proteínas alfa-lactoalbuna, beta-lactoglobulina e a albumina do soro bovino, nos pHs 5,2 e 7, o carvão apresentou eficiência superior à 80% a partir da interação com o carvão ativado, para os experimentos com solução de soro o carvão estudado apresentou uma eficiência próxima ou superior a 50%. Sugerindo assim a viabilidade da utilização deste carvão na adsorção da lactose e das proteínas estudadas e presentes no soro do leite, coproduto da produção de queijo. Principalmente quando analisarmos valores encontrados próximos de 98% para os ensaios de adsorção da lactose e da proteína β -Lg, que juntas representam um parcela significativa do total da composição do soro, ou seja, reduzindo o potencial poluidor do efluente rico em soro do leite.

7. REFERÊNCIAS

ABIQ, Associação Brasileira das Indústrias de Queijo. Disponível em <http://www.abiq.com.br/imprensa_ler.asp?codigo=1005&codigo_categoria=2&codigo_sub_categoria=17> Acesso em: 13/07/2013.

AHMEDNA, M. et al. Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluations of their physical, chemical and adsorption properties. **Bioresour. Technol.**, Kidlington, v. 71, p. 113-123, 2000.

AKASH, B. A; O'BRIEN, W. S. The production of activated carbon from a bituminous Coal. **International Journal of Energy Research**, v. 20, p. 913-922. 1996

ALMEIDA, R. M. R. G. **Estudo da purificação do ácido clavulânico utilizando processo contínuo de adsorção.**2003. 170 f. Tese - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.

ANDRADE, L. H. **Tratamento de efluente de indústria de Laticínios por duas configurações de Biorreator com membranas e Nanofiltração visando o reúso.** 2011, 231 p. Dissertação - Programa de pós-graduação em saneamento, meio ambiente e recursos hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

ANTUNES, A. E. C.; MOTTA, E. M. P.; ANTUNES, A. J. **Perfil de textura e capacidade de retenção de água de géis ácidos de concentrado protéico de soro de leite.** Ciênc. Tecnol. Aliment. [online]., v.23, p. 183-189. ISSN 1678-457X, 2003.

APHA (2005). American Public Health Association. Standard methods for the examination of water and wastewater, 21st ed. Washington.

ASTM, D2867. Standard Test Method for Moisture in Activate Carbon. **American Society for Testing and Materials**, West Conshohcken, v. 15.01, p. 769-771, 2004.

BALDASSO, C. **Concentração , purificação e fracionamento das proteínas do soro lácteo através da tecnologia de separação por membranas.**2008, 179 f. Dissertação - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

BANSODE, R.R.; LOSSO, J.N.; MARSHALL, W.E.; RAO, R.M.; PORTIER, R.J. **Bioresource Technology.** vol.90, p. 175-184, 2003.

BARRAL, S.; VILLA-GARCIA, M.A.; RENDUELES, M.; DIAZ M. **Interactions between whey proteins and kaolinite surfaces.** Acta Materialia, v.56, p.2784–2790, 2008.

BOEHM, P. H. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks on othercarbons. **Carbon**, Vol. 32, No. 5, pp. 759-769, 1994.

BONOMO, R. C. F.; MINIM, L. A.; FONTAN, R. C. I.; COIMBRA, J. S. R. **Hydrophobic interaction adsorption of whey proteins: Effect of temperature and salt concentration and thermodynamic analysis.** Journal of Chromatography. B, v. 844, p. 6-14, 2006.

BRADFORD, M. M.; **Anal. Biochem.** v.72, p. 248, 1976.

BRANS, G; SCHROËN, C. G. P. H.; SMAN R. G. M. V.; BOOM, R.M. **Membrane fractionation of milk: state of the art and challenges.** Journal of Membrane Science, v. 243, n. 2, p. 263-272, 2004.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 357. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Classificação de águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional.** Brasília, Diário Oficial da União, 17 de março de 2005.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 430. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Dispõe sobre as condições de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005.** Brasília, Diário Oficial da União, 16 de maio de 2011.

CAPITANI, C. D., PACHECO M. T. B.; GUIMERATO H. F.; VITALI A.; SCHIMIDT F. L. **Recuperação de proteínas do soro de leite por meio de conservação com polissacarídeo.** Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, v.40, n.11, p.1123-1128, 2005.

CARRIJO, O.A; LIZ, R. S.; MAKISHIMA, N. **Fibra da casca de coco verde como substrato agrícola.** Horticultura Brasileira, Brasília-DF, v.20, n.4, p. 533-535, 2002.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes.** 2003. 100 f. Dissertação - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

CRINI, G. **Non-Conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review.** Bioresource Technology, v. 97, p. 1061-1085, 2006.

CRITTENDEN, J. C.; TRUSSELL, R. R.; MAO, D.W.; HOWE, K.J.; TCHOBANOGLOUS G. **Water Treatment: Principles and Design.** 2 ed. New Jersey: MWH, 2005.

DAMODARAN, S.; PARAF, A. **Food proteins and their applications.** Editora: Marcel Dekker, Inc, p.229. New York 1997.

DERMIRBAS, A. **Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review.** Journal of Hazardous Materials, v. 157, p. 220-229, 2008.

DURAL, M. U.; CAVAS, L.; PAPAGEORGIOUC, S. K.; KATSAROS, F.K. **Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from Posidonia oceanica (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies.** Chemical Engineering Journal, v. 168, p. 77-85, 2011.

FÉRIS, L.A. **Aproveitamento de subprodutos do beneficiamento de carvão mineral na remoção de poluentes por adsorção-flotação FAD.** 2001, 176 f. Tese – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

FERNANDES, F. L. **Modificações químicas em superfícies de carvões ativos de endocarpo de coco da baía e de bagaço de cana-de-açúcar visando adsorção de íon cloreto.** 2004. 116 f. Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, João Pessoa, 2004.

FERREIRA, I. C. S. **Tratamento terciário de efluente de indústria de laticínios tendo em vista adsorção de lactose e argila sódica**. 2007, 94 f. Dissertação – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2007.

FERREIRA, J.M.S.; WARWICK, D.R.N.; SIQUEIRA.; L.A. **A cultura do coqueiro no Brasil**. 2. ed. Brasília: EMBRAPA-SPI, 1998. 292 p.

FERREIRA, R. C., **Separação de α -lactoalbumina e β -lactoglobulina de proteínas de soro de queijo por adsorção em colunas de leito fixo**. 2001, 90 f. Dissertação - Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2001.

GONTIJO, L. C. **Preparação e caracterização de carvão ativado de endocarpo de coco da Bahia**. p.17 1996. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 1996.

GUILARDUCI, V.V.S., MESQUITA, J.P., MARTELLI, P.B., GORGULHO, H.F. **Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino**. Química Nova, 29, 6, p.1226-1232, (2006).

HU, Z; SRINIVASAN, M. P. **Mesoporous high-surface-area activated carbon**. Microporous and Mesoporous Materials, v. 43, p. 267-275. 2001.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Pesquisa nacional de saneamento básico**. Rio de Janeiro: IBGE, 2010. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaoodevida/pnsb/pnsb.pdf>>. Acesso em: 16/05/2011.

IMMICH, A. P. S. **Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis Utilizando Folhas de Azadirachta indica como Adsorvente**. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4ª edição, São Paulo, 2005.

JANKOWISKA, H.; SWIATKOWSKI, A.; CHOMA, J., **Ellis Horwood Active carbon**. West Sussex, England, and Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1991, 280 pp.

KLEINUBING, S. J. **Remoção de Cádmiu, Chumbo e Cobre Utilizando Zeólita Natural Clinoptilolita em Coluna de Leito Fixo**. Unicamp, 2006.

LACERDA, M.R.B.; PASSOS, M. A. A.; RODRIGUES, J. J. V.; BARRETO, L. P. **Características físicas e químicas de substratos à base de pó de coco e resíduo de sisal para a produção de mudas de sabiá (Mimosa caesalpiniaefolia benth)**, Revista Árvore, 30: 163, 2006.

LIRA, H.L.; SILVA, M.C.D.; SANTOS, M.S.R.V. **Microfiltração do soro do leite de buffalo utilizando membranas cerâmicas como alternativa ao processo de pasteurização**. Ciência e tecnologia de alimentos, vol 29, 2009.

LOUREIRO, L. F. **Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D em Carvão ativado em pó e granular por meio de Análises de isotermas de adsorção utilizando Diferentes qualidades de água.** 2012. 129 f. Dissertação - Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

MAJOREK, K.A.; POREBSKI, P.J.; CHRUSZCZ, M.; ALMO, S.C.; MINOR, W. **Crystal structure of Bovine Serum Albumin.** Protein Data Bank (PDB), 2011.

MILLER, G. L. **Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar.** Analytical Chemistry, Washington, US, v. 31, n. 3, p. 426-428, 1959.

MORR, C. V.; HÁ, E.Y.W. **Whey protein concentrantes and isolates: Processing and function properties.** Critical Reviews in Food Science and Nutrition, v.33, p.476, 1993.

MUCCIACITO, J. C. **Conceitos e aplicações do carvão ativado.** Revista Meio Filtrante, v. 22, set/out, 2006.

NETTO, D. **Utilização de Zeólitas como adsorvente no tratamento terciário de efluentes líquidos provenientes de indústrias de processamento de leite.** 2011. 50 f. Dissertação (TCC), Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

NIEDERSBERG, C. **Ensaio de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca do tungue (Aleurites fordii), resíduo do processo de produção de óleo.** 2012, 65 f. Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental, Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2012.

NOGUEIRA, L. A. H.; LORA, E. E. S. **Dendroenergia: fundamentos e aplicações.** 2 ed. Editora Interciencia. Rio de Janeiro, 2003:

PELEGRINE, D. H. G.; CARRASQUEIRA, R. L. **Aproveitamento do soro do leite no enriquecimento nutricional de bebidas.** Braz. J. Food Technol. n.7, 2008.

PELEKANI, C.; SNOEYINK, V. L. "Competitive adsorption in natural water: role of activated carbon pore size". **Wat. Res**, n. 33, p. 1209-1219, 2000.

PENDYAL, B. et al. Removal of sugar colorants by granular activated carbons made from binders and agricultural by-products, **Bioresour. Technol.**, Kidlington, v. 69, p. 45-51, 1999.

PINO, G. A. H. **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (Cocos nucifera).** 2005, 113 f. Dissertação – Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro. 2005.

PIZA, A. V. T. **Avaliação da capacidade adsorptiva de carvões ativados para a remoção de Diuron e Hexazinona.** 2008, 107 f. Dissertação - Centro de Ciências Exatas Naturais e Tecnológicas, Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2008.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J.; The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation, University of Illinois: Chicago, 2004.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F. e MOLINA-SABIO M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. **Advances in Colloid and Interface Science** 76-77, pp. 271-294. 1998.

ROSA, M.F. et al. Caracterização do pó da casca do coco verde usado como substrato agrícola. Fortaleza: **Embrapa Agroindústria Tropical**, p. 6 (Comunicado Técnico,54),2001.

SANTANA, R. S. de. Valorização Química do Soro de Queijo pela Produção Seletiva de Lactitol por Hidrogenação Catalítica da Lactose. 2003, 128 f. Dissertação - Programa de pós-graduação em engenharia química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife – PE 2003. SANTANA, R. S. **Valorização química do soro de queijo pela produção seletiva de lactitol por Hidrogenação catalítica da lactose**. 2003. p. 128. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.

SANTANA, R.S.; ABREU, C.A.M.; ALBUQUERQUE, S.S.M.C. Chemical valorization of cheese whey by catalytic hydrogenation of lactose. **An. Assoc. Bras. Quím.**, 2003.

SENHORAS, E. M. **Estratégias de uma agenda para a cadeia agroindustrial do coco: transformando a ameaça dos resíduos em oportunidades eco-eficientes**. 2003 (Monografia), Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, 2003.

SERPA,L.; PRIAMO, W. L.; REGINATT, V. **Destino Ambientalmente Correto a Rejeitos de Queijaria e Análise de Viabilidade Econômica**. Key elements for a sustainable world: energy, water and climate change, São Paulo, v. 20, p. 22, 2009.

SGARBIERI, V. C. **Propriedades fisiológicas-funcionais das proteínas do soro de leite**. Rev. Nutr., v.17, n.4, p. 397-409, 2004.

SILVA, A. S. **Avaliação da capacidade de remoção de saxitoxinas por diferentes tipos de carvão ativado em pó (CAP) produzidos no Brasil**. 2005. 115 f. Dissertação – Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília, Brasília, 2005.

SMÍSEK, M.; CERNÝ, S. Active Carbon: manufacture, properties and applications. **Elsevier**, Amsterdam, 1967.

SOARES, A. G. **Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina**. 2001. 153 f. Tese – Instituto de Física da Universidade Estadual de Campinas, Universidade Estadual de Campinas Campinas, São Paulo, 2001.

TERZYK, A. P. **Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption**. Journal of Colloid and Interface Science. vol. 268, p 301–329, 2003.

TORRES, D. P. M. **Gelificação térmica de hidrolisados enzimáticos de Proteínas do soro de leite bovino. Comportamento de sistemas aquosos mistos péptidos-polissacarídeos**. 2005, 100 f. Dissertação - Departamento de Engenharia Biológica, Universidade do Minho, Braga, 2005.

VALE, A. T., BARROSO, R. A.; QUIRINO, W.F. Caracterização Da Biomassa E Do Carvão Vegetal Do Coco-Da-Baía (*Cocos nucifera* L.) Para Uso Energético. **Biomassa & Energia**, v. 1, n. 4, p. 365-370, 2004.

VIEIRA, N. F.; SILVA, M. A. P.; MARTINS, Y. A. A.; MORAIS, L. A.; SILVA, R.; ANDRADE, A. F. **Substituição de leite por soro de leite na fermentação de bebidas lácteas com sabor natural**. I Congresso de Pesquisa e Pós-Graduação do Câmpus Rio Verde do IFGoiano. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, Rio Verde, 2012.

VILELA, S. C. Cifra de transição em queijos. **Informativo Hala Biotec CHR Hansen**. N. 108, 2009.

VON SPEARLING, M. **Lagoas de Estabilização**. Belo Horizonte: Editora da UFMG, p. 134, 1996.

WALSTRA, P.; JENNESS, R. **Química e física lactológica**. Zaragoza: Editorial Escriba, 1984, 423p.