



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA - UESB
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
ALIMENTOS**

**SÍNTESE DE CARVÕES ATIVADOS A PARTIR DE RESÍDUOS
AGROINDUSTRIAIS E SUA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE
PROTEÍNAS DO SORO DO LEITE**

RÚBNER GONÇALVES PEREIRA

**ITAPETINGA
BAHIA – BRASIL
2012**

RÚBNER GONÇALVES PEREIRA

SÍNTESE DE CARVÕES ATIVADOS A PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS E SUA
APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE PROTEÍNAS DO SORO DO LEITE

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - UESB, como parte integrante das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, área de concentração em Engenharia de Processos de Alimentos, para obtenção do título de “Mestre”.

Orientadora:

Prof^a. *D.Sc.* Cristiane Martins Veloso

Co-orientadoras:

Prof. *D.Sc.* Renata Cristina Ferreira Bonomo

Prof^a. *D.Sc.* Alexilda Oliveira de Souza

ITAPETINGA
BAHIA – BRASIL

2012

662.62 P495s	<p>Pereira, Rubner Gonçalves.</p> <p>Síntese de carvões ativados a partir de resíduos agroindustriais e sua aplicação na adsorção de proteínas do soro do leite. / Rubner Gonçalves Pereira. – Itapetinga: Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 2012. 66p.</p> <p>Dissertação do Programa de Pós-Graduação da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos. Sob a orientação da Prof^a. DSc. Cristiane Martins Veloso e co-orientação da Prof^a. DSc. Renata Cristina Ferreira Bonomo e Prof^a Alexilda Oliveira de Souza.</p> <p>1. Carvão ativado – Produção – Resíduos agroindustriais. 2. Siriguela – Carço – Produção de carvão. 3. Cacau – Casca – Produção de carvão.I. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. II. Veloso, Cristiane Martins. III. Bonomo, Renata Cristina Ferreira. IV. Souza, Alexilda Oliveira de. V. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDD(21): 662.62</p>
-----------------	---

Catálogo na Fonte:

Cláudia Aparecida de Souza – CRB 1014-5^a Região
Bibliotecária – UESB – Campus de Itapetinga-BA

Índice Sistemático para desdobramentos por assunto:

1. Carvão ativado : Produção : Resíduos agroindustriais
2. Siriguela : Carço : Produção de carvão : Relações de equilíbrio
3. Cacau : Casca : Produção de carvão
4. Soro de leite : Proteínas : Adsorção



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA – UESB
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS



Área de Concentração: Engenharia de Processos de Alimentos

Campus de Itapetinga-BA

DECLARAÇÃO DE APROVAÇÃO

Título: “SÍNTESE DE CARVÕES ATIVADOS A PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAS E SUA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE PROTEÍNAS DO SORO DO LEITE”.

Autor: RÚBNER GONÇALVES PEREIRA

Orientadora: CRISTIANE MARTINS VELOSO, DSc., UESB


Co-orientadora: RENATA CRISTINA FERREIRA BONOMO, DSc., UESB

Co-orientador: ALEXILDA OLIVEIRA DE SOUZA, DSc., UESB

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE PROCESSOS DE ALIMENTOS, pela Banca Examinadora.


Prof^a. Dr^a. Cristiane Martins Veloso, DSc., UESB


Prof^a. Dr^a. Marluce Oliveira da Guarda Souza, DSc., UNEB


Prof^a. Dr^a. Rita de Cássia Superbi de Sousa, DSc., UFV

Data da Realização: 28 de fevereiro de 2012.

**Dedico esta conquista a toda minha
família! Nós conseguimos juntos!**

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais (Ildeu e Nice), irmãos (Junior, July, Laís e Alessandro), sobrinhos (Jullia e Arthur), primos (em especial Vitor, Samuel e Daniel) e a toda minha família, pelo apoio e carinho dedicado em todos os momentos de minha vida;

À Professora Cristiane Martins Veloso, pela orientação, ensinamentos e pela paciência durante o desenvolvimento deste trabalho;

Às professoras Renata Cristina Ferreira Bonomo e Alexilda Oliveira, pela co-orientação e apoio nos inúmeros momentos de dúvida;

Aos professores Rafael da Costa Ilhéu Fontan e Leandro Soares Santos, pelo apoio, pelas dicas e por sempre dizerem as palavras certas nos momentos oportunos;

Aos demais professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da UESB, pelos ensinamentos dedicados durante esse curso, em especial, ao Prof. Paulo Bonomo, que me ensinou como a Estatística é indispensável;

À UESB, por todas as oportunidades oferecidas, e à CAPES, pelo apoio financeiro;

Aos funcionários da UESB, em especial, Aristides, Roberval, Sr. Raimundo e Wesley, por terem sido guardiões dedicados das chaves dos laboratórios e porque sempre estiveram dispostos a ajudar;

À Professora Marluce Oliveira da Guarda Souza, ao pesquisador Leonardo Ribeiro Teles e à analista Ana Claudia Pinho, pelo dedicado auxílio durante o desenvolvimento das minhas análises na UNEB de Salvador. E a Benedito Fernandes, por ter me recebido gentilmente em sua casa nesse período;

Aos amigos e colegas discentes do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da UESB, em especial, à Betânia Souza, Ellen Lacerda e Wilson Rodrigues;

À Glêce Milene, amiga e companheira de laboratório, por ter dividido ao longo do curso as conquistas, as responsabilidades e até o desespero;

Aos pesquisadores do Laboratório de Engenharia de Processos (LEP), pela amizade e troca de conhecimento: Ada Barbosa, Cássia Castro, Fernanda Paganoto, Gabriel Ramos, Laoan Brito, Mariana Caldeira, Michelle Pignata e Taline Amorim;

À melhor equipe de trabalho do mundo, os amigos do “Departamento de Engenharia Ambiental do LEP”, Daniel Andrade, Esaú Matos, Juliana Gomes, Laís Alves, Lucas Farias, Neura Mendes, Rafael Veneno, Silvana Bicalho e Washington Maciel;

Ao Evaldo Cardozo e Vanessa Sampaio, amigos extraordinários e incondicionais que sempre se fizeram presentes, mesmo em outro Estado;

Às preciosas amigadas que cultivei em Itapetinga ao longo do tempo, que proporcionaram momentos incríveis, dos quais jamais esquecerei: Iasnaia Tavares, Julia Lacerda, Luciene Mendes, Magno Silveira, Suzi Leite e Talita Maderi, pelo incentivo e apoio constantes;

À Janclei Coutinho, Jean Coutinho e Elaine Coutinho, por terem sido minha família durante todo o tempo que passei em Itapetinga;

Aos inúmeros outros amigos e colegas que conquistei na Bahia como: Alan Moitinho, Danielle Barroso, Frederick Coutinho, Iolanda Rios, João Colatino, Marina Athayde, Marina Oliveira, Micael Fraga, Nadabe Reis, Renata Nobre, Stenio Rocha, entre outros;

À minha irmã de coração, Rúbia Gomes, pela amizade que permaneceu inabalável pelo tempo e pela distância;

A Deus, por ter abençoado minha vida ao permitir que pessoas tão especiais estivessem ao meu redor.

"O homem que venceu na vida é aquele que viveu bem, riu muitas vezes e amou muito. Que conquistou o respeito dos homens inteligentes e o amor das crianças. Que preencheu um lugar e cumpriu uma missão. Que deixou o mundo melhor do que encontrou, seja com uma flor, um poema perfeito ou o salvamento de uma alma. Que procurou o melhor dos outros e deu o melhor de si."

(Robert Louis Stevenson)

RESUMO¹

PEREIRA, Rúbner Gonçalves, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Fevereiro de 2012. **Síntese de carvões ativados a partir de resíduos agroindustriais e sua aplicação na adsorção de proteínas do soro do leite.** Itapetinga-BA: UESB, 2011. 66p. (Dissertação - Mestrado em Engenharia de Alimentos – Engenharia de Processos de Alimentos).

Os carvões ativados têm grande versatilidade industrial associada a um baixo custo de produção, o que os transforma em opção importante e vantajosa para uma grande classe de aplicações, se comparados com outros materiais porosos. Os precursores de carbono empregados na produção de carvão ativado são substâncias com alto conteúdo de carbono e baixo teor de inorgânicos, assim como resíduos sólidos da agricultura. Como a casca do fruto do cacau e o caroço da siriguela são subprodutos que, normalmente, não são aproveitados, esse trabalho foi desenvolvido com o objetivo de produzir carvões ativados, a partir desses resíduos agroindustriais. Foram testados dois agentes de ativação química, cloreto de zinco ($ZnCl_2$) e ácido fosfórico (H_3PO_4), durante a síntese dos mesmos. Os carvões produzidos foram caracterizados e testados em processos adsorptivos, utilizando como moléculas modelos as proteínas do soro de leite: Albumina do Soro Bovino (BSA) e α -Lactoalbumina. Para ambos os precursores utilizados, obteve-se rendimento de resíduo em torno de 10% e rendimentos após produção dos carvões entre 20% e 30%, sendo o maior valor encontrado para os carvões ativados com cloreto de zinco. Entretanto, a impregnação com ácido fosfórico teve ação mais efetiva na modificação da estrutura dos precursores e essa ação foi favorável para a adsorção da proteína α -La. A impregnação com cloreto de zinco levou a carvões com melhor capacidade adsorptiva da proteína BSA. Em ambos os casos, a utilização de caroço de siriguela, como precursor na produção do carvão, foi favorável. Os carvões produzidos apresentam melhor desempenho de adsorção em $pH = 7,0$. No estudo de massa, verificou-se que um pequeno valor de massa de carvão seria necessário para a adsorção das proteínas α -La e BSA. Avaliando a variação da capacidade adsorptiva com o tempo, verificou-se que, para a α -La, esse parâmetro permaneceu constante a partir 16 h, e para a BSA, 3 h. Considerando os aspectos cinéticos, o modelo de pseudo-segunda-ordem se ajustou mais satisfatoriamente aos dados experimentais. Em relação às isotermas, o modelo de Toth se mostrou mais eficiente para representar os dados experimentais da adsorção da proteína α -La e o modelo de Langmuir foi considerado o mais satisfatório para a BSA.

Palavras-chave: carvão ativado, adsorção, cacau, siriguela, relações de equilíbrio.

¹ Orientadora: Cristiane Martins Veloso, *D.Sc.*, UESB e Co-orientadoras: Renata Cristina Ferreira Bonomo, *D.Sc.*, UESB e Alexilda Oliveira de Souza, *D.Sc.*, UESB.

ABSTRACT²

PEREIRA, Rúbner Gonçalves, State University of Southwest Bahia, in February 2012. **Synthesis of activated carbons from agro-industrial wastes and its application in the adsorption of whey proteins.** Itapetinga-BA: UESB, 2011. 66p. (Dissertation - Masters Degree in Food Engineering – Food Process Engineering).

The activated carbons have industrial versatility associated with a low cost of production, which makes them an important and advantageous option for a large class of applications compared to other porous materials. The products used in the production of carbons are substances with high carbon element content and low content of inorganic solid waste and agriculture. Due to the scarcity of reports on the reuse of cocoa pods and seed of siriguela, this work was developed in order to produce activated carbons from these agro-industrial waste. It was tested two chemical activation agents, zinc chloride ($ZnCl_2$) and phosphoric acid (H_3PO_4). The precursors were characterized and the carbons produced were tested in adsorptive processes, using the whey proteins as models molecules: bovine serum albumin (BSA) and α -lactalbumin. For both precursors used were obtained residue yield around 10% and income after production of coals between 20% and 30%, the highest value for the activated carbons with zinc chloride. However, impregnation with phosphoric acid was more effective action in modifying the structure of the precursors and this action was favorable for the adsorption of the protein α -La. The impregnation with zinc chloride was more effective in the adsorption of BSA. In both cases, the use of seed siriguela as a precursor in the production of coal was favorable. The coals produced perform better adsorption at $pH = 7.0$. It was found that the adsorption capacity remained fairly constant as a function of time for the α -La from 16 h to BSA did not change this parameter from 3 h. Considering the kinetic aspects, the model of pseudo-second-order fit to the experimental data more satisfactorily. In relation to the isotherms, the Toth model was more efficient to represent the experimental data of adsorption of the protein α -La and the Langmuir model was considered the most suitable for the BSA.

Keywords: activated carbon, adsorption, cocoa, siriguela, equilibrium relationships.

¹ Advisor: Prof. D.Sc. Cristiane Martins Veloso. Co-advisors: Prof. D.Sc. Renata Cristina Ferreira and Prof. Bonomo. D.Sc. Alexilda Oliveira de Souza.

LISTA DE TABELAS

REVISÃO DE LITERATURA

Tabela 1.	Classificação do tamanho do poro segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada	18
Tabela 2.	Proteínas presentes no soro de leite.....	26

CAPÍTULO 1 – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS A PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

Tabela 1.	Codificação das amostras.....	36
Tabela 2.	Teores de umidade e cinzas e rendimento dos farelos obtidos.....	38
Tabela 3.	Rendimento de produção dos carvões ativados.....	38
Tabela 4.	Atribuições às bandas apresentadas nos espectros de FTIR.....	40
Tabela 5.	Concentração na solução (C _{med}), capacidade adsortiva (q _{med}) e eficiência de adsorção (E _{ficmed}) da proteína α -Lactoalbumina, após 24h de teste, à temperatura ambiente com variação do pH.....	45
Tabela 6.	Concentração na solução (C _{med}), capacidade adsortiva (q _{med}) e eficiência de adsorção (E _{ficmed}) da proteína BSA, após 24h de teste, à temperatura ambiente com variação do pH.....	46

CAPÍTULO 2 – ADSORÇÃO DE α -LACTOALBUMINA E ALBUMINA DO SORO BOVINO (BSA) EM CARVÕES ATIVADOS, PRODUZIDOS A PARTIR DE CAROÇO DE SIRIGUELA

Tabela 1.	Modelos não-lineares de cinética de adsorção.....	52
Tabela 2.	Modelos não-lineares de isotermas de adsorção.....	53
Tabela 3.	Modelos ajustados para a cinética de adsorção.....	55
Tabela 4.	Modelos ajustados para as isotermas de adsorção da α -La.....	57
Tabela 5.	Modelos ajustados para as isotermas de adsorção da BSA.....	60

LISTA DE FIGURAS

REVISÃO DE LITERATURA

Figura 1	Fruto do cacaueteiro (<i>Theobroma cacao L.</i>).....	21
Figura 2	Fruto da siriguelira (<i>Spondias purpurea L.</i>).....	22
Figura 3	Estrutura α -Lactoalbumina.....	27
Figura 4	Estrutura da albumina do soro bovino (BSA).....	27

CAPÍTULO 1 – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS A PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

Figura 1	Espectros de FTIR das amostras: (a) FSI, (b) FSZ e (c) FSP.....	39
Figura 2	Espectros de FTIR das amostras: (a) FTI, (b) FTZ e (c) FTP.....	39
Figura 3	Curvas de TGA (___) e DTG (...): (a) FSI e (b) FTI.....	42
Figura 4	Curvas de TGA (___) e DTG (...): (a) FSP e (b) FTP.....	43
Figura 5	Curvas de TGA (___) e DTG (...): (a) FSZ e (b) FTZ.....	44

CAPÍTULO 2 – ADSORÇÃO DE α -LACTOALBUMINA E ALBUMINA DO SORO BOVINO (BSA) EM CARVÕES ATIVADOS, PRODUZIDOS A PARTIR DE CAROÇO DE SIRIGUELA

Figura 1	Eficiência de extração (___) e capacidade adsortiva (...) da α -La no carvão ativado, obtido a partir do caroço de siriguela e ativado com ácido fosfórico (CSP).....	54
Figura 2	Eficiência de extração (___) e capacidade adsortiva (...) da BSA no carvão, obtido a partir do caroço de siriguela e ativado com cloreto de zinco (CSZ).....	54
Figura 3	Cinética de adsorção da α -La no carvão CSP.....	55
Figura 4	Cinética de adsorção da BSA no carvão CSZ.....	56
Figura 5	Distribuição dos erros para os valores obtidos a partir dos modelos de cinética: a) α -La e (b) BSA.....	56
Figura 6	Isotermas de adsorção da α -La no carvão CSP: (a) 20 °C; (b) 30 ° e (c) 40 °C.....	58
Figura 7	Distribuição dos erros para os valores obtidos a partir do modelo de Toth para a adsorção da proteína α -La: a) 20 °C; (b) 30 °C e (c) 40 °C.....	59
Figura 8	Isotermas de adsorção da BSA no carvão CSZ: (a) 20 °C; (b) 30 °C e (c) 40 °C.....	61
Figura 9	Distribuição dos erros para os valores obtidos a partir do modelo de Langmuir para a adsorção da proteína BSA: a) 20 °C; (b) 30 °C e (c) 40 °C.....	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

a	Constante da isoterma de Freundlich
b	Constante de equilíbrio de adsorção
C	Concentração final de equilíbrio em uma solução;
C_0	Concentração inicial de soluto em uma dada solução;
k_d	Constante de dissociação
k	Parâmetro da isoterma de Langmuir exponencialmente modificada
K_l	Constante da isoterma linear
M	Molar
n	Índice de isoterma (Freundlich e Toth)
q	Quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente
q_s	Capacidade de saturação adsortiva mg proteína / g resina
V	Volume da solução a ser tratada
t	Tempo de contato entre a solução e o adsorvente
BET	Brunauer, Emmett e Teller
CA	Carvão Ativado
ϕ	Diâmetro médio de poros
k_1	Constante de velocidade de primeira ordem
k_2	Constante de velocidade de segunda ordem

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1. Objetivos	16
1.1.1. Objetivo Geral	16
1.1.2. Objetivos Específicos	16
2. REVISÃO DE LITERATURA	17
2.1. Carvão ativado	17
2.2. Preparação e produção de carvão ativado	18
2.3. Resíduos precursores	20
2.3.1. Cacau	20
2.3.2. Siriguela	21
2.4. Adsorção	22
2.4.1. Tipos de Adsorção	23
2.4.2. Equilíbrio de adsorção	24
2.4.3. Isotermas de Adsorção	24
2.4.3.1. Isoterma de Langmuir	24
2.4.3.2. Isoterma de Freundlich	25
2.4.3.3. Isoterma de Toth	26
2.4.4. Adsorvatos - Proteínas do Soro de leite	26
2.4.4.1. α -lactalbumina (α -LA)	26
2.4.4.2. Albumina de soro bovino (BSA)	27
3. REFERÊNCIAS	28
CAPÍTULO 1	33
SÍNTESE DE CARVÕES ATIVADOS A PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS (CASCA DE CACAU E CAROÇO DE SIRIGUELA)	33
RESUMO	33
ABSTRACT	33
1. INTRODUÇÃO	34
2. MATERIAL E MÉTODOS	35
2.1. Preparação do material precursor	35
2.2. Preparação dos carvões ativados	35
2.2.1. Ativação química com cloreto de zinco – $ZnCl_2$	36
2.2.2. Ativação química com ácido fosfórico – H_3PO_4	36
2.3. Caracterização dos precursores e dos materiais impregnados	36
2.3.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	37
2.3.2. Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria (TG/DTA)	37
2.4. Efeito do pH no processo adsortivo	37
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
3.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	38
3.2. Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria (DTA/TG)	41
3.3. Ensaio adsortivos	45
4. CONCLUSÕES	46
5. REFERÊNCIAS	47
CAPÍTULO 2	49
ADSORÇÃO DE α -LACTOALBUMINA E ALBUMINA DO SORO BOVINO (BSA) EM CARVÕES ATIVADOS PRODUZIDOS A PARTIR DE CAROÇO DE SIRIGUELA	49
RESUMO	49
ABSTRACT	49
1. INTRODUÇÃO	49
2. MATERIAL E MÉTODOS	51

2.1. Adsorvente e Adsorvatos.....	51
2.2. Testes Adsorptivos	51
2.2.1. Estudo de massa	51
2.2.2. Cinética de adsorção	52
2.2.3. Isotermas de adsorção	52
2.2.4. Análise Estatística.....	53
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
3.1. Estudo de massa.....	53
3.2. Cinética de adsorção das proteínas	55
3.3. Isotermas de adsorção	57
4. CONCLUSÕES	63
5. REFERÊNCIAS.....	63
CONCLUSÕES GERAIS	65

1. INTRODUÇÃO

Carvões ativados são materiais bem conhecidos por sua complexa estrutura de poros, elevada área superficial específica, boa estabilidade química e que podem apresentar diversos grupos funcionais na superfície contendo oxigênio (YANG e QIU, 2011). Como consequência, são amplamente utilizados como adsorventes, suportes catalíticos ou em processos de separação (LI, 2011; CARNEIRO, 2010; CAMBUIM, 2009; ROCHA, 2006, AHMEDNA et al.; 2004). Dentre essas aplicações, destaca-se o seu emprego como adsorvente, sendo um dos mais utilizados em escala industrial, atualmente, assim como a sílica-gel, a alumina ativada e as peneiras moleculares (BRAGA, 2008).

O desempenho dos carvões ativados nos processos adsorptivos está relacionado às suas características químicas e estrutura porosa. Embora as condições de processamento do carvão ativado possam ter alguma influência na estrutura e propriedades do produto final, estas são determinadas, principalmente, pela natureza do material precursor. Outros fatores que também dependem fortemente do material precursor são a produtividade e facilidade de ativação (CLAUDINO, 2003).

Em virtude de sua larga distribuição de tamanho e forma de poros, os carvões ativados podem ser classificados como microporosos, mesoporosos ou macroporosos, ou apresentar ainda estrutura mista, micro-mesoporosa, por exemplo. A presença de microporos é predominante em carvões preparados convencionalmente, implicando na necessidade de tratamentos específicos de produção que favoreçam a formação de poros mais largos, acessíveis a moléculas maiores. Tais moléculas exigem não apenas elevada área superficial, mas também um maior volume de meso e macroporos na estrutura do carvão, visto que o diâmetro dos microporos permite o acesso exclusivo de adsorvatos pequenos, como o caso de moléculas gasosas. Este fato permite concluir que cada tipo de poro exerce uma função essencial para as propriedades de adsorção (MACEDO, 2005).

Uma desvantagem da utilização do carvão ativado como adsorvente é o fato de que o seu processo de recuperação é oneroso. Nesse sentido, existe um crescente interesse na busca de materiais alternativos de baixo custo que possam ser utilizados na sua produção. Os produtos empregados na produção de carvão são substâncias com alto valor de carbono e baixo teor de inorgânicos, assim como resíduos sólidos da agricultura (cascas e sementes, madeiras e bagaços) com os quais se produz carvões ativados com sucesso comprovado em testes de laboratório (KAPPEL et al., 2006). Resíduos agrícolas são considerados insumos muito importantes para a preparação de carvões ativados porque existem fontes renováveis e são materiais de baixo custo (TONGPOOTHORN et al., 2011). Têm se empregado esses resíduos como precursores na obtenção de carvões ativados com o objetivo de ampliar a compreensão da morfologia porosa dos carvões ativados, que tem uma relação direta com a rota de preparação e a origem do precursor (TONGPOOTHORN et al., 2011; VARGAS, et al., 2011; YANG e QIU, 2011; PRAHAS et al., 2008; MACEDO, 2005).

A produção do carvão ativado envolve, basicamente, a carbonização e ativação (ou oxidação) para desenvolvimento dos vazios internos. A carbonização ou pirólise é usualmente realizada na ausência de ar, em temperaturas compreendidas entre 500 – 800°C (DI BERNARDO, 2005). A ativação envolve alguma forma de ataque físico ou químico. Na ativação física, o precursor é tratado termicamente em atmosfera suavemente reativa, tais como vapor de água ou gás carbônico. Já a ativação química consiste na impregnação prévia do precursor com agentes químicos, tais como: ácido fosfórico (H₃PO₄), cloreto de zinco (ZnCl₂), hidróxidos de metais alcalinos (hidróxido de potássio, KOH, e hidróxido de sódio, NaOH) e/ou ácido sulfúrico (H₂SO₄), seguida por um aquecimento em temperaturas da ordem de 600°C. Vários trabalhos têm sido desenvolvidos com o intuito de avaliar a ativação do carvão, considerando as condições de preparação, a matéria-prima e a temperatura de formação do carvão (BALBINOT et al., 2007).

Sendo assim, o presente trabalho foi realizado com o objetivo de produzir carvões ativados a partir de resíduos agroindustriais e caracterizá-los e aplicá-los na adsorção das proteínas α -lactoalbumina e albumina do soro bovino (BSA). O isolamento eficiente e purificação de tais produtos são essenciais para o sucesso comercial, já que a recuperação, muitas vezes, representa uma grande parcela do custo do produto (SAIKIA, 2008).

O trabalho foi estruturado em dois capítulos, além da introdução, objetivos e revisão da literatura. No primeiro capítulo, foi estudada a síntese e a caracterização dos carvões ativados produzidos, avaliando a capacidade de adsorção das proteínas α -lactoalbumina e BSA em diferentes valores de pH. No segundo capítulo, foi realizado um estudo adsorptivo para verificar os efeitos da massa de carvão, do tempo e da temperatura na adsorção das proteínas α -lactoalbumina e BSA, utilizando o pH e o carvão escolhidos no primeiro capítulo.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo Geral

Produzir carvões ativados utilizando como precursores de carbono a casca de cacau e o caroço de siriguela, subprodutos da indústria de alimentos, e testar sua capacidade adsorptiva das proteínas do soro do leite.

1.1.2. Objetivos Específicos

- I. Avaliar a influência do precursor de carbono nas características do carvão ativado produzido;
- II. Testar diferentes agentes de ativação química do carvão ativado;
- III. Caracterizar os carvões ativados produzidos;
- IV. Testar a eficiência do carvão ativado na adsorção, utilizando como moléculas modelos a Albumina Soro Bovina (BSA) e a α -Lactoalbumina;

- V. Verificar a influência do pH e da massa de carvão ativado na eficiência de adsorção e avaliar a variação com o tempo da capacidade adsortiva;
- VI. Obter relações de equilíbrio à temperatura constante e ajustar modelos matemáticos aos dados experimentais.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Carvão ativado

O carvão ativado (CA) tem sua aplicação datada de 2000 a.C., quando os egípcios já o usavam em processos de purificação de água. Posteriormente, a maior utilidade do carvão ativado foi na I Guerra Mundial, obtidos na forma granular para produzir máscaras de gás. Após a década de 50, foi desenvolvida a manufatura de carvão ativado em pó e o seu uso foi amplamente estendido para a purificação de água e no controle na emissão de poluentes (PATRICK, 1995).

Esses materiais carbonáceos têm grande versatilidade industrial associada a um baixo custo de produção, o que os torna uma opção importante e mais vantajosa para uma grande classe de aplicações, se comparados com outros materiais porosos. Uma das vantagens do CA é que ele apresenta faixa ampla de distribuição de tamanho e forma dos poros. Mais de 30% da pesquisa sobre materiais carbonáceos, realizadas no início dos anos 2000, estavam voltados para o carvão ativado, tratando de temas como novos processos de desenvolvimento, compreensão do mecanismo de ativação, caracterização, novos precursores e métodos de ativação e suas aplicações (SCHETTINO JR., 2004).

Este tipo de material carbonáceo é composto basicamente do elemento químico carbono e apresenta grande porosidade e alta capacidade de adsorção. A matriz carbonácea em si mesma tem um nível de porosidade que depende do estágio de grafitação do material; em geral, quanto mais gráfico, melhor a organização dos microcristalites e menos poroso deve ser o material (FRANKLIN, 1951). O termo ativado refere-se a um material que teve um acréscimo em uma de suas características físicas, a porosidade. O que se mede a partir desta característica física desenvolvida é a área superficial específica e a distribuição das dimensões dos poros (PATRICK, 1995).

A área superficial específica do CA se estende de $80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a $1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e sabe-se que a área interna é variável e, segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC (1982), os poros podem ser classificados em função do diâmetro como macroporo, mesoporo e microporo (Tabela 1). Há ainda os carvões superativos que também já são produzidos em escala comercial com áreas superficiais de aproximadamente $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, que podem ser produzidos como partículas finas ou granulares (ROUQUEROL et al., 1999; WANG et al., 2001).

A superfície do carvão ativado apresenta características químicas ácidas e básicas; as ácidas associam-se às funcionalidades do oxigênio, como carboxilas, lactonas e fenóis. De outro lado, as

funções como piranos, éter, hidroxilas e carbonilas são responsáveis pelas propriedades básicas na superfície do carvão. Entretanto, as características químicas superficiais dos materiais carbonáceos, determinadas pelas acidez ou basicidade, podem ser alteradas utilizando agentes oxidantes (RÁMON et al., 1999).

Tabela 1. Classificação do tamanho do poro segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC, 1982.

Tipo de poro	Diâmetro do poro (ϕ)
Microporos	$\phi < 2 \text{ nm}$
Mesoporos	$2 \text{ nm} < \phi < 50 \text{ nm}$
Macroporos	$\phi > 50 \text{ nm}$

Os carvões ativados podem ser fabricados na forma de pó ou na forma granular, a partir de uma grande variedade de matérias-primas. O carvão ativado granular (CAG) é considerado como o melhor adsorvente para a eliminação de compostos, tais como: os subprodutos derivados da desinfecção, que incluem os trihalometanos e outros compostos clorados, compostos aromáticos e poliaromáticos, pesticidas, herbicidas, detergentes e matéria orgânica natural, que é a causadora da cor, odor e sabor de muitas das águas naturais. O carvão ativado em pó é usado com os mesmos propósitos que o CAG, a diferença está no tamanho que permite velocidades de adsorção mais rápidas. Os carvões ativados em pó são utilizados geralmente como aditivos em batelada, na separação e concentração de produtos em áreas tão diversas como alimentação, produtos farmacêuticos, químicos, petróleo, energia nuclear e indústrias automotivas (CASTILLA, 2004; BANSAL e GOYAL, 2005).

2.2. Preparação e produção de carvão ativado

A princípio, qualquer material com alto teor de carbono pode ser transformado em CA, por exemplo, cascas de coco, carvões minerais (antracita, betuminosos, linhito), turfas, madeiras, resíduos de petróleos etc. Atualmente, são utilizados como agentes precursores as cascas de pinhão-manso (TONGPOOTHORN et al., 2011), vagem de flamboyant (VARGAS et al., 2011), as sementes de goiaba, cascas de amêndoas, cascas de dendê (NABAIS et al., 2011; ROCHA, 2006; LARGITTE, 2000), cascas de arroz (CARNEIRO, 2010; KALDERIS et al. 2008), endocarpo de coco (CAMBUIM, 2009; MACEDO, 2005), bagaço de cana-de-açúcar (KRISHNAN e ANIRUDHAN, 2002), grãos de sorgo (DIAO et al., 2002), cascas de noz (AHMEDNA et al. 2004) e resíduos de café (BAQUERO et al., 2003). Em torno de 1/3 da produção mundial de CA é de origem vegetal, sendo esta proporção muito maior nos Estados Unidos da América e na Europa (CLAUDINO, 2003).

Uma vez escolhido o precursor de carbono, a produção do CA envolve, basicamente, a carbonização e ativação (ou oxidação) para desenvolvimento dos vazios internos. A carbonização ou pirólise é usualmente feita na ausência de ar, em temperaturas compreendidas entre 500 – 800°C (DI

BERNARDO, 2005). A ativação envolve alguma forma de ataque físico ou químico. Na ativação física, o precursor é tratado termicamente em atmosfera suavemente reativa, tais como vapor de água ou gás carbônico. Já a ativação química consiste na impregnação prévia do precursor com agentes químicos, tais como: ácido fosfórico (H_3PO_4), cloreto de zinco ($ZnCl_2$), hidróxidos de metais alcalinos (hidróxido de potássio, KOH, e hidróxido de sódio, NaOH) e/ou ácido sulfúrico (H_2SO_4), seguida por um aquecimento em temperaturas da ordem de $600^\circ C$. A conversão da matéria-prima no produto final é alta e forma-se uma grande porosidade interna, quando o reagente é eliminado, por lavagem intensa, após o tratamento térmico. Quando o grau de impregnação é considerado elevado, o número de macroporos aumenta e o volume de microporos e/ou mesoporos diminui.

Na última década, várias pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de desenvolver carvões ativados. Hu e Srinivasan (2001) produziram CA a partir do endocarpo do coco seco e dos endocarpos da semente de palma. Os carvões foram ativados com cloreto de zinco ($ZnCl_2$) em uma atmosfera de nitrogênio (N_2) por 5 h, a partir da temperatura ambiente, até atingir $800^\circ C$ com taxa de aquecimento de $10^\circ C \text{ min}^{-1}$. Depois de atingida a temperatura máxima, a atmosfera passou a ser ativante, empregando-se o CO_2 . Obteve-se então um carvão ativado com área superficial, determinada pelo método de BET, de $1874 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o mesocarpo do coco seco e $1291 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o endocarpo da semente de palma, para uma relação de 1:1 de $ZnCl_2$ e material carbonáceo.

Lua e Yang (2004) também produziram CA, porém empregaram endocarpos de noz de pistache como precursores de carbono. Os endocarpos previamente moídos foram pré-carbonizados em um forno a $500^\circ C$ por 2 h ($10^\circ C \text{ min}^{-1}$), sob um fluxo de nitrogênio (N_2) a $150 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Na etapa seguinte de ativação, adicionou-se o hidróxido de potássio (KOH) e água. As temperaturas de ativação relativamente altas desenvolveram alta porosidade. Contudo, uma temperatura muito alta de ativação resultou no efeito “burn-off” (perda de massa durante a ativação) das estruturas do carvão e a ampliação dos microporos para meso e macroporos.

Gonçalves et al. (2006) prepararam CA a partir de diferentes misturas de bagaço e melaço de cana-de-açúcar com ativação física sob fluxo de CO_2 de 75 mL min^{-1} , a $850^\circ C$, durante 30 minutos. A área superficial específica dos carvões variou de $272 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a $455 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ com predominância de micro e mesoporos.

Wan Nik et al. (2006) utilizaram palma para preparar CA e avaliaram os efeitos do tratamento com solução ácida do material precursor e da concentração de ácido fosfórico (H_3PO_4) na ativação. A área superficial ótima foi obtida com as seguintes condições: material precursor tratado com a solução ácida, concentração de ácido fosfórico de 30%, temperatura e tempo de pirólise de $500^\circ C$ e 2 horas.

Guo e Rockstraw (2007) utilizaram casca de noz-pecã como material precursor para a produção de CA, com ativação por H_3PO_4 em diferentes temperaturas. A maior área superficial BET obtida foi de $1130 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e o maior volume de poros foi de $0,34 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, ambos à $500^\circ C$.

Schettino Jr et al. (2007) empregaram casca de arroz para produção de CA, com ativação por hidróxido de sódio (NaOH) e avaliando a desmineralização prévia do material. Foi obtida uma estrutura predominantemente microporosa para as amostras lavadas com água e com temperatura de ativação de 800°C, que apresentaram área superficial específica de 450 e 1380 m² g⁻¹ para os materiais precursores com e sem sílica, respectivamente.

Também avaliando a produção de CA a partir de bagaço e casca de arroz, Kalderis et al. (2008) testaram a ativação com ZnCl₂, H₃PO₄ e NaOH em diferentes temperaturas. O ZnCl₂, na proporção de 0,75:1, à 700°C, apresentou-se como tratamento mais efetivo e a área superficial específica obtida foi de 674 m² g⁻¹ e 750 m² g⁻¹ para o bagaço e a palha, respectivamente.

Ramos et al. (2009) produziram carvão ativado, a partir de grãos de café defeituosos do tipo preto, verde e ardido, utilizando como agente de ativação o ZnCl₂ (1:1). O carvão produzido apresentou predominantemente característica microporosa, com área superficial de 516 m² g⁻¹. Apesar do pequeno valor, a capacidade máxima de adsorção para os corantes testados foi comparável à do carvão ativado comercial.

Liou (2010) produziu carvão ativado a partir de semente de girassol e bagaço de cana, utilizando ZnCl₂ e H₃PO₄ como agentes de ativação. Além disso, avaliou os efeitos da lixiviação do material precursor com NaOH e da retirada dos resíduos de cinzas do carvão ativado produzido com lavagem ácida (HCl 3M). A lixiviação com base aumentou a área superficial dos carvões produzidos por diminuir o teor de cinzas em comparação com as amostras iniciais. Os resíduos de zinco foram removidos muito mais facilmente que os resíduos de fósforo. Maiores volumes de poros e áreas superficiais específicas foram obtidos para ambos os materiais precursores utilizando ZnCl₂ e H₃PO₄ à 500°C.

Tongpoothorn et al. (2011) prepararam carvão ativado a partir da casca de frutos de pinhão-manso por ativação química com hidróxido de sódio. Os resultados obtidos mostraram que o carvão produzido apresentou elevada área superficial ($S_{\text{BET}} = 1873 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), com elevado volume total de poros (1,312 cm³ g⁻¹) com diâmetro médio de poros de 28,0 Å.

Vargas et al. (2011) utilizaram vagem de Flamboyant para produção de carvão e ativaram com hidróxido de sódio em diversas proporções. Os carvões obtidos foram essencialmente microporosos com área superficial variando de 303 a 2463 m² g⁻¹.

2.3. Resíduos precursores

2.3.1. Cacau

O cacau (*Theobroma cacao* L) é uma espécie tropical (Figura 1), encontrada de forma espontânea no estrato inferior de florestas, nas planícies úmidas da América do Sul e Central, que constitui uma cultura fixadora do homem à terra e de elevada importância ecológica, social e econômica, em diversas regiões tropicais do mundo (CARDOSO et al., 2002).



Figura 1. Fruto do cacauzeiro (*Theobroma cacao* L.).

O cultivo da espécie reproduz, em alguns aspectos, as condições existentes em seu habitat natural, pois as lavouras de cacau, além de perenes, manifestam características nitidamente conservacionistas, o que é altamente benéfico à manutenção do equilíbrio ecológico em áreas florestais (CARDOSO et al., 2002).

A casca do fruto do cacauzeiro é o resíduo gerado em maior quantidade. Para produzir uma tonelada de amêndoas secas de cacau são gerados, aproximadamente, seis toneladas de casca fresca com 90% de umidade (PIRES et al., 2004).

Na região Cacaueira do Sul da Bahia, a casca do fruto do cacauzeiro é um subproduto que, normalmente, não é aproveitado. As cascas frescas do fruto do cacauzeiro podem ser usadas na alimentação de animais domésticos, na produção de energia (gás metano) e na adubação orgânica sob a forma de composto (CHEPOTE, 2003).

2.3.2. Siriguela

O gênero *Spondias* pertence à família Anacardiaceae e possui 18 espécies, seis dessas ocorrem no Nordeste e são árvores frutíferas tropicais em domesticação e exploradas pelo seu valor comercial (MITCHELL e DALY, 1995). Dentre as espécies pertencentes ao gênero *Spondias*, destacam-se umbu-cajá ou cajarana (*Spondias* sp.), umbu (*Spondias tuberosa* Arr. Cam.), siriguela (*Spondias purpurea* L.) e cajá (*Spondias mombin* L.).

A siriguela (Figura 2) é originária da América Tropical e constitui uma drupa de cor vermelho-escura quando madura, possui polpa de coloração amarela, aroma e sabor agradáveis. (SACRAMENTO e SOUZA, 2000). No Nordeste brasileiro, a safra ocorre entre os meses de dezembro a fevereiro. Sua exploração é extrativista e se concentra nas regiões nordestinas semiáridas do Agreste e Sertão, e em menor proporção nas regiões da Zona da Mata (PINTO, 1997). A

comercialização dos frutos, colhidos de forma extrativista, representa uma fonte importante de emprego e renda para muitas famílias da região (DONADIO et al., 1998).



Figura 2. Fruto da sirigueleira (*Spondias purpurea* L.)

Nas siriguelas provenientes do nordeste brasileiro, a polpa contribui 70,22%, a casca representa 13,80% e a semente outros 15,61% do peso da fruta no estágio maduro. Em cada distrito da região do Cariri, no estado do Ceará, colhe-se em média cerca de 215 toneladas de siriguela por ano, o que permite estimar a safra da região em quantidade entre 6000 e 9000 toneladas (EMBRAPA AGROINDUSTRIA TROPICAL, 2001). Isso implica em uma estimativa de 940 a 1400 toneladas de caroços que são descartados somente nessa região. Mas são escassos os relatos na literatura sobre a quantidade de caroços que é descartada em todo o Brasil e das formas de reaproveitamento desse resíduo.

2.4. Adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico em que o componente em fase líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorvatos, enquanto que a fase sólida que retém o adsorvato é chamada adsorvente. A remoção das moléculas a partir da superfície é chamada dessorção (MASEL, 1996).

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

Os compostos permanecem adsorvidos na superfície do adsorvente pela ação de diferentes tipos de interações químicas, como as ligações de Hidrogênio e as forças de Van der Waals.

Quando as moléculas de adsorbato, presentes na fase fluída, atingem a superfície do adsorvente, a força residual, resultante do desequilíbrio das forças de Van der Waals, que agem na superfície da fase sólida, criam um campo de forças que atrai e aprisiona a molécula. O tempo que a molécula de adsorbato fica ligada à superfície do adsorvente depende diretamente da força da interação da molécula com a superfície, ou seja, é uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas (HOMEM, 2001).

2.4.1. Tipos de Adsorção

Sabe-se da existência de forças residuais livres na superfície dos adsorventes, criando pontos ativos de valências parciais. Quando moléculas presentes na fase fluída são postas em contato com o sólido e incidem nesses pontos ativos, forças de natureza física ou química entre o adsorvente e as moléculas da fase fluída podem provocar a concentração desta na superfície do mesmo. A intensidade de tais forças de atração depende da natureza do adsorvente (com suas características de superfície) e do tipo de moléculas adsorvidas, além de variar com fatores como temperatura e pressão em que a adsorção ocorre (GEANKOPLIS, 1993).

O processo de adsorção pode ser subdividido em quatro tipos: adsorção física ou fisissorção, adsorção química ou quimissorção, adsorção de troca iônica e adsorção específica. A adsorção física ocorre apenas e unicamente de um campo de forças de natureza física entre o adsorvente e o adsorbato. Estas forças, usualmente denominadas forças de Van der Waals, são de intensidade fraca ou moderada. O equilíbrio é usualmente fraco e reversível, uma vez que a energia requerida para a dessorção é pequena. A adsorção química, por sua vez, envolve a reação entre um adsorbato e um adsorvente, resultando em uma mudança na forma química do adsorbato. A quimissorção resultante é mais forte que a fisissorção, ocorrendo a liberação de calor semelhante aos valores liberados em uma reação química. Esse processo geralmente necessita de uma energia de ativação (altas temperaturas) (ALMEIDA, 2003). A adsorção de troca iônica envolve basicamente a reação química entre íons em solução e íons em fase sólida insolúvel. As técnicas usadas na troca iônica são semelhantes às usadas na adsorção que, para os casos de interesse na engenharia, pode ser considerada como um caso especial da adsorção (GEANKOPLIS, 1993). Já a adsorção específica pode ser por bioafinidade ou por exclusão. A adsorção por bioafinidade baseia-se principalmente nas propriedades biológicas ou funcionais das espécies que interagem: a substância a ser separada e o adsorvente. A adsorção por exclusão promove uma seletiva e dinâmica distribuição de uma estrutura estacionária contendo poros de tamanhos controlados (ALMEIDA, 2003).

2.4.2. Equilíbrio de adsorção

A migração de uma substância, inicialmente presente em uma fase fluida, para a superfície de uma fase sólida, por adsorção, em um sistema específico, leva a uma distribuição definida termodinamicamente desta substância entre as fases, quando o sistema atinge o equilíbrio. Uma maneira comum de descrever essa distribuição é expressar a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa ou volume do adsorvente (q) como função da concentração de adsorbato (C) em uma solução. Uma expressão desse tipo é denominada isoterma de adsorção (ALMEIDA, 2003).

A adsorção aparente de soluto, desprezando qualquer mudança de volume da solução, é dada pela diferença entre massas de adsorbato inicial e final do adsorbato na solução, $v(c_0 - c)$, onde v é o volume da solução, c_0 é a concentração inicial e c é a concentração no equilíbrio. Essa relação é satisfatória para soluções diluídas, quando a fração de solvente que pode ser adsorvida é muito pequena. À medida que a concentração do soluto na solução aumenta, a quantidade adsorvida também aumenta até atingir um valor (capacidade adsorvativa máxima), a partir do qual não há mais variação (GEANKOPLIS, 1993).

2.4.3. Isotermas de Adsorção

No estudo do equilíbrio, a isoterma de adsorção representa o equilíbrio sólido-líquido de um soluto adsorvido em uma dada massa de fase estacionária e o remanescente na fase líquida. Embora o modelo de isoterma mais empregado para representar o equilíbrio sólido-líquido seja o de Langmuir (GUIOCHON et al, 1994), outros modelos podem ser eficazes e, às vezes, até melhores para descrever esses dados. Além do modelo de Langmuir, outros modelos também utilizados são o de Toth, de Jovanovic e o de Freundlich, dentre outros (FERREIRA, 2001).

2.4.3.1. Isoterma de Langmuir

Este modelo foi proposto por Langmuir, em 1916, para adsorção em um sistema gás-sólido. Langmuir assumiu um calor de adsorção constante e um número finito de sítios de adsorção. Com estas considerações, o máximo de adsorção corresponde à formação de uma monocamada saturada de moléculas de soluto na superfície adsorventes (LANGMUIR, 1916, e JACOBSON et al, 1984). Este modelo é descrito pela Equação 1.

$$q = q_s \frac{bC}{1 + bC} \quad (1)$$

Neste modelo, q_s é a capacidade de saturação da monocamada e b é a constante de equilíbrio de adsorção.

O modelo de isoterma de Langmuir pode ser considerado como a base da maioria dos tratamentos teóricos do fenômeno de adsorção. Essa isoterma corresponde a um modelo de adsorção altamente idealizado, baseado nas seguintes hipóteses:

1. Moléculas da fase fluida são adsorvidas em sítios discretos da superfície, denominados sítios de adsorção, em que cada sítio pode acomodar apenas uma única espécie;
2. A energia de cada sítio de adsorção da superfície é igual e independente da população de espécies adsorvidas. Portanto, todos os sítios têm a mesma entalpia de adsorção e independem do grau de cobertura da superfície;
3. A quantidade máxima da espécie adsorvida corresponde à formação da monocamada;
4. A adsorção é localizada e ocorre pela colisão das moléculas da fase fluida com sítios vagos da superfície;
5. A velocidade de dessorção depende apenas da quantidade de material adsorvido na superfície.

Essas condições podem não ser válidas na adsorção em sistemas sólido-líquidos, especialmente em altas concentrações.

Na prática, os dados experimentais de adsorção concordam com a isoterma de Langmuir, em uma faixa relativamente extensa de concentrações. Assim, o modelo de Langmuir aparece como a primeira escolha de equação teórica para ajustes de resultados experimentais em que se considera a adsorção de um componente (GUIOCHON et al., 1994).

2.4.3.2. Isoterma de Freundlich

O modelo de isoterma empírica, proposto por Boedeker, em 1885, que é a base da isoterma de Freundlich, descreve a adsorção de componentes polares em adsorventes polares ou de compostos fortemente polares em solventes, cuja polaridade é baixa ou média (GUIOCHON et al, 1994). Este modelo é descrito pela Equação 2.

$$q = KC^{1/n} \quad (2)$$

Em que q é a massa de soluto adsorvido no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente (g g^{-1}); K é a constante de Freundlich [$(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$]; C é a concentração na solução no equilíbrio (mg L^{-1}) e n é uma constante (adimensional) usualmente maior do que 1.

Duas observações sobre a equação da isoterma de Freundlich devem ser mencionadas. Em primeiro lugar, neste modelo não há requerimento quanto à cobertura aproximar-se de um valor constante correspondente a uma monocamada completa. Adicionalmente, a forma da equação mostra que q pode continuar a aumentar sem limite com o aumento de C , o que implica que a equação de Freundlich pode falhar para altos valores de C . Esta equação, normalmente, correlaciona bem os dados experimentais para adsorventes heterogêneos em uma ampla faixa de concentração (COONEY, 1999; LEVAN et al, 1997; RUTHVEN, 1984).

2.4.3.3. Isoterma de Toth

Originalmente derivado do estudo de equilíbrio gás-sólido, o modelo de isoterma de Toth (TOTH, 1971) possui três parâmetros. Como o modelo da isoterma de Langmuir, este pode ser estendido para o caso de equilíbrio sólido-líquido. Esta isoterma é utilizada para avaliar dados de equilíbrio experimentais que são obtidos em adsorventes não homogêneos e é representado pela Equação (3).

$$q = q_s \frac{bC}{[1 + (bC)^n]^{\frac{1}{n}}} \quad (3)$$

Nesta equação, q_s e b tem o mesmo significado que na isoterma de Langmuir e n é o parâmetro de heterogeneidade ($0 < n < 1$). Quando $n = 1$, a isoterma de Toth torna-se idêntica a isoterma de Langmuir. Os parâmetros b e n permitem o ajuste independente da inclinação inicial e da curvatura da isoterma (GUIOCHON et al, 1994 e GRITTI et al, 2003).

2.4.4. Adsorvatos - Proteínas do Soro de leite

O soro de leite é um subproduto derivado da elaboração do queijo que apresenta cor amarelo-esverdeada e sabor ligeiramente ácido ou doce, dependendo do tipo de queijo do qual foi originado. Na Tabela 2 é apresentada a concentração de proteínas presentes no soro.

As proteínas remanescentes no soro de leite apresentam excelente composição em aminoácidos, alta digestibilidade e biodisponibilidade de aminoácidos essenciais, portanto, elevado valor nutritivo. Constituem um grupo bastante diversificado de proteínas com características estruturais bem diferentes. Além disso, apresentam também excepcionais propriedades funcionais de solubilidade, formação e estabilidade de espuma, emulsibilidade, geleificação, formação de filmes e cápsulas protetoras (SGARBIERI, 2005).

Tabela 2. Proteínas presentes no soro de leite.

Proteína	Concentração (g L ⁻¹)	% aproximado da proteína total do leite
β-lactoglobulina	2 - 4	9
α-lactoalbumina	1 - 1,5	4
Protease - peptonas	0,6 - 1,8	4
Albumina do soro	0,1 - 0,4	1
Imunoglobulinas	0,6 - 1,0	2

Fonte: Damodaran et al., 2010.

2.4.4.1. α-lactalbumina (α-LA)

A α-LA (Figura 3) contém 123 resíduos de aminoácidos e MM 14,18 kDa, apresentando quatro pontes dissulfeto. É encontrada no soro de leite em uma concentração aproximada de 1,5 g.L⁻¹.

A propriedade mais característica da α -LA é a forte tendência de formar associações em pH abaixo de seu pI. No pH natural do leite, pH 6,6 e acima, a α -LA apresenta-se como monômero com sua estrutura terciária (SGARBIERI, 2005). Na Figura 4, é mostrada a estrutura da proteína obtida por Difração de Raio X, com resolução de 1,9 Å, em pH = 4,3 e temperatura de 293 K (PIKE, 1996).

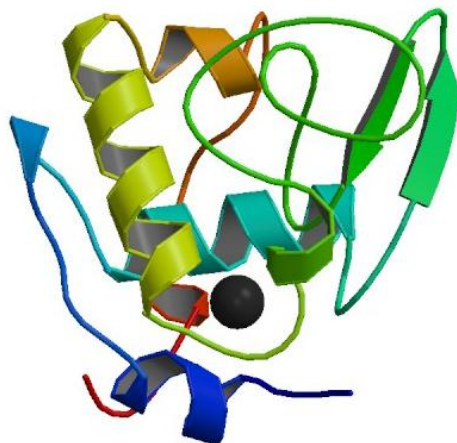


Figura 3. Estrutura α -Lactoalbumina (PIKE, 1996).

2.4.4.2. Albumina de soro bovino (BSA)

A Albumina de soro bovino (Figura 4) tem conformação nativa globular, solúvel em água, formada por uma cadeia polipeptídica com cerca de 580 resíduos de aminoácidos e apresenta peso molecular 66,2 kDa e pI a pH 4,7-4,8, sendo sua principal função a de atuar como proteína carreadora para transporte de moléculas apolares em fluidos biológicos. Em condições normais, o leite de vaca contém 0,7 a 1,3% de BSA, o que representa cerca de 15 a 20% do conteúdo protéico do soro de leite. Em pH abaixo do pI, apresenta alterações em suas propriedades físicas e químicas, como aumento da viscosidade intrínseca, volume molecular e redução acentuada de solubilidade em solução 3 mol L⁻¹ de cloreto de potássio (KCl) (SGARBIERI, 2005).

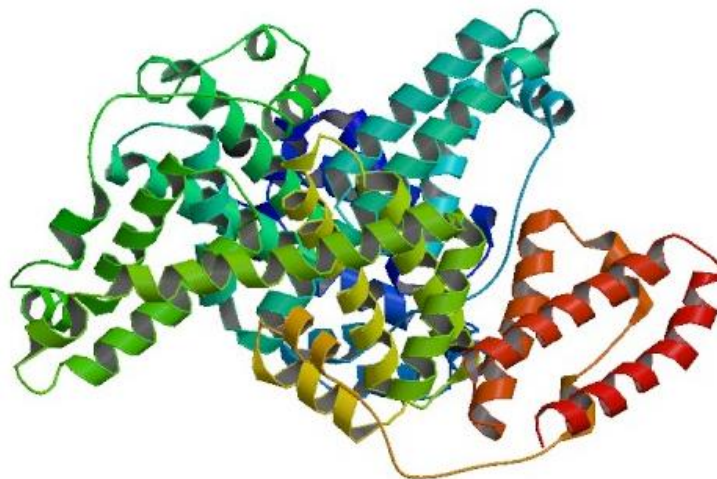


Figura 4. Estrutura da albumina do soro bovino (BSA) (MAJOREK, 2011).

3. REFERÊNCIAS

- AHMEDNA, M.; MARSHALL, W. E.; HUSSEINY, A. A.; RAO, R. M.; GOKTEPE, I. The use of nutshell carbons in drinking water filters for removal of trace metals. **Water Research**, v. 38, n.4, p. 1062-1068, 2004.
- ALMEIDA, R. M. R. G. **Estudo da purificação do ácido clavulânico utilizando processo contínuo de adsorção**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos, 170 p., 2003.
- BALBINOT, N. P.; SCHNEIDER, R. C. S.; RODRIGUEZ, A. A. L.; KAPPEL, F. I. Utilização de resíduos vegetais da produção de óleo de girassol para produção de carvão vegetal. **24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. 2007.
- BANSAL, R.C. e GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**, Boca Raton: Taylor & Francis, 2005.
- BAQUERO, M. C.; GIRALDO, L.; MORENO, J. C.; SUÁREZ-GARCÍA, F.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D. Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, p. 70: 779, 2003.
- BLOOMFIELD, V. The Structure of Bovine Serum albumin at Low pH. **Biochemistry**, v. 5, p. 684-689, 1966.
- BORBA, C. E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. Campinas. Dissertação Mestrado. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 145p, 2006.
- BRAGA, R. M. **Uso de argilominerais e diatomita como adsorvente de fenóis em águas produzidas na indústria de petróleo**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo. Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). 82p., 2008.
- CAMBUIM, K. B. **Carvão de Endocarpo de Coco da Baía Ativado Quimicamente com H₃PO₄ e fisicamente com vapor d'água: Produção, Caracterização e Aplicações**. Tese de Doutorado. Centro de Ciências Exatas e da Natureza. Universidade Federal da Paraíba. 137p, 2009.
- CARDOSO, S. A.; SILVA, I. T.; SILVA, I. M. O. ROCHA, B. R. P. Utilização de resíduos de cacau para produção de energia no Estado do Pará. **4º Encontro de Energia no Meio Rural**. 2002.
- CARNEIRO, C. N. **Caracterização e aplicação de cascas de arroz como bioadsorvente na remoção de íons de cobre e chumbo em meio aquoso**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Roraima, 116p, 2010.
- CASTILLA, M. C. **Eliminación de Contaminantes Orgânicos de las aguas mediante adsorción em materiales de carbón**. CEE Limencop, Capítulo 4, p.53-78, 2004.
- CLAUDINO, A. **Preparação de Carvão Ativado a partir de Turfa e sua Utilização na Remoção de Poluentes**. Florianópolis. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), 90p, 2003.
- CHEPOTE, R. E. Efeito do composto da casca do fruto de cacau no crescimento e produção do cacauero. **Agrotrópica**. Centro de Pesquisas do Cacau, v.15, p.1-8, 2003.
- COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Lewis, 190p., 1999.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de alimentos de Fennema**. 4 ed., ArtMed, 2010.

DIAO, Y.; WALAWNEDER, W. P.; FAN, L. T. Activated carbons prepared from phosphoric acid activation of grain sorghum. **Bioresource Technology**, v. 81, n. 1, p. 45-52, 2002.

DI BERNARDO, L. **Métodos e técnicas de tratamento de água** - 2 V. ABES, 1566 p. 2 ed, 2005.

DONADIO, L. C.; NACHTIGAL, J. C.; SACRAMENTO, C. K. **Frutas exóticas**. Jaboticabal: Funep, p.279, 1998.

EMBRAPA AGROINDUSTRIA TROPICAL. **Geração de Técnicas de Conservação Pós-Colheita para Valorização do Cultivo de Cajá e Ciriguela no Estado do Ceará**. Relatório Técnico Final de Projeto, 2001.

FERREIRA, R. C. **Separação de α -lactoalbumina e β -lactoglobulina de proteínas de soro de leite por adsorção em colunas de leito fixo**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Viçosa, 2001.

FRANKLIN, R. E. The Structure of Graphitic Carbons. **Acta Crystallographica**. v.4, p.253-261, 1951.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport processes and unit operations**, 3rd edition, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, 921p., 1993.

GONÇALVES, G. C.; MENDES, E. S.; PEREIRA, N. C.; SOUSA, J. C. Produção de carvão ativado a partir de bagaço e melaço de cana-de-açúcar. **Acta Scientiarum - Technology**. v.28, n.1, p.21-27, 2006.

GRITTI, F., GOTMAR, G., STANLEY, B. J., GUIOCHON, G. Determination of single component isotherms and affinity energy distribution by chromatography. **Journal of Chromatography**, v. 998, p. 185-203, 2003.

GUIOCHON, G.; SHIRAZI, S. G.; KATTI, A. M. Fundamentals os preparative and nonlinear chromatography, **Academic Press**. First Edition, 1994.

GUO, Y.; ROCKSTRAW, D. A. Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation. **Bioresource Technology**, v.98, p.1513-1521, 2007.

HOMEM, E. **Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado**. Campinas, 2001, 112p. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 112p., 2001.

HU, Zhonghua e SRINIVASAN, M.P. **Mesoporous high-surface-area activated carbon, Microporous and Mesoporous Materials**. p.267-275, 2001.

IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada. **Reporting Physisorption data for gás/solid systems**. v.54, p. 2201-2218, 1982.

JACOBSON, J. M., FRENZ, J., HORVATH, C. Measurement of adsorption isotherms by liquid chromatography. **Journal of Chromatography**, v.316, p.53-68, 1984.

KALDERIS, D.; BETHANIS, S.; PARASKEVA, P.; DIAMADOPOULOS, E. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times. **Bioresource Technology**, v.99, p.6809-6816, 2008.

KAPPEL, F. I.; BALBINOT, N. S.; SCHNEIDER, R. C. S.; RODRIGUEZ, A. L.; MÄHLMANN, C. M.; BERGONZI, R. Avaliação da produção de carvão ativado a partir da torta residual do processo de extração de óleo de girassol. **17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. 2006.

KRISHNAN, K. A.; ANIRUDHAN, T. S. Uptake of heavy metals in batch systems by sulfurized steam activated carbon prepared from sugarcane bagasse pith. **Industrial e Engineering Chemistry Research**, v. 41, n.20, p. 5085-5093, 2002.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. **Journal of American Chemical Society**, v.30, p.2263-2295, 1916.

LARGITTE, L. **Préparation et caractérisation de charbons actifs issus de trios précurseurs lignocellulosiques**: coques de dendê, graines de gayave et écorces d'amande tropicale. Tese de Doutorado. Université Paris, 147p, 2000.

LEVAN, M. D.; CATAR, G., YON, C. M. Adsorption and Ion Exchange. In: **Perry's Chemical Engineers Handbook**. McGraw-Hill, 7ª ed., 1997

LI, W.; YUE, Q.; GAO, B.; MA, Z.; LI, Y.; ZHAO, H. Preparation and utilization of sludge-based activated carbon for the adsorption of dyes from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v.171, p. 320-327, 2011.

LIU, T.H. Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. **Chemical Engineering Journal**, v.158, p.129-142, 2010.

LUA, A. C. e YANG, T. Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachionut shell. **Journal of Colloid and Interface Science**, p.594-601, 2004.

MACEDO, J. S. **Aproveitamento dos resíduos do beneficiamento de fibras de coco na obtenção de um eco-material: carbono ativado mesoporoso**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Sergipe, 2005.

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

MASEL, R. I. **Principles of Adsorption and reaction on solid surfaces**, John Wiley e Sons Inc., p. 112, 1996.

McCABE, W. L; SMITH, J. C. and HARRIOT, P. **Unit operations of chemical engineering**, McGraw-Hill Inc., 5ª ed., 1993.

MITCHELL, J. D.; DALY, D. C. Revisão das espécies neotropicais de *Spondias (Anacardiaceae)*. **Congresso Nacional de Botânica**, Resumos, p.207, 1995.

NABAIS, J. M. V.; LAGINHAS, C. E.; CARROTT, P. J. M.; CARROTT, M. M. L. R. Production of activated carbons from almond Shell. **Fuel Processing Technology**, v.92, p. 234-240, 2011.

PRAHAS, D.; KARTIKA, Y.; INDRASWATI, N.; ISMADAJI, S. Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: pore structure and surface chemistry characterization. **Chemical Engineering Journal**, v. 140, p. 32–42, 2008.

PATRICK, J. W. **Porosity and applications**. New York: John Wiley & Sons, 1995.

PIKE, A. C.; BREW, K.; ACHARYA, K. R. Crystal structures of guinea-pig, goat and bovine alpha-lactalbumin highlight the enhanced conformational flexibility of regions that are significant for its action in lactose synthase. **Structure**, v. 4; p. 691-703, 1996.

PINTO, A.C.Q. Seriguela, fruta exótica com crescente valor no mercado. **Informativo SBF**, v.16, n.3, p 23–24, 1997.

PIRES, A. J. V.; CARVALHO Jr., J. N.; SILVA, F. F.; VELOSO, C. M.; SOUZA, A. L.; OLIVEIRA, T. N.; SANTOS, C. L.; CARVALHO, G. G. P.; BERNARDINO, F. S. Farelo de cacau na alimentação de ovinos. **Revista Ceres**, v.51 , p.33-43, 2004.

RABOCAI, T. **Físico-Química de Superfícies**, OEA, 128p., 1979.

RAMÓN, M. V. L.; STOECKLI, F.; CASTLLA, C. M.; MARÍN, F. C.; On the Characterization of Acid and Basic Surface Sites on Carbons by Various Techniques. **Carbon**, v. 37, p.1215–1221, 1999.

RAMOS, P. H.; GUERREIRO, M. C.; RESENDE, E. C.; GONÇALVES, M. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p.1139-1143, 2009.

ROCHA, W. D. **Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto, Escola de Minas, Departamento de Engenharia de Minas, 2006.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications**, Academic Press, 1999.

RUTHVEN, D. M. **Principle of Adsorption and Adsorption Processes**. John Wiley e Sons, 1984.

SACRAMENTO, C.K.; SOUSA, F.X. **Frutas Nativas**. FUNEP, 52p., 2000.

SAIKIA, M. D. Revisiting adsorption of biomolecules on polymeric resins. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v.315, p. 196–204, 2008.

SCHETTINO Jr., M. A. **Ativação Química do Carvão de Casca de Arroz Utilizando NaOH**. Vitória. Dissertação de Mestrado. Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), 78p, 2004.

SCHETTINO Jr., M. A.; FREITAS, J. C. C.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F. G.; SOARES, A. B.; SILVA, P. R. N. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. **Química Nova**. v. 30, n 7, p. 1663-1668, 2007.

SGARBIERI, V.C. Revisão: Propriedades Estruturais e Físico-Químicas das Proteínas do Leite. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.8, n.1, p. 43-56, 2005.

TONGPOOTHORN, W.; SRIUTTHA, M.; HOMCHAN, P.; CHANTHAI, S.; RUANGVIRIYACHAI, C. Preparation of activated carbon derived from *Jatropha curcas* fruit shell by simple thermo-chemical activation and characterization of their physico-chemical properties. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, p. 335-340, 2011.

TOTH, J. State equations of the solid-gas interface layers. **Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae**, v. 69, p. 311-328, 1971.

VARGAS, A. M. M.; CAZETTA, A. L.; GARCIA, C. A.; MORAES, J. C. G.; NOGAMI, E. M.; LENZI, E.; COSTA, W. F.; ALMEIDA, V. C. Preparation and characterization of activated carbon

from a new raw lignocellulosic material: Flamboyant (*Delonix regia*) pods, **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 178-192, 2011.

WAN NIK, W. B.; RAHMAN, M. M.; YUSOF, A. M.; ANI, F. N.; CHE ADNAN, C. M. Production of Activated Carbon from Palm Oil Shell Waste and Its Adsorption Characteristics. **1^o International Conference on Natural Resources Engineering & Technology**. p.646-654, 2006.

WANG, Z. M.; KANO, H.; KANEKO, K.; LU, G. Q.; DO, D. Structural and surface property changes of macadamia nut-shell char upon activation and high temperature treatment, **Carbon**. v.40, p.1231-1239, 2001.

WEBB, P.A. e ORR, C., **Analytical Methods in Fine Particle Technology**, Micromeritics, 1997.

YANG, J.; QIU, K. Development of high surface area mesoporous activated carbons from herb residues, **Chemical Engineering Journal**, v.167, p.148-154, 2011.

CAPÍTULO 1

SÍNTESE DE CARVÕES ATIVADOS A PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS (CASCA DE CACAU E CAROÇO DE SIRIGUELA)

RESUMO

Objetivou-se com este trabalho a síntese de carvões ativados a partir de dois resíduos da agroindústria (casca de cacau e caroço de siriguela). As matérias-primas foram trituradas, secas por 24 horas, moídas e, por fim, peneiradas. Foram determinados os teores de umidade e cinzas para este material. Os resíduos foram impregnados com cloreto de zinco (1 g de agente : 2 g de precursor) e ácido fosfórico (1 g de agente : 2 g de precursor). A carbonização do material foi realizada sob fluxo de nitrogênio, durante 40 minutos, à 500°C. Os carvões foram lavados, secos e armazenados. Foram realizadas as seguintes análises dos materiais impregnados: análise térmica diferencial e termogravimetria; espectrofotometria do infravermelho com Transformada de Fourier. Além disso, foi verificado o efeito do pH na adsorção das proteínas. Verificou-se que o teor de umidade dos farelos foi igual para ambos, em torno de 10%, mas o teor de cinzas do farelo de caroço de siriguela foi 4 vezes maior do que do farelo de casca de cacau. O rendimento de resíduo foi em torno de 10% e rendimentos após produção dos carvões entre 20% e 30%, sendo o maior valor encontrado para os carvões ativados com cloreto de zinco. A impregnação com ácido fosfórico teve ação mais efetiva na modificação da estrutura dos precursores e essa ação foi favorável para a adsorção da proteína α -La. A impregnação com cloreto de zinco levou a carvões com melhor capacidade adsorptiva da proteína BSA. Em ambos os casos, a utilização de caroço de siriguela, como precursor na produção do carvão, foi favorável. Os carvões produzidos apresentam melhor desempenho de adsorção em pH = 7,0.

ABSTRACT

The aim of this work was the synthesis of activated carbons from two agro-industrial residues (shell of cocoa and seed of siriguela). The raw materials were crushed, dried for 24 hours, ground and finally sieved. Were determined the contents of moisture and ash for this material. The residues were impregnated with zinc chloride (1 g of agent: 2 g of precursor) and phosphoric acid (1 g of agent: 2 g of precursor). The carbonization of the material was performed under nitrogen flow for 40 minutes at 500 °C. The coals were washed, dried and stored. The following techniques were performed with the impregnated materials: thermogravimetry and differential thermal analysis and infrared spectroscopy with Fourier transform. In addition, we observed the effect of pH on the adsorption of proteins. It was found that the moisture content of the powders was the same for both, around 10%, but the ash content of the bran siriguela lump was 4 times greater than that of cocoa shell powder. The residue yield was around 10% and income after production of coals between 20% and 30%, the highest value for the activated carbons with zinc chloride. The impregnation with phosphoric acid was more effective action in modifying the structure of the precursor sand this action was favorable for the adsorption of the protein α -La. The impregnation with zinc chloride was more effective in the adsorption of BSA. In both cases, the use of lump siriguela as a precursor in the production of coal was favorable. The coals produced perform better adsorption at pH = 7.0.

Palavras-chave: Ativação química, *Theobroma cacao L.*, *Spondias purpurea L.*

1. INTRODUÇÃO

Carvões ativados são materiais bem conhecidos por sua complexa estrutura de poros, elevada área superficial específica, boa estabilidade química e por apresentar diversos grupos funcionais na superfície contendo oxigênio (YANG e QIU, 2011). Como consequência, são amplamente utilizados como adsorventes, catalisadores ou em processos de separação (LI, 2011; CARNEIRO, 2010; CAMBUIM, 2009; ROCHA, 2006, AHMEDNA et al.; 2004). Dentre estas aplicações, destaca-se o seu emprego como adsorvente, sendo um dos mais utilizados em escala industrial atualmente, assim como a sílica-gel, a alumina ativada e as peneiras moleculares (BRAGA, 2008).

Em virtude de sua larga distribuição de tamanho e forma de poros, os carvões ativados podem ser classificados como microporosos, mesoporosos ou macroporosos, ou apresentar ainda estrutura mista, micromesoporosa, por exemplo. A presença de microporos é predominante em carvões preparados convencionalmente, implicando na necessidade de tratamentos específicos de produção que favoreçam a formação de poros mais largos, acessíveis a moléculas maiores. Tais moléculas exigem não apenas elevada área superficial, mas também um maior volume de meso e macroporos na estrutura do carvão, visto que o diâmetro dos microporos permite o acesso exclusivo de adsorvatos pequenos, como o caso de moléculas gasosas. Este fato permite concluir que cada tipo de poro exerce uma função essencial para as propriedades de adsorção (MACEDO, 2005).

Os métodos de preparação influenciam nas características texturais dos carvões ativados. A síntese destes materiais consiste, basicamente, da carbonização e ativação (ou oxidação) para desenvolvimento dos vazios internos. A carbonização ou pirólise é usualmente realizada na ausência de ar, em temperaturas compreendidas entre 500 – 800°C (DI BERNARDO, 2005). Existem dois métodos de síntese de carvões ativados, a ativação química e a física. Na ativação física, o precursor é tratado termicamente em atmosfera suavemente reativa, tais como vapor de água ou gás carbônico. A ativação química envolve a impregnação do material precursor com agentes químicos, tais como hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de sódio (NaOH), carbonato de sódio (Na₂CO₃), cloreto de magnésio (MgCl₂), ácido fosfórico (H₃PO₄) e cloreto de zinco (ZnCl₂) (MACEDO, 2005; LI, 2011). Todos são agentes desidratantes e influenciam a pirólise do precursor, inibindo a liberação da matéria orgânica volátil através da aromatização e maior fixação do carbono, retardando a queima do material e aumentando o rendimento do produto final (MACEDO, 2005; HAYASHI, 2000; AHMADPOUR, 1996).

Embora as condições de processamento do carvão ativado possam ter alguma influência na estrutura e propriedades do produto final, estas são determinadas, principalmente, pela natureza do material precursor. Outros fatores que também dependem fortemente do material precursor são a produtividade e facilidade de ativação (CLAUDINO, 2003). Os precursores de carbono utilizados para a produção de carvões ativados são materiais orgânicos ricos em carbono (PRAHAS et al., 2008). Resíduos agrícolas são considerados insumos muito importantes para a preparação de carvões ativados

porque existem fontes renováveis e são materiais de baixo custo (TONGPOOTHORN et al., 2011). Têm se empregado resíduos de atividades agrícolas como precursores na obtenção de carvões ativados com o objetivo de ampliar a compreensão da morfologia porosa dos carvões ativados, que tem uma relação direta com a rota de preparação e a origem do precursor (TONGPOOTHORN et al., 2011; VARGAS, et al., 2011; YANG e QIU, 2011; PRAHAS et al., 2008; MACEDO, 2005).

Sendo assim, objetivou-se com este trabalho produzir carvões ativados a partir de dois resíduos da agroindústria (casca de cacau e caroço de siriguela), utilizando como agentes de ativação química o cloreto de zinco e o ácido fosfórico.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Preparação do material precursor

O experimento foi realizado no Laboratório de Engenharia de Processos do Campus de Itapetinga-BA da UESB, onde as matérias-primas (casca de cacau e caroço de siriguela) foram trituradas em processador doméstico, secas a 110°C, por 24 horas em estufa (Tecnal TE 393/1), moídas em moinho de facas para obtenção de partículas com tamanho entre 0,5 mm – 1,70 mm e, por fim, peneiradas em uma peneira de 40 mesh.

Os teores de umidade e cinzas foram determinados para o material seco e peneirado, de acordo com as normas do Instituto Adolfo Lutz (2004).

O rendimento de resíduo (R_r) foi calculado pela razão percentual da massa de farelo do precursor na granulometria escolhida (m_p) e a massa inicial de matéria-prima fresca (m_i)(Equação 1).

$$R_r(\%) = \left(\frac{m_p}{m_i} \right) \times 100 \quad (1)$$

2.2. Preparação dos carvões ativados

Para a produção e ativação dos carvões, duas metodologias foram empregadas com modificação do agente de ativação.

O rendimento do processo de síntese dos carvões ativados, a partir dos farelos, foi calculado através da Equação 2.

$$R_c(\%) = \left(\frac{m_c}{m_r} \right) \times 100 \quad (2)$$

Em que: R_c é o rendimento de carvão (%), m_c é a massa do carvão obtido (g) e m_r é a massa do farelo do precursor (g).

2.2.1. Ativação química com cloreto de zinco – ZnCl₂

O resíduo foi impregnado com cloreto de zinco (Merck, 98%) (1 g de agente:2 g de precursor), sob agitação manual, por cerca de 30 min e, em seguida, secagem em estufa a 110°C, por 24 horas. A carbonização do material foi realizada em forno mufla (Vulcan 3-550), sob fluxo de nitrogênio, durante 40 minutos à 500°C, com taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹. O carvão obtido foi imerso em uma solução de ácido clorídrico (Qhemis, 37%) por 20 min e lavado com água destilada até que o pH neutro fosse alcançado. Em seguida, o material foi seco em estufa à 80°C, por 8 horas, e armazenado em embalagem hermeticamente fechada.

2.2.2. Ativação química com ácido fosfórico – H₃PO₄

O resíduo foi impregnado com ácido fosfórico (F. Maia, 85%) (1 g de agente:1 g de precursor) e aquecido à 80°C, sob agitação manual, por cerca de 30 min. Em seguida, foi seca em estufa a 110°C, por 24 horas. A carbonização do material foi realizada em forno mufla (Vulcan 3-550), sob fluxo de nitrogênio, durante 40 minutos à 500°C, com taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹. O carvão obtido foi imerso em uma solução de ácido clorídrico, 1: (Qhemis, 37%) por 20 min e lavado com água destilada até que o pH neutro fosse alcançado. Em seguida, o material foi seco em estufa à 80°C, por 8 horas, e armazenados em embalagem hermeticamente fechada.

De acordo com a etapa de processamento, os materiais utilizados foram codificados conforme descrito na Tabela 1.

Tabela 1. Codificação das amostras obtidas durante a síntese dos carvões ativados.

Código	Material
FSI	Farelo de caroço de siriguela (<i>Spondias purpúrea L.</i>) in natura
FTI	Farelo de casca de cacau (<i>Theobroma cacao L.</i>) in natura
FSP	Farelo de caroço de siriguela (<i>Spondias purpúrea L.</i>) impregnado com H ₃ PO ₄
FTP	Farelo de casca de cacau (<i>Theobroma cacao L.</i>) impregnado com H ₃ PO ₄
FSZ	Farelo de caroço de siriguela (<i>Spondias purpúrea L.</i>) impregnado com ZnCl ₂
FTZ	Farelo de casca de cacau (<i>Theobroma cacao L.</i>) impregnado com ZnCl ₂
CSP	Carvão de caroço de siriguela (<i>Spondias purpúrea L.</i>) ativado com H ₃ PO ₄
CTP	Carvão de casca de cacau (<i>Theobroma cacao L.</i>) ativado com H ₃ PO ₄
CSZ	Carvão de caroço de siriguela (<i>Spondias purpúrea L.</i>) ativado com ZnCl ₂
CTZ	Carvão de casca de cacau (<i>Theobroma cacao L.</i>) ativado com ZnCl ₂

2.3. Caracterização dos precursores e dos materiais impregnados

Os materiais foram caracterizados pelas seguintes técnicas: análise térmica diferencial e termogravimetria, para estudar as transformações ocorridas no material, durante a carbonização; e

espectrofotometria do infravermelho com Transformada de Fourier, para obter informações sobre a presença de grupos funcionais.

2.3.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros foram registrados em um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 100. Foi empregada a técnica de transmissão, com pastilhas da amostra diluída em brometo de potássio (0,05% da amostra), na região de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 32 varredura.

2.3.2. Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria (TG/DTA)

Os experimentos de análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG) foram realizados em um equipamento da Shimadzu DTG-60H em cadinho de platina, na faixa de temperatura de 30 a 1000°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C min^{-1} sob fluxo de nitrogênio a 30 mL min^{-1} .

2.4. Efeito do pH no processo adsorptivo

Aproximadamente 5 mg de cada carvão foram adicionados em tubos contendo 5 mL das soluções de cada proteína (Albumina Soro Bovina e α -Lactoalbumina), na concentração de 200 mg L^{-1} (definida após testes preliminares) e o ajuste do pH foi realizado com adição de solução tampão fosfato de sódio (20 mM) para os valores de 3,0; 7,0 e 9,0. Os tubos foram colocados sob agitação constante de 20 rpm (em aparato experimental), por 24 horas, em temperatura ambiente, e em seguida foram centrifugados (Centrífuga MPW-350), sendo o sobrenadante filtrado, utilizando filtro de seringa de PTFE hidrofílico, poro 0,45 μm , diâmetro do filtro 25 mm (Analítica). A quantificação das proteínas foi realizada por leitura direta em espectrofotômetro (Biochrom Libra S70) no comprimento de onda de 280 nm, que corresponde à presença de tirosina (275 nm), triptofano (280 nm) e fenilalanina (260 nm) nas moléculas. O experimento foi realizado em triplicata, com 3 repetições.

A partir dos valores de absorvância das soluções, lidos no espectrofotômetro e da curva de calibração, determinou-se a capacidade adsorptiva de cada um dos carvões, utilizando a Equação 3.

$$q = \frac{VC_{in} - VC}{m_{ads}} \quad (3)$$

Em que: q é a capacidade adsorptiva, após atingir o equilíbrio (mg g^{-1}), V é o volume de solução (mL), C_{in} concentração inicial da solução (mg L^{-1}), C é a concentração da solução (mg L^{-1}) no equilíbrio e m_{ads} é a massa do adsorvente (g).

A eficiência do processo adsorptivo foi obtida a partir dos valores de concentração inicial e final da solução, conforme a Equação 4.

$$efic = \left(\frac{VC_{in} - VC}{VC_{in}} \right) \times 100 \quad (4)$$

Em que: *efic* é a eficiência da adsorção (%), V é o volume de solução (mL), C_{in} concentração inicial da solução (mg L^{-1}) e C é a concentração da solução no equilíbrio (mg L^{-1}).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de caracterização físico-química e rendimento dos farelos obtidos estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Teores de umidade e cinzas e rendimento dos farelos obtidos.

Amostra	Umidade (%)	Cinzas (%)	Rendimento de resíduo (%)
FSI	9,15 ± 0,78	8,72 ± 0,20	9,76 %
FTI	9,45 ± 0,92	2,05 ± 0,25	9,38 %

O rendimento do resíduo está em torno de 10% para ambos os materiais, considerando a perda da umidade na secagem e todas as etapas do processamento até a obtenção do farelo. O teor de umidade desses farelos também foi igual para ambos, em torno de 10%. Entretanto, o teor de cinzas é diferente. Pode-se observar um alto teor de cinzas para o farelo de caroço de siriguela, o que poderia influenciar negativamente no rendimento de produção de carvão.

Na Tabela 3, são apresentados os resultados de rendimento para os diferentes carvões produzidos a partir dos farelos de caroço de siriguela e de casca de cacau.

Tabela 3. Rendimento de produção dos carvões ativados.

Carvão	Rendimento (%)
CTP	22,98
CTZ	25,41
CSP	20,56
CSZ	29,43

Os valores de rendimento encontrados no presente trabalho estão de acordo com os encontrados para carvões produzidos de outros precursores, tais como: 14 e 22% para a vagem de flamboyant (VARGAS et al., 2011), 13 a 24% para o edocarpo de café (NABAIS et al., 2008) e 14.9 a 22.7% para madeira e cascas de pistache (WU et al., 2005).

Não foi possível observar o efeito negativo do alto teor de cinzas do farelo de caroço de siriguela na produção do carvão, mas observou-se o efeito do agente de ativação em relação ao rendimento do processo de síntese. Um maior rendimento foi alcançado para as amostras impregnadas com cloreto de zinco (CTZ e CSZ). Nas amostras impregnadas com ácido fosfórico, a CSP apresentou um menor rendimento que a CTP; no caso das amostras impregnadas com cloreto de zinco, o rendimento de CSZ foi maior que a CTZ. Observou-se que os rendimentos foram acima de 20% para todos os carvões. Dentre elas, as amostras impregnadas com cloreto de zinco obtiveram maiores valores, mostrando que a utilização deste agente de ativação favorece a produção de carvão ativado.

3.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros FTIR do farelo do caroço de siriguela e do farelo de casca de cacau são mostrados nas Figuras 1 e 2, respectivamente. Na Tabela 4 são descritas cada banda identificada nos espectros.

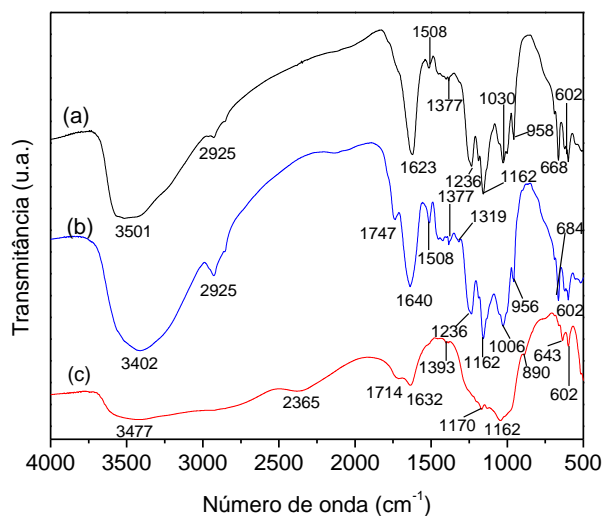


Figura 1. Espectros de FTIR das amostras: (a) FSI, (b) FSZ e (c) FSP

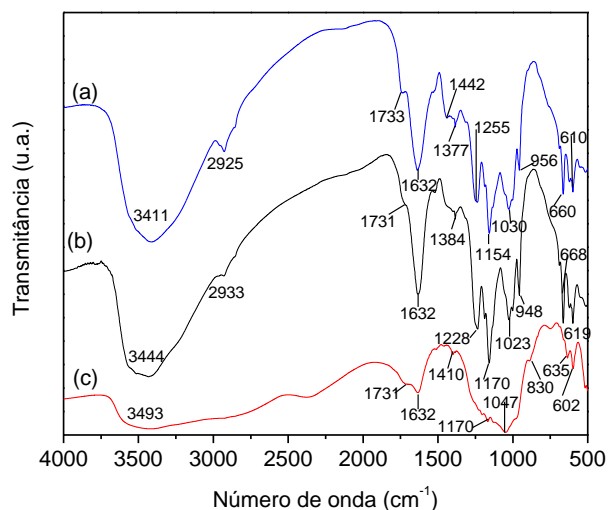


Figura 2. Espectros de FTIR das amostras: (a) FTI, (b) FTZ e (c) FTP

A banda intensa que aparece em 3400 cm^{-1} , nas figuras 1 e 2, presente em todas as amostras, é atribuída às vibrações de estiramento, características do grupo funcional hidroxila (-OH), pertencente à estrutura da celulose, que se constitui no principal componente dos materiais lignocelulósicos (SHARMA, 2000; ROCHA, 2005).

A banda característica do grupo metil, ocasionada pelos estiramentos $\nu(\text{C-H})$, em (2), adicionada ao estiramento em $\nu(\text{C=C})$, em (4), atribuída aos compostos olefinicos, sugerem uma alifaticidade na estrutura do farelo de caroço de siriguela in natura.

Tabela 4. Atribuições às bandas apresentadas nos espectros de FTIR.

Número da banda	Material						Atribuição
	FSI	FSZ	FSP	FTI	FTZ	FTP	
1	3402	3501	3477	3411	3444	3,493	Vibrações de estiramento características do grupo funcional hidroxila (-OH) e das ligações N-H em aminas primárias.
2	2925	2925	2363	2925	2933	-	Banda características do grupo metil $\nu(\text{C-H})$.
3	1747	-	1714	1733	1731	1731	Banda característica de ligação C-O em aldeídos, ácidos carboxílicos e derivados, ésteres e lactonas.
4	1640	1623	1632	1632	2632	1632	Banda atribuída às ligações C-C em compostos acíclicos e conjugados.
5	1508	1508	-	-	-	-	Atribuída ao estiramento $\nu(\text{C=C})$ de grupos aromáticos isolados da lignina.
6	1377	1377	1393	1442-1377	1384	1410	Decorrente da deformação angular de O-H ou Estiramento (C-H) para -CH ₃ - e -CH ₂ =
7	1319	-	-	-	-	-	Deformação angular C-H em anéis aromáticos.
8	1236	1236	-	1255	1228	-	Atribui-se a ligações C-O em fenóis, éteres aromáticos, ácidos carboxílicos e às ligações C-N em aminas alifáticas.
9	1162	1162	1170-1162	1154	1170	1170	Vibrações $\nu(\text{C-O})$ de alcoois terciários.
10	1006	1030	-	1030	1023	1047	Vibrações $\nu(\text{C-O})$ de alcoois primários e secundários.
11	956	958	890	956	948	830	Deformações angulares fora do plano, $\gamma(\text{C-H})$, de alcenos e compostos derivados do benzeno.
12	684	668	643	660	668	635	Deformações angulares fora do plano, $\gamma(\text{C-H})$, de alcenos e compostos derivados do benzeno.
13	602	602	602	610	619	602	Vibração angular $\gamma(\text{OH})$ da molécula de água.

Observou-se que o material in natura apresenta diversos grupos oxigenados, tais como ésteres, éteres, alcoois, aldeídos, cetonas, fenois e ácidos carboxílicos. Resultados semelhantes foram encontrado para casca de côco (MACEDO, 2005), casca de cajueiro (HU et al., 2001) e *rockrose* (tipo de madeira) (HU e SRINIVASAN, 2001), que também são materiais lignocelulósicos.

Analisando o espectro da amostra FSZ, pode-se observar que não existem muitas diferenças em relação ao espectro do material in natura (FSI), com exceção das bandas associadas à ligação de carbonila (C=O) e à deformação angular C-H em anéis aromáticos, encontradas em (3) e (7) na amostra FSI.

Para a amostra FSP, percebem-se mudanças nas formas da maioria das bandas em relação ao espectro do material in natura, tais como: em (1) e (2). Algumas bandas originalmente presentes em FSI também desapareceram em FSP, são elas: (5), (7), (8) e (10) (Tabela 4). Sendo assim, percebe-se que a impregnação com ácido fosfórico altera as vibrações dos grupos presentes na superfície do precursor. Essas modificações podem influenciar nas características do carvão produzido e, conseqüentemente na sua capacidade adsortiva, uma vez que a adsorção ocorre em função da interação entre o adsorvato e o carvão.

O farelo de casca de cacau in natura (FTI) apresenta as mesmas bandas que aparecem em FSI, com exceção de (5) e (7), que estão relacionadas com deformações e estiramentos de grupos aromáticos. Dessa forma, pode-se supor que a estrutura da casca de cacau in natura seja predominantemente alifática.

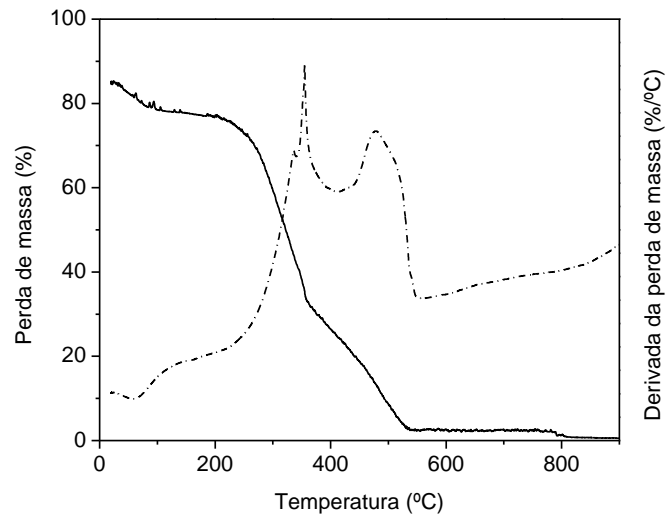
A impregnação com cloreto de zinco em FTZ, não causou alterações nas bandas da amostra em relação a FTI, ou seja, os mesmos grupos funcionais estão presentes em ambas as amostras. Entretanto, a impregnação com ácido fosfórico em FTP alterou tanto a forma quanto o aparecimento de algumas bandas, assim como ocorreu nas amostras de farelo de caroço de siriguela.

Pode-se observar também que a banda (8) desaparece nas amostras que foram impregnadas com ácido fosfórico (FSP e FTP). Portanto, este agente de ativação teve ação mais efetiva na modificação da estrutura dos precursores.

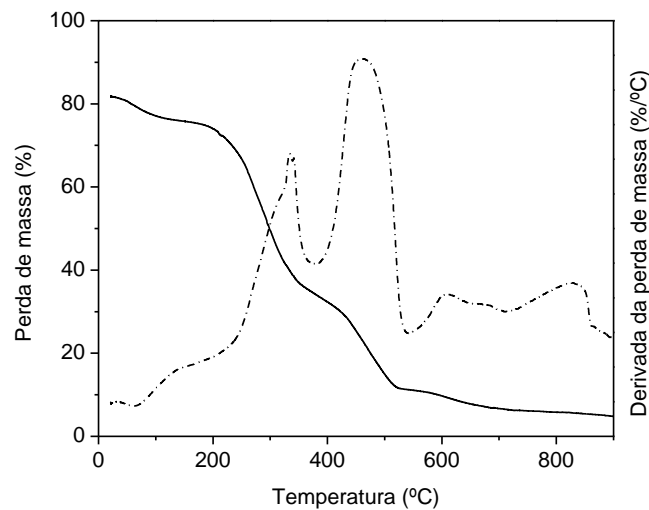
3.2. Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria (DTA/TG)

Os estudos de análise térmica permitiram acompanhar as mudanças ocorridas durante o processo da carbonização dos precursores impregnados com cloreto de zinco e ácido fosfórico, em comparação ao perfil de degradação térmica do farelo in natura (Figuras 3, 4 e 5).

No perfil de decomposição térmica dos precursores in natura (Figura 3), observou-se um pico endotérmico bastante discreto em temperaturas inferiores a 100°C, atribuído à dessorção de água fisissorvida (TONGPOOTHORN, 2011; YANG e QIU, 2011; VARGAS, 2011; CAMBUIM, 2009; KALDERIS, 2008; MACEDO, 2005).



(a)

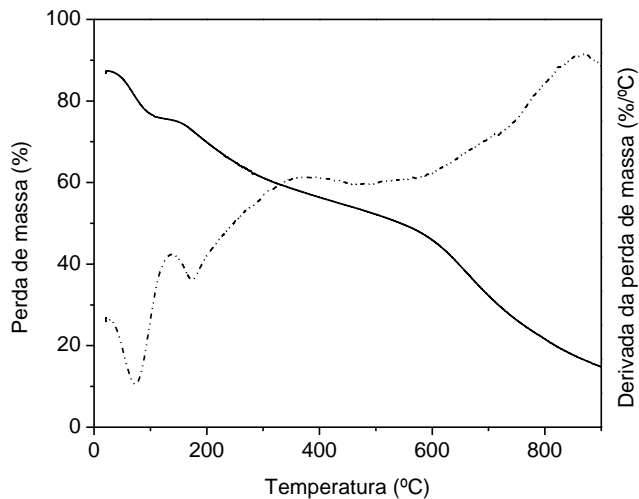


(b)

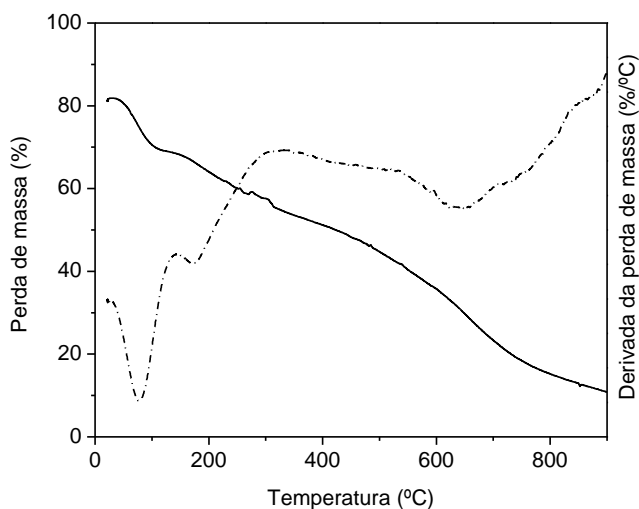
Figura 3. Curvas de TGA (—) e DTG (...): (a) FSI e (b) FTI

Para a amostra FSI, atribui-se ao pico presente em 300-400°C à degradação da celulose e da hemicelulose e ao pico que ocorre em 420-530°C, à degradação da lignina (TONGPOOTHORN, 2011; YANG e QIU, 2011; VARGAS, 2011; CAMBUI, 2009; KALDERIS, 2008; MACEDO, 2005). Em relação à amostra FTI, estes picos surgem em 240-380°C e 400-520°C, com flutuações ocorrendo entre 600-800°C, que podem ser atribuídas a uma prolongação da degradação da lignina, uma vez que este composto tem alta estabilidade térmica. A perda total de massa para ambas as amostras ultrapassa 90% em temperaturas superiores a 500°C. Isso implica em valores restantes de

cinzas inferiores a 10%, que estão de acordo com os teores de cinzas dos farelos apresentados na Tabela 2.



(a)



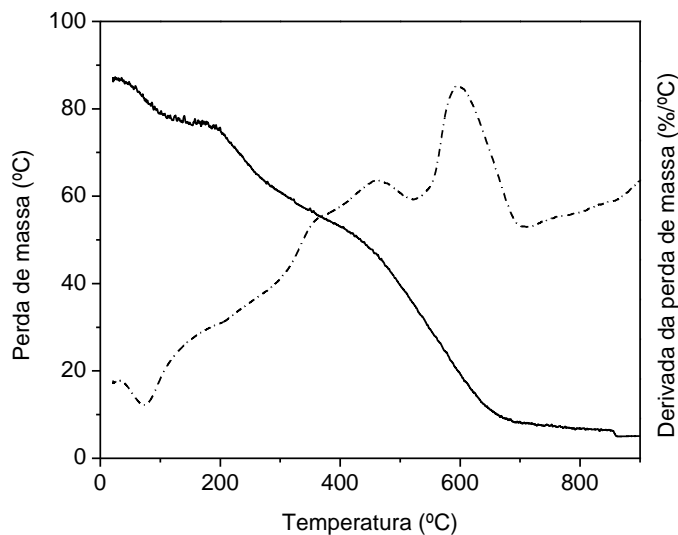
(b)

Figura 4. Curvas de TGA (—) e DTG (...): (a) FSP e (b) FTP

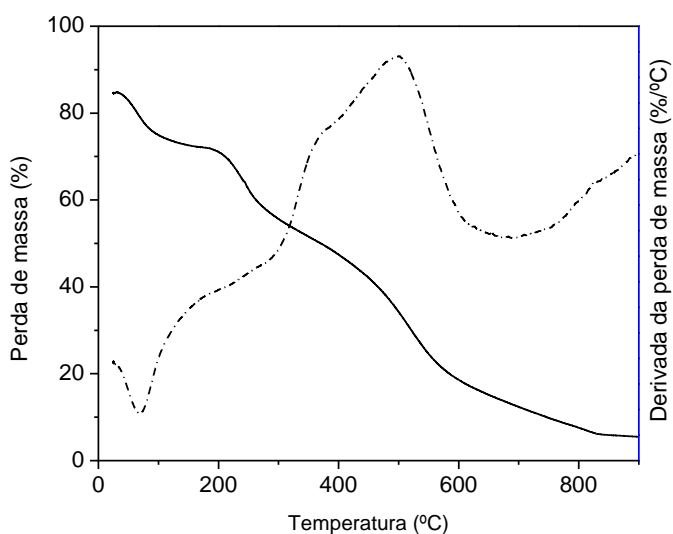
Nas amostras de casca de cacau impregnadas (Figuras 4 e 5), o primeiro pico (endotérmico) foi maior do que nos precursores, provavelmente devido à quantidade de água que é adicionada durante a impregnação, que não foi totalmente evaporada na etapa de secagem em estufa. Observou-se que a perda de massa nessas amostras é mais gradual, sendo que em 500°C está em torno de 50%.

As amostras impregnadas com ácido fosfórico apresentaram outro pico endotérmico em 180-210°C, associado à perda do ácido fosfórico que tem ponto de ebulição em torno de 158°C. Os picos

de degradação dos constituintes lignocelulósicos se apresentaram disformes, sendo “arrastados” por uma longa faixa de temperatura.



(a)



(b)

Figura 5. Curvas de TGA (—) e DTG (...): (a) FSZ e (b) FTZ

Em relação aos perfis de decomposição térmica das amostras impregnadas com cloreto de zinco, verificou-se a presença de picos entre 400-700°C, correspondentes aos materiais lignocelulósicos e ao agente de ativação. Segundo Macedo (2005), a volatilização do cloreto de zinco fundido ocorre entre 380-630°C.

Ainda de acordo com Macedo (2005), as alterações no perfil de decomposição térmica do material impregnado são explicadas pela ação desidratante dos agentes de ativação utilizados, que promove a liberação de uma molécula de água em detrimento da liberação de compostos orgânicos oxigenados ou hidrocarbonetos, promovendo a formação de compostos aromáticos menos suscetíveis à volatilização.

Portanto, a impregnação atua no precursor, fixando o carbono, aumentando o seu conteúdo percentual no produto final. Sendo assim, a temperatura escolhida para realizar o processo de carbonização das amostras para produção dos carvões ativados, de 500°C, está de acordo com o perfil de transformação térmica do material.

3.3. Ensaios adsortivos

Os resultados médios obtidos para as repetições dos testes adsortivos das proteínas Albumina Soro Bovina e α -Lactoalbumina nas amostras de carvão ativado, realizados à temperatura ambiente, após 24 h, e em soluções com diferentes valores de pH são apresentados nas Tabelas 5 e 6. Foram determinadas também, a partir das equações 3 e 4, as capacidades adsortivas (q) e eficiência (efic) da adsorção para ambas as proteínas, sendo os valores médios representados nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5. Concentração na solução (C), capacidade adsortiva (q) e eficiência de adsorção (efic) da proteína α -Lactoalbumina, após 24 h de teste a temperatura ambiente com variação do pH .

Amostra	pH	C (mg L ⁻¹)	q (mg g ⁻¹)	efic (%)
CTP	3	130,714	68,273	34,64
CTZ	3	111,429	89,227	44,28
CSZ	3	116,071	83,104	41,96
CSP	3	67,857	130,421	66,07
CTP	7	16,667	179,910	91,67
CTZ	7	59,333	141,687	70,33
CSZ	7	25,167	173,051	87,42
CSP	7	6,667	193,536	96,67
CTP	9	62,917	135,192	68,54
CTZ	9	107,969	87,577	46,02
CSZ	9	104,063	96,014	47,97
CSP	9	79,688	120,313	60,16

Para a α -La, observa-se que em pH = 7,0 foram obtidos os maiores valores de capacidade adsortiva e eficiência para todos os carvões, com exceção do carvão CTP, sugerindo ser este o pH ideal para a realização dos testes posteriores. Os carvões impregnados com ácido fosfórico levaram a melhores resultados de adsorção da α -Lactoalbumina neste valor de pH, especialmente o carvão CSP.

Para a BSA, também em pH = 7,0 foram obtidos os melhores resultados. Entretanto, neste caso, a impregnação com cloreto de zinco foi mais efetiva e o carvão CSZ apresentou maior eficiência de adsorção.

Tabela 6. Concentração na solução (C), capacidade adsortiva (q) e eficiência de adsorção (efic) da proteína BSA, após 24 h de teste a temperatura ambiente com variação do pH.

Amostra	pH	C (mg L ⁻¹)	q (mg g ⁻¹)	efic (%)
CTP	3	117,780	78,320	41,11
CTZ	3	149,440	47,910	25,28
CSZ	3	126,670	74,680	36,67
CSP	3	95,000	100,930	52,50
CTP	7	157,500	41,019	21,25
CTZ	7	53,056	147,838	86,86
CSZ	7	30,833	188,299	92,29
CSP	7	76,111	130,313	81,67
CTP	9	120,000	80,000	40,00
CTZ	9	87,000	112,950	56,50
CSZ	9	52,500	146,042	73,75
CSP	9	118,500	78,650	40,75

Os valores encontrados para a adsorção da BSA foram superiores a algumas resinas comerciais utilizadas em estudos com metodologias semelhantes. Andrade et al. (2011), determinando a isoterma de adsorção da BSA na resina aniônica Q Sapharose Fast Flow em pH= 7,4 e na temperatura de 40°C, verificou, a partir do modelo de Langmuir, um valor de capacidade adsortiva máxima de 33,50 mg g⁻¹. Enquanto que Silva et al (2011), estudando a isoterma de adsorção para a BSA na resina catiônica Strealine SP-XL no pH= 3,0 e na temperatura de 20 °C, obteve capacidade adsortiva máxima pelo modelo de Langmuir 22,78 mg g⁻¹.

4. CONCLUSÕES

Acerca deste estudo, pode-se concluir que os resíduos agroindustriais utilizados levaram a rendimento de farelo em torno de 10%. O rendimento do processo de síntese em relação à massa inicial de farelo utilizada ficou em torno de 20% a 30%, sendo o maior valor encontrado para os carvões ativados com cloreto de zinco. Entretanto, a impregnação com ácido fosfórico teve ação mais efetiva na modificação das bandas dos espectros de FTIR e essas modificações favoreceram a adsorção da proteína α -La. Esses carvões apresentam melhor desempenho de adsorção em pH = 7,0. As amostras impregnadas com cloreto de zinco foram mais efetivas na adsorção da BSA, sobretudo no pH = 7,0 . Pode-se concluir que, independente do método de ativação, a casca de cacau e o caroço de

siriguela são precursores promissores de carvão ativado para uso em processos de adsorção de proteínas do soro do leite, nas condições do estudo.

5. REFERÊNCIAS

AHMADPOUR, A. e DO, D. D. The preparation of active carbons from Coal by chemical and physical activation, **Carbon**, v.34, p.471-9, 1996.

AHMEDNA, M.; MARSHALL, W. E.; HUSSEINY, A. A.; RAO, R. M.; GOKTEPE, I. The use of nutshell carbons in drinking water filters for removal of trace metals. **Water Research**, v. 38, n.4, p. 1062-1068, 2004.

ANDRADE, D. M.; PEREIRA, R. G.; FONTAN, R. C. I. Determinação de isoterma de adsorção da proteína BSA em resina aniônica. **Educação ambiental: Responsabilidade para a conservação da sociobiodiversidade**, Editora Universitária da UFPB, v. 1, p133-138, 2011.

BRAGA, R. M. **Uso de argilominerais e diatomita como adsorvente de fenóis em águas produzidas na indústria de petróleo**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). 82p., 2008.

CARNEIRO, C. N. **Caracterização e aplicação de cascas de arroz como bioadsorvente na remoção de íons de cobre e chumbo em meio aquoso**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Roraima, 116p, 2010.

CAMBUIM, K. B.; **Carvão de Endocarpo de Coco da Baía Ativado Quimicamente com H₃PO₄ e fisicamente com vapor d'água: Produção, Caracterização e Aplicações**. Tese de Doutorado. Centro de Ciências Exatas e da Natureza. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, PB, 137p, 2009.

CLAUDINO, A. **Preparação de Carvão Ativado a partir de Turfa e sua Utilização na Remoção de Poluentes**. Florianópolis. Dissertação (Mestre em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), 90p, 2003.

DI BERNARDO, L. **Métodos e técnicas de tratamento de água - 2 V**. ABES, 1566 p. 2 ed, 2005.

HAYASHI, J.; KAZEYAMA, A.; MUROYAMA, K.; WATKINSON, A.P., Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation. **Carbon**, v.38, p.1873-8, 2000.

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

HU, Z.; SRINIVASAN, M.P.; NI, Y. Novel activation process for preparing Highly microporous and mesoporous activated carbon. **Carbon**, v.39, p.877-886, 2001.

KALDERIS, D.; BETHANIS, S.; PARASKEVA, P.; DIAMADOPOULOS, E. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times. **Bioresource Technology**, v.99, p.6809-6816, 2008.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4ª edição. São Paulo, 2004.

LI, W.; YUE, Q.; GAO, B.; MA, Z.; LI, Y.; ZHAO, H. Preparation and utilization of sludge-based activated carbon for the adsorption of dyes from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v.171, p. 320-327, 2011.

MACEDO, J. S. **Aproveitamento dos resíduos do beneficiamento de fibras de coco na obtenção de um eco-material: carbono ativado mesoporoso.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão, 2005.

NABAIS, J. M. V.; LAGINHAS, C. E.; CARROTT, P. J. M.; CARROTT, M. M. L. R. Production of activated carbons from almond Shell. **Fuel Processing Technology**, v.92, p. 234-240, 2011.

PRAHAS, D.; KARTIKA, Y.; INDRASWATI, N.; ISMADAJI, S. Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: pore structure and surface chemistry characterization. **Chemical Engineering Journal**, v. 140, p. 32–42, 2008.

ROCHA, W. D. **Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto, Escola de Minas, Departamento de Engenharia de Minas, Ouro Preto, 2006.

SHARMA, A et al, Comparison of structural parameters of PF carbon from XDR and HRTEM techniques, **Carbon**, v.38, p.1977-84, 2000.

SILVA, N. M.; ARAÚJO, R. V.; BICALHO, S. F. Determinação de relações de equilíbrio de adsorção da proteína BSA em resina catiônica. **Educação ambiental: Responsabilidade para a conservação da sociobiodiversidade**, Editora Universitária da UFPB, v. 2, p850-856, 2011.

TONGPOOTHORN, W.; SRIUTTHA, M.; HOMCHAN, P.; CHANTHAI, S.; RUANGVIRIYACHAI, C. Preparation of activated carbon derived from *Jatropha curcas* fruit shell by simple thermo-chemical activation and characterization of their physico-chemical properties. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, p. 335-340, 2011.

VARGAS, A. M. M.; CAZETTA, A. L.; GARCIA, C. A.; MORAES, J. C. G.; NOGAMI, E. M.; LENZI, E.; COSTA, W. F.; ALMEIDA, V. C. Preparation and characterization of activated carbon from a new raw lignocellulosic material: Flamboyant (*Delonix regia*) pods, **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 178-184, 2011.

YANG, J.; QIU, K. Development of high surface area mesoporous activated carbons from herb residues, **Chemical Engineering Journal**, v.167, p.148-154, 2011.

WU, F.C., TSENG, R.L., JUANG, R.S. Comparisons of porous and adsorption properties of carbons activated by steam and KOH. **Journal of Colloid and Interface Science**. v.283, p.49-56, 2005.

CAPÍTULO 2

ADSORÇÃO DE α -LACTOALBUMINA E ALBUMINA DO SORO BOVINO (BSA) EM CARVÕES ATIVADOS PRODUZIDOS A PARTIR DE CAROÇO DE SIRIGUELA

RESUMO

Considerando o crescente interesse no desenvolvimento de técnicas de fracionamento, de modificação e de preservação das proteínas do soro, objetivou-se com este trabalho o estudo do processo adsorptivo das proteínas do soro do leite (α -Lactoalbumina e Albumina do Soro Bovino) em carvões ativados produzidos a partir de caroço de siriguela (*Spondias purpurea L.*), verificando os efeitos da massa de carvão, do tempo e da temperatura sob o mesmo. A variação da capacidade adsorptiva com o tempo foi analisada graficamente e aos dados experimentais foram utilizados os modelos de pseudo primeira ordem e de pseudo segunda ordem. Para as isotermas de adsorção, foram ajustados os modelos de Langmuir, Freundlich, Toth e Jovanovic aos resultados. No estudo de massa, verificou-se que um pequeno valor de massa de carvão seria necessário para conduzir o processo de adsorção das proteínas α -La e BSA. No estudo da cinética de adsorção, verificou-se graficamente que, para a α -La, o tempo a partir do qual a capacidade adsorptiva se mantém constante foi de 16 h e, para a BSA, foi de 3 h. O modelo de pseudo segunda ordem se ajustou mais satisfatoriamente aos dados experimentais. Em relação às isotermas, o modelo de Toth se mostrou mais eficiente para representar os dados experimentais da adsorção da proteína α -La e o modelo de Langmuir foi considerado o mais satisfatório para a BSA.

ABSTRACT

Given the growing interest in developing techniques of fractionation, modification and preservation of whey proteins, the objective with this work the study of the adsorptive process of whey proteins (α -lactalbumin and bovine serum albumin) in activated carbons produced from lump siriguela (*Spondias purpurea L.*), checking the effects of the mass of coal, time and temperature under the same. The variation of adsorption capacity with time was analyzed graphically and models of pseudo-first order and pseudo second-order were used to fit the experimental data. For the adsorption isotherms were adjusted models of Langmuir, Freundlich, Toth and Jovanovic. In the study of mass it was found that a small amount of mass of coal would be needed for the adsorption of proteins α -La and BSA. In the study of adsorption kinetics, it was found graphically that α -La to the time at which the adsorptive capacity remains constant was 16h for BSA was 3 h. The model of pseudo-second-order fitted to the experimental data more satisfactorily. In relation to the isotherms, the Toth model was more efficient to represent the experimental data of the protein α -La and the Langmuir model was considered the most suitable for the BSA.

Palavras-chave: soro de leite, *Spondias purpurea L.*, cinética adsorptiva, isotermas de adsorção, modelos matemáticos.

1. INTRODUÇÃO

A EMBRAPA (2009) apontou o Brasil como um dos maiores produtores de leite do mundo, ocupando o quinto lugar no ranking, com aproximadamente 29.112.000 litros de leite produzidos por ano, e esse número tende a crescer em sintonia com o desenvolvimento econômico do país e, principalmente, com o aumento populacional. No entanto, essa produção deve ser avaliada, também, como geradora potencial de resíduos que influenciam adversamente o meio ambiente. Na fabricação

da maior parte dos produtos derivados do leite, obtêm-se resíduos impactantes aos recursos naturais, como é o caso do soro de leite. Em média, a fabricação de 1 kg de queijo necessita de 10 L de leite e gera 9 L de soro, considerando que a produção de queijos no Brasil está em torno de 450 mil toneladas por ano, tem-se o equivalente a 4.050 mil toneladas de soro de leite sendo produzidos no país (COSTA, 1995; SANTOS e FERREIRA, 2001; RICHARDS, 2002).

O soro de leite pode ser definido como a fase aquosa remanescente da retirada da caseína do leite. Os soros diferem acentuadamente na sua composição, de acordo com a sua origem. As proteínas do soro representam aproximadamente 20% das proteínas totais do leite. As principais são α -Lactoalbumina (α -La) e β -Lactoglobulina (β -Lg), que representam aproximadamente 80% das proteínas do soro. Também são encontradas no soro as imunoglobulinas, a BSA e proteose-peptonas em quantidades bem inferiores às principais proteínas (SGARBIERI, 2005).

Do ponto de vista tecnológico, as proteínas do soro de leite vêm despertando interesse cada vez maior como matéria-prima em produtos alimentares, devido à versatilidade das suas propriedades funcionais como capacidade emulsificante e espumante, capacidade de hidratação e retenção de água, solubilidade, geleificação, aumento de viscosidade e absorção de óleo (COULTATE, 2004). O desenvolvimento de técnicas de fracionamento, de modificação e de preservação das proteínas do soro pode contribuir para a recuperação desse valioso nutriente, assim como melhorar a expressão de suas propriedades funcionais (CAPITANI et al., 2005).

O isolamento eficiente e purificação dessas proteínas são essenciais para o sucesso comercial já que a recuperação, muitas vezes, representa uma grande parcela do custo do produto (SAIKIA, 2008).

A adsorção é frequentemente utilizada em processos de separação de biomoléculas, através de diversas interações entre o adsorvente e o adsorvato, tais como iônica, por afinidade e hidrofóbicas. Carvões ativados e adsorventes sintéticos têm sido usados para remover biomoléculas na fase líquida (SAIKIA, 2006 e RAMOS et al., 2004). Porém, ainda existem poucos dados relativos ao isolamento das proteínas do soro do leite, utilizando a adsorção em carvão ativado.

Um elemento-chave para modelagem dos processos adsorptivos é o conhecimento dos dados que descrevem o equilíbrio de adsorção dos componentes no sistema, constituído do composto de interesse (proteínas, por exemplo) e dos componentes da fase estacionária. Os estudos cinéticos são importantes na determinação do tempo necessário para alcançar o equilíbrio, no desenvolvimento de modelos com base na velocidade de adsorção, na viabilidade da utilização do material como adsorvente (BRUNO, 2008). Além disso, no estudo do equilíbrio, as isotermas de adsorção representam o equilíbrio sólido-líquido de um soluto adsorvido em uma dada massa de fase estacionária em contato com uma solução contendo o soluto (GUIOCHON et al, 1994).

Embora o modelo de isoterma mais empregado para representar o equilíbrio sólido-líquido seja o de Langmuir (GUIOCHON et al, 1994), outros modelos podem ser eficazes e, às vezes, até

melhores para descrever esses dados. Além do modelo de Langmuir, outros modelos também utilizados são o de Toth, de Jovanovic e o de Freundlich, dentre outros (FERREIRA, 2001).

Dessa forma, objetivou-se com este trabalho o estudo do processo adsorptivo das proteínas do soro do leite (α -Lactoalbumina e Albumina do Soro Bovino) em carvões ativados produzidos a partir de caroço de siriguela (*Spondias purpúrea L.*), verificando os efeitos da massa de carvão, do tempo e da temperatura sob o mesmo.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Adsorvente e Adsorvatos

Os carvões ativados, produzidos a partir de caroço de siriguela, foram obtidos no Laboratório de Engenharia de Processos (LEP) da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (UESB), Campus de Itapetinga. As proteínas utilizadas como adsorvatos foram a Albumina do Soro Bovino (BSA) e a α -lactoalbumina (α -LA), obtidas comercialmente.

2.2. Testes Adsorptivos

2.2.1. Estudo de massa

Para avaliar o efeito da massa de adsorvente na eficiência de adsorção, diferentes massas de carvão (5 mg; 10 mg; 15 mg; 25 mg; 40 mg) foram adicionadas em tubos contendo 5 mL da solução de cada proteína com concentração inicial de 500 ppm (definida após testes preliminares) em pH neutro. Os tubos foram mantidos sob agitação constante (20 rpm), em um aparato experimental, em temperatura ambiente, por um período de 24 horas, e em seguida a solução foi centrifugada (Centrífuga MPW-350). O sobrenadante foi filtrado, utilizando filtro de seringa de PTFE hidrofílico, poro 0,45 μ m, diâmetro do filtro 25 mm (Analítica) e, em seguida, foi feita a quantificação da proteína remanescente por leitura direta em espectrofotômetro (Biochrom Libra S70) no comprimento de onda de 280 nm, que corresponde à presença de tirosina (275 nm), triptofano (280 nm) e fenilalanina (260 nm) nas moléculas das mesmas.

A partir dos valores de absorvância das soluções, lidos no espectrofotômetro e da curva de calibração, determinou-se a capacidade adsorptiva de cada um dos carvões, utilizando a Equação 1.

$$q = \frac{VC_{in} - VC}{m_{ads}} \quad (1)$$

Em que: q é a capacidade adsorptiva no equilíbrio (mg g^{-1}), V é o volume de solução (mL), C_{in} concentração inicial da solução (mg L^{-1}), C é a concentração final da solução (mg L^{-1}) e m_{ads} é a massa do adsorvente (g).

A eficiência do processo adsorptivo foi obtida a partir dos valores de concentração inicial e final da solução, conforme a Equação 2.

$$efic = \left(\frac{VC_{in} - VC}{VC_{in}} \right) \times 100 \quad (2)$$

Em que: *efic* é a eficiência da adsorção (%), *V* é o volume de solução (mL), *C_{in}* concentração inicial da solução (mg L⁻¹) e *C* é a concentração de saída da solução (mg L⁻¹).

2.2.2. Cinética de adsorção

Para determinar o tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção, a massa de carvão, escolhida no estudo de massa, foi adicionada em tubos contendo 5 mL da solução de cada proteína com concentração inicial de 500 ppm (a mesma do estudo de massa), em pH neutro. Os tubos foram mantidos sob agitação constante (20 rpm), em um aparato experimental, em temperatura ambiente. A cada tempo pré-determinado, os tubos eram retirados e a leitura da absorbância das soluções era realizada. O equilíbrio do processo foi atingido quando os valores da concentração da solução se mantiverem constantes com o tempo. A quantificação das proteínas foi realizada por leitura direta em espectrofotômetro (Biochrom Libra S70) no comprimento de onda de 280 nm. Os gráficos com os resultados obtidos foram plotados no software SigmaPlot 11.0.

As cinéticas de adsorção são usualmente descritas pelos modelos de pseudo primeira-ordem (LAGERREN, 1898) e de pseudo segunda-ordem (HO et al., 1996) para a maioria dos sistemas adsorvente-adsorbato (Tabela 1). Dessa forma, aos dados experimentais foram ajustados os modelos não-lineares propostos.

Tabela 1. Modelos não-lineares de cinética de adsorção.

Pseudo primeira-ordem	$q_t = q_e [1 - e^{-k_1 t}]$	(3)
Pseudo segunda-ordem	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$	(4)

Em que: *q_e* e *q_t* são as quantidades adsorvidas (mg g⁻¹) no equilíbrio e no tempo *t* (min), respectivamente; *k₁* é a constante de velocidade de adsorção de pseudo primeira-ordem (min⁻¹); *k₂* é a constante de velocidade de pseudo segunda ordem (g mg⁻¹ min⁻¹).

A constante *k₂* foi utilizada para calcular a velocidade de adsorção inicial *h* (min⁻¹), para o *t*→0, de acordo com a Equação 5.

$$h = k_2 q_e^2 \quad (5)$$

2.2.3. Isotermas de adsorção

Para determinação das isotermas de adsorção, a massa de carvão escolhida no estudo de massa foi adicionada em tubos contendo 5 mL da solução de cada proteína com diferentes concentrações em pH neutro. Para a α-La, a faixa de concentração inicial estudada foi de 100 a 2000 mg L⁻¹ e para a BSA de 100 a 4000 mg L⁻¹. Os tubos foram mantidos sob agitação constante (20 rpm), em um aparato experimental nas temperaturas de estudo (20°C, 30°C e 40°C). O tempo utilizado nos testes adsorptivos

foi definido a partir dos resultados da cinética de adsorção. Para o controle de temperatura, utilizou-se uma estufa BOD (Logen Scientific LG340FT220-RBC). Após o processo adsorptivo, os tubos foram centrifugados (Centrífuga MPW-350), o sobrenadante filtrado, utilizando filtro de seringa de PTFE hidrofílico, poro 0,45 µm, diâmetro do filtro 25 mm (Analítica) e a quantificação das proteínas foi realizada por leitura direta em espectrofotômetro (Biochrom Libra S70) no comprimento de onda de 280 nm. Aos dados experimentais, foram ajustados modelos não-lineares, conforme Tabela 2.

Tabela 2. Modelos não-lineares de isotermas de adsorção.

Langmuir	$q = q_s \frac{bC}{1+bC}$	(6)
Freundlich	$q = aC^{1/n}$	(7)
Toth	$q = q_s \frac{bC}{[1 + (bC)^n]^{1/n}}$	(8)
Jovanovic	$q = q_s [1 - \exp(-b \cdot C)]$	(9)

Em que: q (mg.g^{-1}) é a capacidade adsorptiva; C (mg.L^{-1}) é a concentração de proteína na fase líquida; q_s é a capacidade de saturação; b é a constante de equilíbrio de adsorção; a é a constante da isoterma de Freundlich e n é um índice de cada isoterma.

2.2.4. Análise Estatística

Os testes adsorptivos de efeito da massa, cinética e isotermas foram realizados em triplicata e com três repetições. Aos dados experimentais de cinética e isotermas de adsorção foram ajustados modelos não-lineares. Os gráficos para todos os resultados foram plotados no software SigmaPlot 11.0. Os modelos foram avaliados de acordo com o coeficiente de determinação (R^2) e com a raiz quadrada do erro médio (RQEM), conforme a Equação 10.

$$RQEM = \sqrt{\frac{\sum(\bar{Y} - Y)^2}{N}} \quad (10)$$

Em que: \bar{Y} : é a variável estimada pelo modelo, Y é a variável obtida experimentalmente e N é o número de observações.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Estudo de massa

Os estudos de massa realizados para as proteínas BSA e α -La estão apresentados nas Figuras 1 e 2, respectivamente.

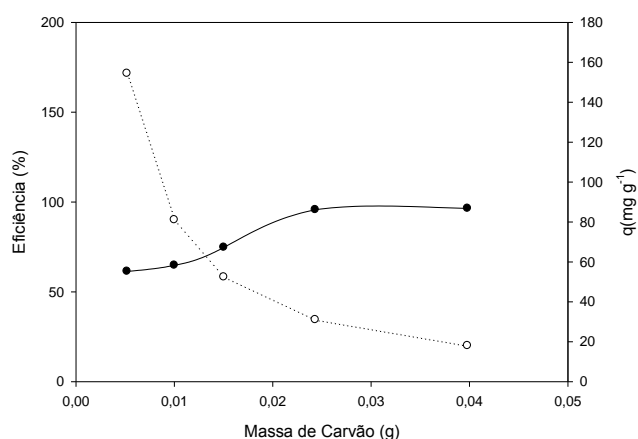


Figura 1. Eficiência de extração (—) e capacidade adsorptiva (....) da α -La no carvão ativado, obtido a partir do caroço de siriguela e ativado com ácido fosfórico(CSP).

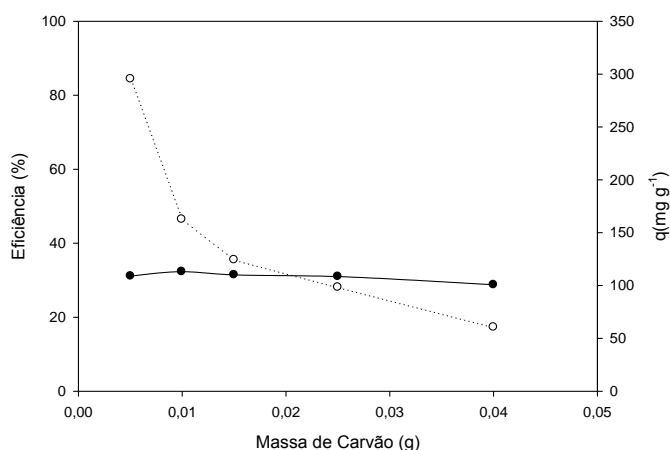


Figura 2. Eficiência de extração (—) e capacidade adsorptiva (....) da BSA no carvão, obtido a partir do caroço de siriguela e ativado com cloreto de zinco (CSZ).

Segundo Nunes (2009), os extremos avaliados em um estudo de massa apresentam baixa eficiência como parâmetro operacional por questões antagônicas. Quando se utiliza pequenas massas de material adsorvente, este sofre uma rápida saturação, por adsorver uma elevada quantidade de adsorvato por grama de material. Isso resulta em um elevado valor de q, contudo, não é suficiente para obter uma eficiência de extração satisfatória que justifique a condição operacional. No outro extremo, quando aplicada uma elevada massa de material adsorvente, apesar de atingir uma extração satisfatória, o carvão ativado é subaproveitado (baixo q), o que poderia elevar o custo operacional do processo. Então, o ponto onde as curvas de eficiência e capacidade adsorptiva se encontram dará a massa de carvão ativado que deverá ser utilizada nos processos de adsorção.

Dessa forma, para a α -La (Figura 1), a massa escolhida foi de 0,012 g, que está associada a uma eficiência em torno de 70%. Para a proteína BSA (Figura 2), a eficiência de extração se manteve em torno de 30%, para todas as massas de carvão testadas. Isso ocorreu porque a quantidade de BSA

adsorvida permaneceu a mesma, e com o aumento da massa de carvão, a capacidade adsortiva diminuiu, mantendo a eficiência. A massa de carvão a ser escolhida, neste caso, poderia ser a menor deste intervalo, que está associada à maior capacidade adsortiva. Entretanto, para minimizar os erros de pesagem e padronizar o estudo, optou-se pela utilização da mesma massa escolhida para α -La, 0,012 g.

3.2. Cinética de adsorção das proteínas

A partir da variação da quantidade de proteína adsorvida por grama de carvão, em função do tempo, verificou-se graficamente que, para a α -La (Figura 3), o tempo a partir do qual a capacidade adsortiva se mantém constante foi de 960 min (16 h) e, para a BSA (Figura 4), foi de 180 min (3 h).

Foram obtidos ajustes satisfatórios dos modelos testados, para ambas as proteínas (Tabela 3). A partir destes resultados, verificou-se que modelo de pseudo segunda-ordem se ajustava mais satisfatoriamente aos dados experimentais, com base no maior valor do coeficiente de determinação e no menor valor da raiz quadrada do erro médio (RQEM). Além disso, observou-se que, apesar da aleatoriedade dos erros se apresentar semelhante, os valores preditos pelo modelo de pseudo segunda-ordem se aproximam mais dos valores experimentais, confirmando o maior valor do coeficiente de determinação, para ambas as proteínas (Figura 5).

Tabela 3. Modelos ajustados para a cinética de adsorção

Proteína	Modelo	Parâmetros				R ²	RQEM
		q _e	k ₁	k ₂	h		
α -La	Pseudo primeira-ordem	97,845	0,006	-	-	0,945	12,353
	Pseudo segunda-ordem	112,452	-	0,0001	1,264	0,979	7,452
BSA	Pseudo primeira-ordem	52,683	0,158	-	-	0,992	1,326
	Pseudo segunda-ordem	53,614	-	0,0100	28,744	0,994	0,784

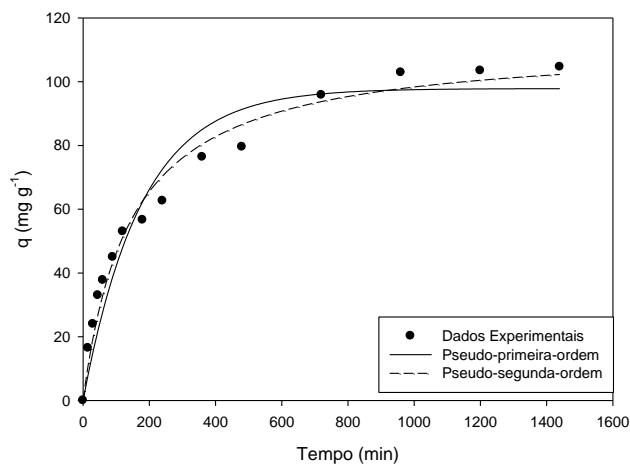


Figura 3. Cinética de adsorção da α -La no carvão CSP.

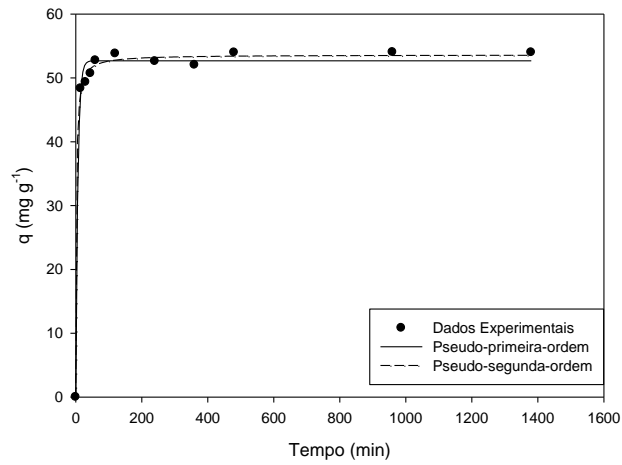
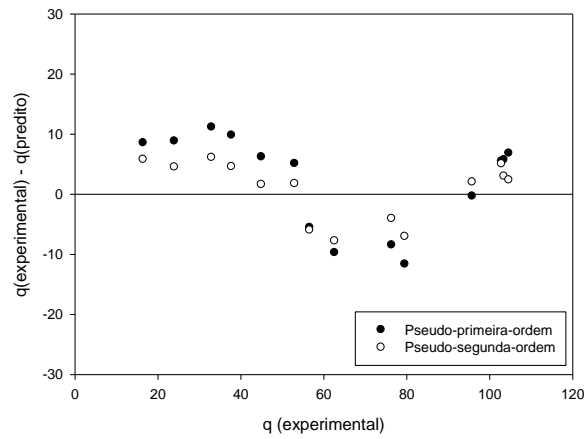
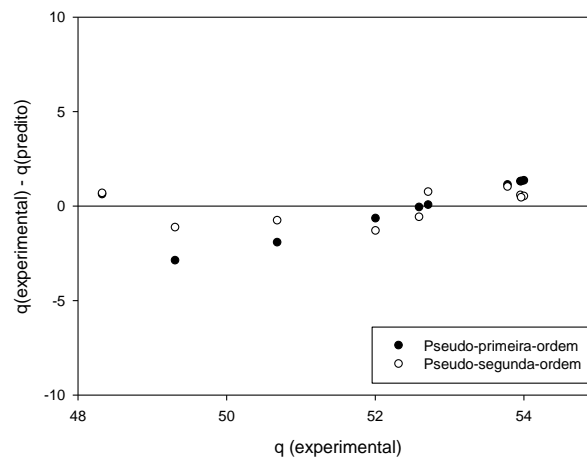


Figura 4. Cinética de adsorção da BSA no carvão CSZ.



(a)



(b)

Figura 5. Distribuição dos erros para os valores obtidos a partir dos modelos de cinética: (a) α -La, (b) BSA.

A α -La, com velocidade de adsorção inicial $h = 1,26 \text{ min}^{-1}$, migrou lentamente da solução para a superfície do carvão e, por apresentar massa molar de 14 kDa, consegue penetrar nos poros do carvão. O equilíbrio é atingido com capacidade adsortiva (q_e) em torno de 100 mg.g^{-1} .

Já a extração da proteína BSA atinge o equilíbrio rapidamente em valores relativamente baixos de capacidade adsortiva (q_e), cerca de 50 mg.g^{-1} e a velocidade de adsorção inicial de $h = 28,74 \text{ min}^{-1}$. Isso ocorre devido à rápida saturação dos sítios ativos (poros) do carvão. Pode-se supor que ao migrar para a superfície do carvão, uma molécula de BSA (69kDa) cobre alguns destes sítios ativos, sem estar necessariamente interagindo com eles, impedindo que outras moléculas sejam adsorvidas.

3.3. Isotermas de adsorção

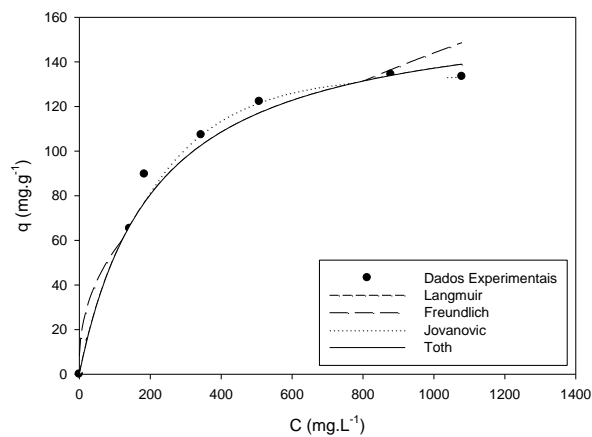
Foram determinadas as isotermas de adsorção para a proteína α -La no carvão CSP, nas temperaturas de 20°C , 30°C e 40°C (Figura 6), e aos dados experimentais foram ajustados os modelos não-lineares de Langmuir, Freundlich, Toth e Jovanovic (Tabela 4).

Tabela 4. Modelos ajustados para as isotermas de adsorção da α -La.

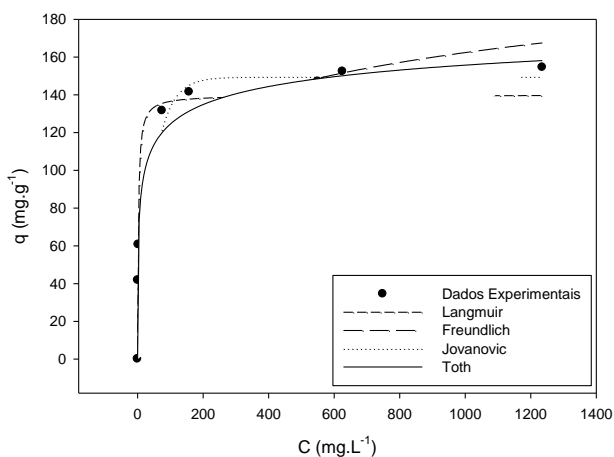
Modelo	Temperatura	Parâmetros				R^2	RQEM
		q_s	b	a	n		
Langmuir	20	166,4819	0,0047	-	-	0,98	6,70
	30	139,8834	0,4124	-	-	0,92	15,49
	40	135,9551	0,0145	-	-	0,98	6,63
Freundlich	20	-	-	8,2231	2,4131	0,93	11,09
	30	-	-	58,8114	6,8027	0,95	11,61
	40	-	-	24,9958	4,1425	0,89	13,91
Toth	20	166,4819	0,0047	-	1,0000	0,98	6,69
	30	213,1056	28,7212	-	0,2459	0,97	8,56
	40	135,9551	0,0145	-	1,0000	0,98	6,63
Jovanovic	20	134,2667	0,0047	-	-	0,99	5,51
	30	149,6473	0,0229	-	-	0,81	23,17
	40	122,2565	0,0111	-	-	0,98	5,23

O modelo de Jovanovic apresentou menores valores para o RQEM nas temperaturas de 20°C e 40°C , com excelentes valores de coeficiente de determinação. Entretanto, para a temperatura de 30°C , os valores de R^2 e RQEM foram insatisfatórios. O modelo de Toth se mostrou mais eficiente para representar os dados experimentais, uma vez que os altos valores de R^2 e baixos valores de RQEM foram mais homogêneos entre as temperaturas. Observa-se que, para as temperaturas de 20°C e 40°C , o modelo de Toth apresenta os mesmos resultados do modelo de Langmuir. Isso ocorreu devido ao parâmetro n ser igual a 1. Nesta equação, q_s e b tem o mesmo significado que na isoterma de Langmuir e n é o parâmetro de heterogeneidade ($0 < n < 1$). Quando $n = 1$, a isoterma de Toth torna-se idêntica a isoterma de Langmuir. Na temperatura de 30°C , o baixo valor de n torna o modelo de Toth diferente

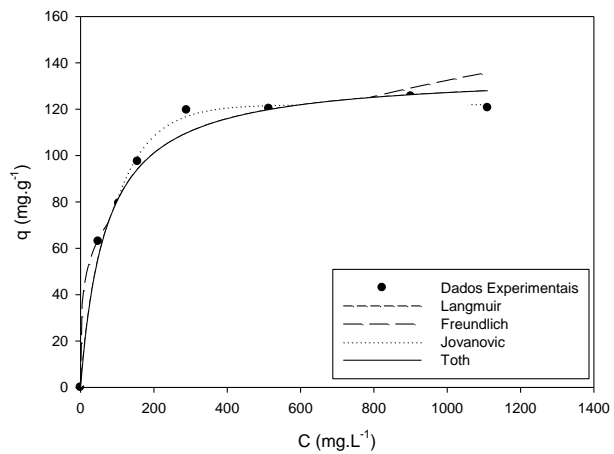
do de Langmuir, reduzindo os erros e aumentando o R^2 . A distribuição aleatória dos erros é mostrada na Figura 7.



(a)

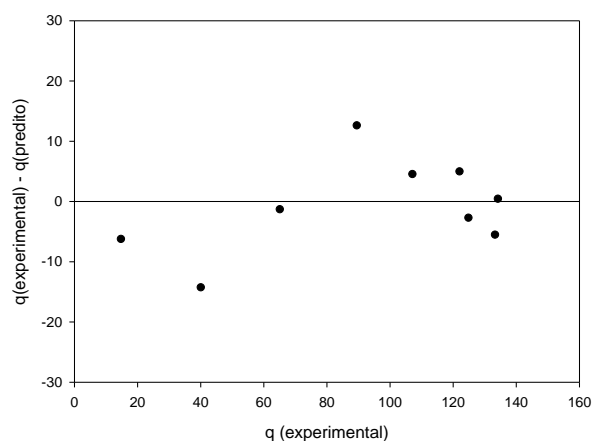


(b)

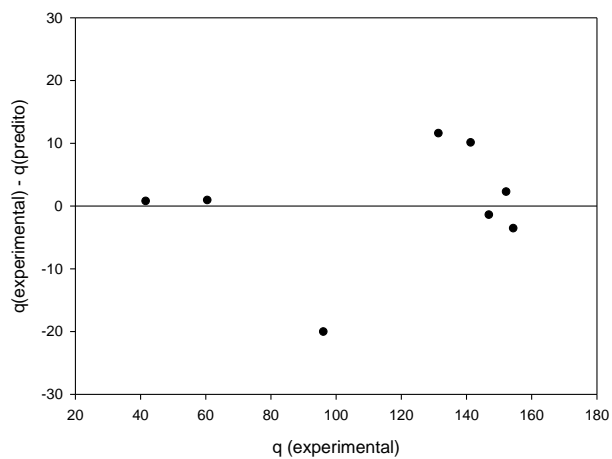


(c)

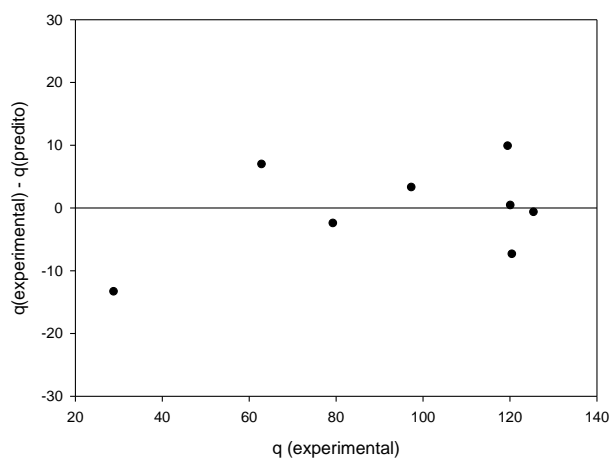
Figura 6. Isothermas de adsorção da α -La no carvão CSP: (a) 20 °C; (b) 30 ° e (c) 40 °C.



(a)



(b)



(c)

Figura 7. Distribuição dos erros para os valores obtidos a partir do modelo de Toth para a adsorção da proteína α -La: a) 20°C; b) 30°C e c) 40°C.

A partir do modelo de Toth, verificou-se que q_s aumentou da temperatura de 20°C para 30°C e reduziu de 30°C para 40°C. Como a constante b representa o inverso da razão entre a constante de dessorção e adsorção ($1/k_d$), o valor obtido para a constante de dissociação (k_d) foi inferior a 0,04 para

a temperatura de 30°C, o que indica que o fenômeno de adsorção é favorável nesta temperatura e que, conseqüentemente, o equilíbrio é atingido rapidamente. Logo, sugere-se a temperatura de 30°C como a ideal para o processo.

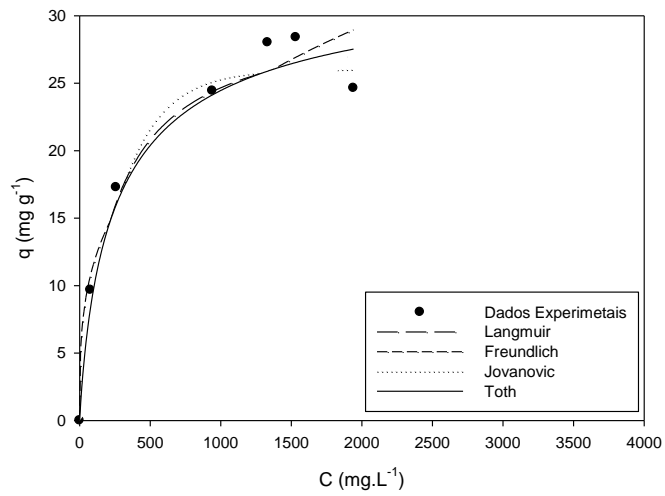
Para a determinação das isotermas de adsorção da proteína BSA no carvão CSZ, foram estudadas as temperaturas de 20°C, 30°C e 40°C (Figura 8). Não foi possível determinar pontos acima da concentração de 2000 mg L⁻¹ para a temperatura de 20°C. Aos dados experimentais, foram ajustados os modelos não-lineares de Langmuir, Freundlich, Toth e Jovanovic (Tabela 5).

Tabela 5. Modelos ajustados para as isotermas de adsorção da BSA.

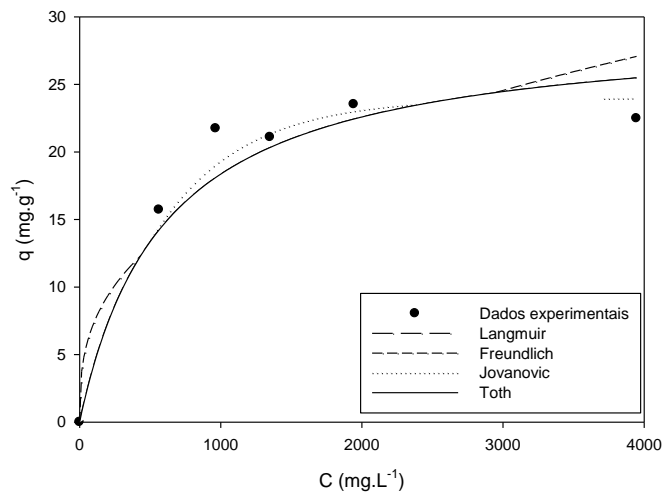
Modelo	Temperatura	Parâmetros				R ²	RQEM
		q _s	b	a	n		
Langmuir	20	30,2987	0,0044	-	-	0,96	1,53
	30	29,3503	0,0017	-	-	0,92	2,57
	40	58,2661	0,0014	-	-	0,98	2,20
Freundlich	20	-	-	2,8228	3,2520	0,95	1,97
	30	-	-	1,4166	2,8066	0,81	3,93
	40	-	-	1,4011	2,2712	0,93	4,65
Toth	20	34,0205	0,0058	-	0,7366	0,96	1,57
	30	29,3503	0,0017	-	1,0000	0,92	2,57
	40	58,2661	0,0014	-	1,0000	0,98	2,22
Jovanovic	20	26,0302	0,0036	-	-	0,95	1,63
	30	24,0115	0,0016	-	-	0,95	1,97
	40	46,9295	0,0014	-	-	0,99	1,86

Para todos os modelos testados nos ajustes das isotermas da BSA, os valores de RQEM foram baixos. Verificou-se que o modelo de Jovanovic apresenta os maiores valores de R², seguido dos modelos de Langmuir e Toth, com os mesmos valores. Dessa forma, a escolha do melhor modelo foi baseada na simplicidade do modelo. Assim, por se tratar de uma relação matemática mais simples, o modelo de Langmuir foi considerado o modelo mais satisfatório.

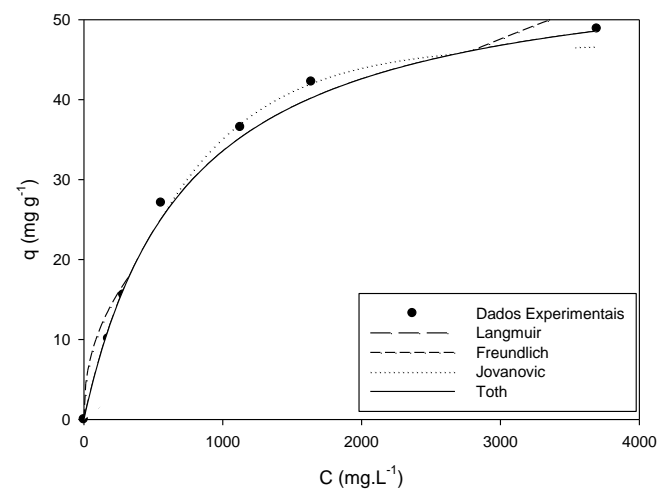
Segundo Bueno e Carvalho (2007), deve-se considerar que a maioria das suposições originalmente relacionadas ao modelo de Langmuir (adsorção em superfícies homogêneas com um número fixo de sítios de adsorção idênticos, reversibilidade, mesma energia de adsorção para todos os sítios) não é válida para a superfície heterogênea encontrada em carvões ativados. Assim, a equação de Langmuir deve ser usada preferencialmente para fins qualitativos e descritivos, enquanto uma análise quantitativa deve ser feita com precaução. Mesmo considerando estas limitações, muitos autores têm demonstrado que este modelo descreve adequadamente comportamentos de equilíbrio em diversos materiais, dentre os quais carvões ativados. A distribuição aleatória dos erros reforça a escolha do modelo (Figura 9).



(a)

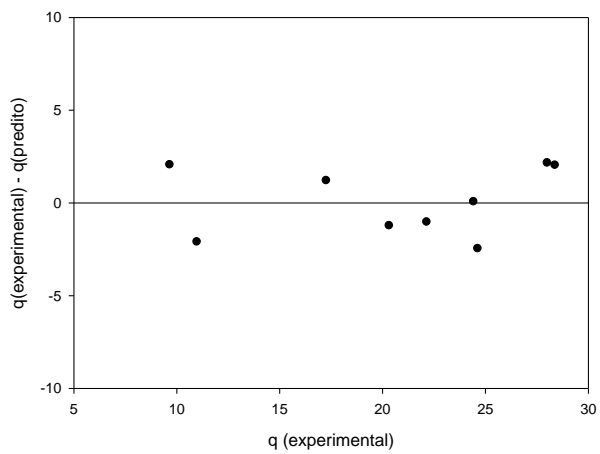


(b)

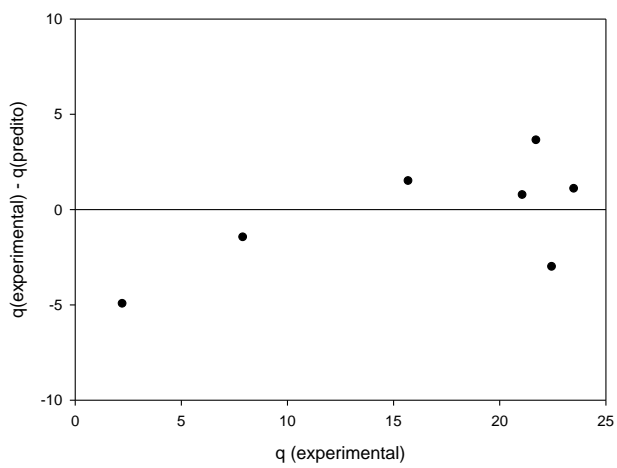


(c)

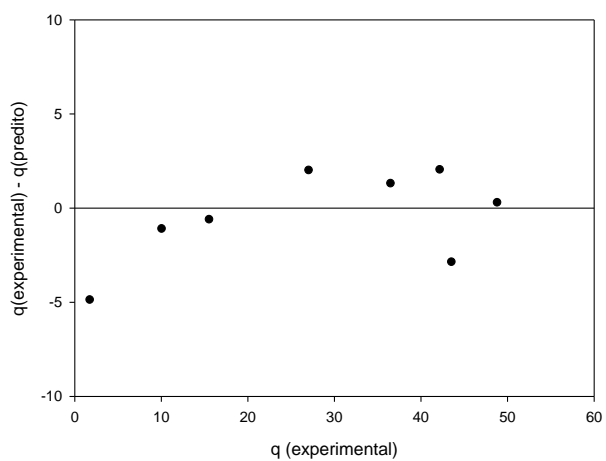
Figura 8. Isothermas de adsorção da BSA no carvão CSZ: (a) 20°C; (b) 30°C e (c) 40°C.



(a)



(b)



(c)

Figura 9. Distribuição dos erros para os valores obtidos a partir do modelo de Langmuir para a adsorção da proteína BSA: a) 20°C; b) 30°C e c) 40°C.

Para este modelo, observou-se que a capacidade de saturação (q_s) entre as temperaturas de 20°C e 30°C praticamente não variou e que houve um aumento da temperatura de 30°C para 40°C. Dessa forma, com base no valor de q_s , a temperatura de 40°C é preferencial para o estudo adsorptivo da BSA. No entanto, os baixos valores encontrados para a constante b (consequentemente elevados valores de kb) revelam que o processo adsorptivo da BSA no carvão CSZ não é favorável, nas temperaturas analisadas.

4. CONCLUSÕES

Baseado no estudo adsorptivo apresentado no presente trabalho, pode-se concluir que o pequeno valor de massa determinado no estudo de massa dos carvões, para o processo de adsorção da proteína α -La, revela a sua viabilidade, pois foram obtidos excelentes resultados de eficiência associada à capacidade adsorptiva. Para a BSA, a eficiência ficou em torno de 30%, para todas as massas de carvão testadas.

No estudo da cinética de adsorção, verificou-se graficamente que, para a α -La, o tempo a partir do qual a capacidade adsorptiva se mantém constante foi de 960 min (16 h) e, para a BSA, foi de 180 min (3 h). Foram obtidos ajustes satisfatórios dos modelos testados para ambas as proteínas, mas o modelo de pseudo segunda-ordem se ajustou mais satisfatoriamente aos dados experimentais.

No estudo das relações de equilíbrio das isotermas de adsorção, o modelo de Toth se mostrou mais eficiente para representar os dados experimentais da adsorção da proteína α -La. Pode-se sugerir a temperatura de 30°C como mais adequada para conduzir a o processo adsorptivo desta proteína. Para a BSA, o modelo de Langmuir foi considerado o mais satisfatório. Contudo, os valores encontrados para o parâmetro b , deste modelo, revelaram que o processo não foi favorável, em todas as temperaturas.

5. REFERÊNCIAS

BRUNO, M. **Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corante em água**. Dissertação de mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 102 p., 2008.

BUENO, C. I. C. e CARVALHO, W. A. Remoção de chumbo (II) em sistemas descontínuos por carvões ativados com ácido fosfórico e com vapor. **Química Nova**, v. 30, n. 8, 2007.

CAPITANI, C. D., PACHECO, M. T. B., GUMERATO, H. F., VITALI, A., SCHMIDT, F. L. Recuperação de proteínas do soro de leite por meio de coacervação com polissacarídeo. **Pesquisa agropecuária brasileira**, v.40, n.11, p.1123-1128, 2005.

COSTA, R. C. **Obtenção da lactose a partir de permeado de soro e queijo e permeado de leite**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, 75p. 1995.

COULTATE, T. P. **Alimentos: a química de seus componentes** / T. P. Coultate; trad. Jeverson Frazzon. 3ª ed., Artmed, Porto Alegre, 368p., 2004.

EMBRAPA GADO DE LEITE. Estatística do Leite. Tabela 02.18. **Produção de Leite por habitante em países selecionados – 2009.**

FERREIRA, R. C. **Separação de α -lactoalbumina e β -lactoglobulina de proteínas de soro de leite por adsorção em colunas de leito fixo.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Viçosa, 2001.

GUIOCHON, G., SHIRAZI, S. G. and KATTI, A. M. **Fundamentals of Preparative and Nonlinear Chromatography.** 1ª ed., Academic Press, Londres, 697p., 1994.

HO, Y.S.; WASE, D. A. J.; FORSTER, C. F. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. **Environmental Technology**, v. 17, p. 71-77, 1996.

LAGERGREN, S., About the theory of so called adsorption of soluble substances. **Ksver Vetterskapsakad Handl**, v. 24, p. 1-6, 1898.

NUNES, D. L. **Preparação de carvão ativado a partir de torta prensada de *Raphanus sativus L.* e utilização para clarificação de soluções.** Dissertação de Mestrado. Faculdade de Farmácia da Universidade Federal de Minas Gerais, 117p, 2009.

RAMOS, P. H.; GUERREIRO, M. C.; RESENDE, E. C.; GONÇALVES, M. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p.1139-1143, 2009.

RICHARDS, N.S.P.S. Soro lacteo: Perspectivas Industriais e Protecao ao meio ambiente. **Revista Food Ingredients**, n.17, p. 20-24, 2002.

SAIKIA, M. D.; DUTTA, N. N. Adsorption affinity of certain biomolecules onto polymeric resins: Interpretation from molecular orbital theory. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 280, p. 163–168, 2006.

SAIKIA, M. D. Revisiting adsorption of biomolecules on polymeric resins. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v.315, p. 196–204, 2008.

SANTOS, J. P.V.; FERREIRA, C. L. L. F. Alternativas para o aproveitamento de soro de leite nos pequenos e medios laticínios. **Revista do Instituto de Laticínios**, v. 56, n. 321, p. 44-50, 2001.

SGARBIERI, V.C. Revisão: Propriedades Estruturais e Físico-Químicas das Proteínas do Leite. **Brazilian Journal of Food Technology**, vol. 8, n. 1, p. 43-56, 2005.

CONCLUSÕES GERAIS

As metodologias adotadas no presente trabalho levaram à obtenção de carvões ativados, a partir de resíduos agroindustriais, com rendimentos superiores a 20%. Verificou-se que a impregnação com ácido fosfórico foi mais efetiva na alteração das bandas de FTIR dos precursores, o que implica em modificações nas vibrações de grupos funcionais presentes. Essa alteração foi favorável para a adsorção da proteína α -Lactoalbumina. Para a adsorção da proteína BSA, o material impregnado com cloreto de zinco levou a melhores resultados.

Foi possível também obter relações de equilíbrio com ajustes satisfatórios para a cinética de adsorção e isoterma de adsorção das proteínas estudadas. Estas relações, juntamente com os balanços de massa, podem ser utilizadas para prever os valores de concentração no equilíbrio para outros processos de adsorção, desde que as condições experimentais aqui estudadas sejam mantidas.

Pode-se concluir, de forma geral, que, independente do método de ativação, a casca de cacau e o caroço de siriguela são precursores promissores de carvão ativado para uso em processos de adsorção de proteínas do soro do leite, nas condições do estudo.