



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA – UESB
MESTRADO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE ALIMENTOS
CAMPUS JUVINO OLIVEIRA

**ADSORÇÃO DE PROTEÍNAS DO SORO DE LEITE EM CARVÕES ATIVADO
E MESOPOROSO**

SIMONE NERES ANDRADE

ITAPETINGA – BA

2015

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

ADSORÇÃO DE PROTEÍNAS DO SORO DE LEITE EM CARVÕES ATIVADO
E MESOPOROSO

SIMONE NERES ANDRADE

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

Orientadora:

Prof^ª. DSc. Cristiane Martins Veloso

Co-Orientadores:

Prof^ª. DSc. Renata Cristina Ferreira Bonomo

Prof^º. DSc. Rafael da Costa Ilhéu Fontan

ITAPETINGA – BA

2015

662.62
A57a

Andrade, Simone Neres.

Adsorção de proteínas do soro de leite em carvões ativado e mesoporoso. /
Simone Neres Andrade. - Itapetinga: UESB, 2015.
60f.

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - UESB, como parte integrante das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, área de concentração em Engenharia de Processos de Alimentos, para obtenção do título de “Mestre”. Sob a orientação da Profª. D.Sc. Cristiane Martins Veloso e co-orientação da Profª. D.Sc. Renata Cristina Ferreira Bonomo e Prof. D.Sc. Rafael da Costa Ilhéu Fontan.

1. Lixiviação alcalina. 2. Carvão. 3. Modelagem seqüencial. 4. Proteínas. 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. Fontan, Rafael da Costa Ilhéu. V. Título.

CDD(21): 662.62

Catlogação na fonte:

Adalice Gustavo da Silva – CRB/5-535

Bibliotecária – UESB – Campus de Itapetinga-BA

Índice Sistemático para Desdobramento por Assunto:

1. Lixiviação alcalina
2. Carvão
3. Modelagem seqüencial
4. Proteínas



Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia
Programa de Pós-Graduação
Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos



Áreas de Concentração: Engenharia de Alimentos
Ciência de Alimentos

DECLARAÇÃO DE APROVAÇÃO

Título: ADSORÇÃO DE PROTEÍNAS DO SORO DE LEITE EM CARVÕES ATIVADO E MESOPOROSO.

Autor (a): SIMONE NERES ANDRADE

Orientador (a): Prof.^a Dr.^a Cristiane Martins Veloso

Co-orientador (a): Prof.^a Dr.^a Renata Cristina Ferreira Bonomo
Prof.^o Dr. Rafael da Costa Ilhéu Fontan

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

Prof.^a Dr.^a Cristiane Martins Veloso (UESB)

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

Prof.^o Dr. Rodrigo Veiga Tenório de Albuquerque, (UESB/Jequié)

Itapetinga-BA, 25 de fevereiro de 2015.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer a DEUS, que é meu maior porto seguro. Com a ajuda Dele eu tive forças para chegar ao final dessa jornada. ELE me deu toda coragem que eu precisava para ir além dos meus limites.

Em segundo lugar aos meus pais, Marcia e Anibal, por toda a parceria com que me acompanharam em toda essa longa jornada. Obrigada pelos sacrifícios que vocês fizeram em razão da minha educação. Obrigada por tudo. Saiba se hoje estou aqui é porque vocês nunca me deixaram desistir.

Agradeço aos meus avós, Sergipe e Neuza e ao meu tio Ramon pelo carinho e amor dedicados. Durante todos esses anos vocês foram um grande exemplo de força, de coragem e perseverança. Agradeço aos meus irmãos Junior, Samille e Suelle pelo amor e companheirismo.

Ao meu eterno namorado, Washington uma pessoa linda que Deus me fez amar. Obrigada pelo teu carinho, tua alegria, tua atenção, tua compreensão, tua vibração com as minhas conquistas e teu ombro. Sem você, essa conquista não teria o mesmo gosto. Obrigada.

À minha orientadora, Prof.^a Cristiane Veloso, eu agradeço por todas as oportunidades concedidas nessa caminhada do mestrado. A confiança depositada em mim, seus ensinamentos, orientação e motivação foram, sem dúvida, os pilares na construção deste trabalho, a minha convivência com você só aumentou a admiração e respeito que tenho por você.

À professora Renata Bonomo, ao professor Rafael Fontan, ao professor Leandro Soares pela confiança, apoio, incentivo, orientação, motivação e amizade.

A minha grande amiga e irmã Taline Amorim, pela cumplicidade, generosidade, pelas palavras amigas que me fizeram sentir motivada nos momentos de desânimo.

Aos amigos pela amizade e troca de conhecimento: Adejanildo, Rafael, Mila, Matheus, Gleiza, Milena, Grazy, Ben-Hur, Vanessa e Evaldo.

À Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (UESB) e ao Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos.

À Fundação de Amparo à Pesquisa (CAPES), pela bolsa concedida.

À todos que direto ou indiretamente contribuíram por mais uma vitória em minha vida, minha eterna gratidão.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo utilizar o carvão mesoporoso (CM), obtido por moldagem seqüencial, e o carvão ativado (CA) obtido a partir do endocarpo do coco no estudo do processo de adsorção das proteínas do soro do leite (β -lactoglobulina e Lactoferrina). Na síntese do carvão mesoporoso foram utilizadas sílicas mesoporosas SBA-15, sintetizadas em três temperaturas (80, 105 e 120)° C, como molde e o soro do leite como material precursor de carbono. Na síntese do carvão ativado (CA) foi utilizado como material precursor o endocarpo do coco e como agente de ativação o Cloreto de Zinco ($ZnCl_2$). O resíduo precursor do CA foi caracterizado em relação ao teor de fibras e cinzas antes e após a lixiviação alcalina. Determinou-se também o rendimento e o potencial de carga zero de cada carvão. Os grupos funcionais das amostras de carvão ativado e carvões mesoporosos foram identificados por FTIR. O ordenamento estrutural das sílicas (molde) e dos carvões mesoporosos foram analisados por difração de Raios X. Foi também realizada a medida da porosidade e da área superficial específica de cada carvão. O precursor do CA apresentou redução nos teores de cinzas e fibras após a lixiviação alcalina. Os rendimentos obtidos nas sínteses dos carvões foram de 21% para CA e para o CM o rendimento variou entre (14,33 a 38,39) %. O pH do ponto de carga zero do CA e do CM foi de 7,1 e 4,2, respectivamente. Através dos testes adsortivos foi possível verificar que o CA apresentou melhor desempenho em pH = 3,0, utilizando uma massa de 0,025 g e o tempo em que a capacidade adsortiva se manteve constante foi de 165 min para a adsorção da β -lactoglobulina (β -lg). Já para o CM o pH escolhido foi 7,0 e o tempo em que a capacidade adsortiva se manteve constante foi de 30 min. O modelo cinético de pseudo primeira-ordem se ajustou melhor aos dados experimentais de adsorção β -lg em CA, no carvão mesoporoso nenhum dos modelos testados se ajustou aos dados experimentais. Em relação às isothermas para o estudo de adsorção da β -lg nos carvões sintetizados, o modelo de Langmuir se mostrou mais apropriado para representar os dados experimentais em CA, apresentando capacidade adsortiva máxima (q_s) igual a 524,76 mg.g⁻¹. Já para o CM o modelo da isoterma de Toth se mostrou mais apropriado para representar os dados experimentais, apresentando q_s igual a 230,33mg. g⁻¹. No estudo de adsorção da lactoferrina nos carvões obtidos, o carvão mesoporoso apresentou maior eficiência de adsorção da proteína nos valores de pH estudado.

Palavras chaves: lixiviação alcalina, carvão, modelagem seqüencial, proteínas.

ABSTRACT

This study aimed to use the mesoporous carbon (MC), obtained by sequential molding, and activated carbon (AC) obtained from coconut endocarp in the study of the adsorption process of whey protein (β -lactoglobulin and Lactoferrin). In the synthesis of the mesoporous carbon have been used mesoporous silica SBA-15, synthesized at three temperatures (80, 105 and 120) ° C, as template and the whey as a carbon precursor material. In the synthesis of the activated carbon (AC) was used as precursor materials of the coconut endocarp and as activating agent the Zinc Chloride ($ZnCl_2$). The precursor residue of AC was characterized in relation to the fiber content and ash before and after the alkali leaching. It also determined the yield and the zero charge potential of each coal. The functional groups of the activated charcoal samples and mesoporous carbons were identified by FTIR. The structural arrangement of the silicas (molds) and the mesoporous carbon was analyzed by X-ray diffraction. It was also performed the measurement of the porosity and the specific surface area of each. The AC precursor decreased the levels of ash and fiber after alkaline leaching. The yields obtained in the synthesis of coals were 21% for CA and the CM yields ranged from (14.33 to 38.39)%. The pH of zero charge point of the AC and MC was 7.1 and 4.2, respectively. Through the adsorptive testing it was possible to verify that the CA had the best performance at pH 3.0, using a mass of 0.025 time the geo adsorptive capacity remained constant was 165 min for the adsorption of beta-lactoglobulin (β -LG). As for CM pH 7.0 was chosen and the time that the adsorptive capacity remained constant was 30 minutes. The kinetic model first-order pseudo adjusted better to the experimental β -lg adsorption data in AC, coal mesoporous none of the tested models fit the experimental data. Regarding isotherms for the adsorption study of β -lg synthesized in coals, the Langmuir model was more appropriate to represent the experimental data in AC, with maximum adsorption capacity (q_s) equal to 524.76 mg.g⁻¹. As for the CM the isotherm model Toth was more appropriate to represent the experimental data, with q_s equal to 230,33mg. g⁻¹. In the study of adsorption of lactoferrin obtained in the coals, the coal mesoporous were more efficient Adsorption of the protein in the pH range studied.

Key words: alkaline leaching, coal, sequential modeling, protein.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Molécula de β -lg.....	17
Figura 2. Estrutura tridimensional da lactoferrina.....	18
Figura 3. Coco (Fonte:Fernando Luis Dultra Cintra, 2010).	25
Figura 4. Método de moldagem empregada na obtenção do carvão mesoporoso ordenado (CMK-3) a partir da sílica mesoestruturada SBA-15. Etapa 1: impregnação e carbonização: etapa 2: Remoção do molde . Adaptado (SANTOS, 2008).....	27
Figura 5. Valores de pH inicial e final no experimento de medida do ponto de carga zero.	38
Figura 6. Espectros de FTIR do CA, CM80, CM105 e CM120.....	39
Figura 7. Difrátogramas de raios X em ângulos baixo das amostras de sílica SBA-15.40	
Figura 8. Difrátogramas de raios X em ângulos baixo (a) e ângulos maiores que 10°C (b) das amostras de carvão mesoporoso	40
Figura 9. Estudo de massa do carvão ativado.....	44
Figura 10. Tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção da β -lg em carvão ativado.....	45
Figura 11. Tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção da β -lg em carvão mesoporoso CM80.....	45
Figura 12. Isotermas de adsorção da β -lg em CA: (a) 20°C; (b) 30°C e (c) 40°C.	46
Figura 13. Isotermas de adsorção da β -lg em CM: (a) 20°C; (b) 30°C e (c) 40°C.....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Proteínas presentes no soro de leite.	16
Tabela 2. Modelos não-lineares de cinética de adsorção.	33
Tabela 3. Modelos não-lineares de isoterma de adsorção.	33
Tabela 4. Caracterização do material precursor (endocarpo de coco) antes e após a lixiviação alcalina.	36
Tabela 5. Rendimento do carvão mesoporoso obtidos a partir dos moldes de SBA-15 sintetizados em diferentes temperaturas de envelhecimento.	37
Tabela 6 . Propriedades texturais das sílicas mesoporosas SBA-15, dos materiais de carbono obtidos utilizando a sílica-SBA-15 como molde e do carvão ativado (CA).	41
Tabela 7. Estudo da variação do pH sobre a adsorção da β -lactoglobulina em carvão ativado (CA) e em carvões mesoporosos (CM).	42
Tabela 8. Modelos ajustados para a cinética de adsorção da (β -lg) em carvão ativado em carvão mesoporoso.	46
Tabela 9. Modelos ajustados para as isotermas de adsorção da (β -lg) em carvão ativado.	48
Tabela 10. Modelos ajustados para as isotermas de adsorção da (β -lg) em carvão mesoporoso.	50
Tabela 11. Estudos iniciais de adsorção da lactoferrina em carvão ativado e em carvão mesoporoso CM80.	51

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

CA	Carvão ativado
CM	Carvão mesoporoso
β -lg	β -lactoglobulina
K	Constante da Isoterma de Freundlich
b	Constante de Equilíbrio de Adsorção da Isoterma de Langmuir
n	Índice da isoterma (Freundlich e Toth)
q	Capacidade adsortiva
q_s	Quantidade máxima adsorvida (mg adsorbato/g adsorvente)
C_{eq}	Constante de equilíbrio entre a superfície do adsorvente e o adsorbato (mg. L ⁻¹)
t	Tempo de contato entre a solução e o adsorvente
k_1	Constante de velocidade de primeira ordem
k_2	Constante de velocidade de segunda ordem
CM80	Carvão mesoporoso sintetizado utilizando SBA-15 obtida com temperatura de envelhecimento de 80°C
CM105	Carvão mesoporoso sintetizado utilizando SBA-15 obtida com temperatura de envelhecimento de a 105°C
CM120	Carvão mesoporoso sintetizado utilizando SBA-15 obtida com temperatura de envelhecimento de 120°C

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVO	15
2.1	Objetivo Geral	15
2.1.1	Objetivo Especifico.....	16
3	REFERENCIAL TEÓRICO	16
3.1	Soro de leite.....	16
3.1.1	β -lactoglobulina	17
3.1.2	Lactoferrina.....	18
3.2	Processo de Adsorção	19
3.2.1	Equilíbrio de adsorção	20
3.2.2	Isotermas de Adsorção.....	20
3.3	Carvão Ativado (CA)	22
3.3.1	Produção de Carvão Ativado	22
3.3.2	Resíduo Precursor para Produção do Carvão Ativado- Endocarpo de coco 24	
3.4	Carvão mesoporoso	25
3.4.1	Preparação dos carvões mesoporosos	26
4	MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1	Materiais e reagentes.....	27
4.2	Preparação e caracterização química do precursor de carbono utilizado na síntese do carvão ativado (endocarpo de coco)	27
4.3	Lixiviação alcalina e caracterização química do precursor utilizado na síntese do carvão ativado (endocarpo de coco) após a lixiviação	28
4.4	Preparação do carvão ativado.....	28
4.4.1	Ativação química com cloreto de zinco – $ZnCl_2$	28
4.5	Síntese do carvão mesoporoso	28
4.5.1	Obtenção da sílica	28

4.5.2	Obtenção do carvão mesoporoso	29
4.6	Rendimento e caracterização do carvão ativado e do carvão mesoporoso	29
4.6.1	Rendimento do processo	29
4.6.2	Teor de cinzas do carvão ativado.....	30
4.6.3	pH do ponto de carga zero do carvão ativado e do carvão mesoporoso...	30
4.6.4	Espectrofotometria de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	30
4.6.5	Difração de Raios X (DRX).....	31
4.6.6	Medida de Porosidade e Área Superficial Específica.....	31
4.7	Testes adsortivos da (β -lg) em carvão ativado.....	31
4.7.1	Efeito do pH no processo adsortivo	31
4.7.2	Estudo do efeito da quantidade de carvão ativado.....	32
4.7.3	Tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção do carvão ativado	32
4.7.4	Isotermas de adsorção do carvão ativado	33
4.8	Testes adsortivos da (β -lg) em carvão mesoporoso	34
4.8.1	Efeito do pH no processo adsortivo	34
4.8.2	Tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção.....	34
4.8.3	Isotermas de adsorção	34
4.9	Testes iniciais da adsorção da lactoferrina em carvão ativado e em carvão mesoporoso	35
4.10	Quantificação das proteínas após cada teste adsortivo.....	35
4.11	Análise Estatística	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
5.1	Caracterização do precursor de carbono antes e após a lixiviação alcalina.....	36
5.2	Rendimento e caracterização do carvão ativado e do carvão mesoporoso	36
5.2.1	Espectrofotometria de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	38

5.2.2	Difração de Raios X (DRX).....	39
5.2.3	Medida de Porosidade e Área Superficial Específica.....	41
5.3	Testes adsortivos da (β -lg) em carvão ativado e em carvão mesoporoso	42
5.3.1	Efeito do pH no processo adsortivo	42
5.3.2	Estudo do efeito da quantidade de carvão ativado.....	43
5.3.3	Tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção.....	44
5.4	Isotermas de adsorção	46
5.5	Testes iniciais da adsorção da lactoferrina em carvão ativado e em carvão mesoporoso.....	50
6	CONCLUSÃO	51
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52

1 INTRODUÇÃO

Durante muito tempo o soro do leite foi considerado um subproduto de baixo ou nenhum valor comercial, sendo geralmente utilizado na alimentação de animais ou descartado diretamente aos rios ou esgotos públicos contaminando corpos receptores, gerando graves problemas ambientais devido à alta demanda bioquímica de oxigênio. No entanto esse contexto tem mudado nos últimos anos devido ao conhecimento das propriedades funcionais e biotativas das proteínas presentes no soro, tornando-o um co-produto de grande valor agregado para indústrias processadoras de leite.

As proteínas presentes no soro são β -lactoglobulina, α -lactoalbumina, albumina de soro bovino (BSA), as imunoglobulinas, a lactoferrina e a lactoperoxidase (EL-SAYED & CHASE, 2011). Essas proteínas apresentam diversas propriedades tecnológicas como ingredientes em produtos alimentícios, principalmente por sua elevada solubilidade, capacidade de gelificação e emulsificantes, possuem também propriedades biológicas e fisiológicas que são específicas de cada uma das proteínas do soro (KINSELLA, 1984; BERNARD et al., 2011). Desse modo, o meio científico tem focado seus estudos no fracionamento destas proteínas, pois muitas destas características não são percebidas em concentrados protéicos devido à interação com outros componentes (CHANDAN & KILARA, 2010).

Dentre os métodos propostos para a separação e purificação das proteínas do soro tem-se reportado: sistema aquoso bifásico (KALAIVANI & REGUPATHI, 2015), eletrodialise (CASADEMONT et al., 2009), cromatografia por afinidade (BESSELINK, JANSSEN & BOOM, 2015) e ultrafiltração (ARUNKUMAR & ETZEL, 2014). Algumas dessas técnicas, devido ao alto custo, podem tornar-se inviáveis.

Por esse motivo muitas pesquisas têm sido direcionadas para o estudo da técnica de adsorção em diferentes adsorventes (DE SOUSA et al., 2014; DU et al., 2014; SARVI et al., 2014). Sendo os adsorventes mais utilizados a sílica gel, carvões ativados, alumina ativada e as peneiras moleculares. Dentre estes adsorventes o carvão ativado tem se destacado devido a sua alta capacidade de adsorver matéria orgânica, porém seu uso é limitado devido ao seu elevado custo de produção (SAKA, 2012). Esta limitação tem atraído a atenção do meio científico no intuito de utilizar resíduos agrícolas como precursores alternativos de carvões ativados, tais como caroços de frutas e endocarpo de coco, osso de animais entre outros (SAKA 2012; GUAN, LAFIT & YAP 2013;

PEREIRA et al., 2014). No entanto, ainda existem poucos trabalhos relativos ao fracionamento das proteínas do soro do leite, utilizando como adsorvente o carvão ativado, tornando o desenvolvimento desta pesquisa uma alternativa promissora, pois o carvão ativado possui uma estrutura porosa bem desenvolvida favorecendo o processo de adsorção.

A estrutura porosa do carvão ativado é um parâmetro de grande relevância no processo de transferência de massa, pois pequenas moléculas podem ser adsorvidas nos microporos dos adsorventes, enquanto que moléculas com maiores dimensões não são adsorvidas eficientemente, sendo necessário o uso de carvões mesoporosos ou macroporosos. Outro fator que merece atenção no processo de adsorção em carvões ativados são as características superficiais dos mesmos, que podem ser melhorada através de tratamentos químicos e/ou físicos que permitem alterar a distribuição de tamanho de poros e a química superficial (FIGUEIREDO, 1999).

Os carvões com porosidade controlada na faixa de mesoporos também têm apresentado grandes potencialidades no âmbito dos novos adsorventes (VAN DER VOORT et al., 2008). Dentre os métodos utilizados para a preparação dos carvões mesoporosos, destaca-se o método da moldagem sequencial, geralmente utilizado para preparar materiais de carbono ordenados, permitindo a obtenção de poros com uniformidade de tamanho, forma e volume bem definidos (XING et al, 2007).

No entanto, a principal desvantagem para a obtenção destes carvões mesoporosos é o custo das matérias-primas (molde) e dos precursores de carbono que resulta em custos de produção elevados. Diante disto, o meio científico tem direcionado seus estudos para o desenvolvimento de métodos que utilizem materiais de baixo custo ou, preferencialmente, resíduos de processos agroindustriais (VELOSO & RANGEL, 2009).

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo principal utilizar carvão ativado e carvão mesoporoso (obtido por moldagem sequencial) no estudo do processo de adsorção das principais proteínas do soro do leite β -lactoglobulina e Lactoferrina.

2.1.1 Objetivo Especifico

- Sintetizar carvões ativados a partir de um resíduo da agroindústria (endocarpo de coco);
- Estudar o efeito da temperatura de envelhecimento da sílica sobre as propriedades do carvão mesoporoso;
- Sintetizar carvões mesoporosos utilizando como precursor de carbono o soro do leite;
- Caracterizar os carvões ativados e os carvões mesoporosos obtidos;
- Determinar a eficiência do carvão ativado e do carvão mesoporoso na adsorção, utilizando proteínas do soro do leite (β -lactoglobulina e a lactoferrina);
- Determinar a influência da variação do pH, da massa do carvão ativado e do tempo na eficiência do processo de adsorção;
- Obter relações de equilíbrio de adsorção à diferente temperatura e ajustar modelos matemáticos aos dados experimentais;

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Soro de leite

O soro é a fase aquosa, opaca e de coloração esverdeada, obtido durante a produção de queijo, resultante da coagulação do leite por ácido ou por enzimas proteolíticas (SMITHERS, 2008; MADUREIRA et al., 2007). Apresentando em sua composição, em média, 93% de água, 5% de lactose, 0,9 % a 0,7% de proteínas, 0,5% a 0,3% de gordura, 0,2% de ácido láctico e pequenas quantidades de vitaminas. As proteínas de soro (Tabela 1) correspondem a cerca de 18% a 20% das proteínas totais do leite (FITZSIMONS, MULVIHILL & MORRIS 2007; JOVANOVIC et al., 2007).

Tabela 1. Proteínas presentes no soro de leite.

Proteína	Concentração g/L	Peso molecular (kDa)	Ponto isoelétrico
β -lactoglobulina	2-4	18,4	5,2
α -lactoalbumina	1,0-1,5	14,2	4,7 – 5,1
Albumina do Soro	0,1-0,4	69,00	4,9
Imunoglobulina	0,65	150-900	5,8 -7,3
Lactoferrina	0,1	80,0	8,0

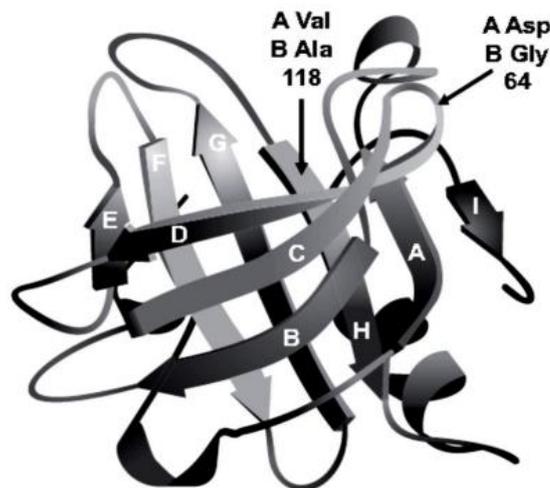
Fonte: Mckenzey (1970)

Nos últimos anos o meio científico tem direcionado suas pesquisas para a criação de alternativas tecnológicas com o objetivo de fracionar e purificar as proteínas do soro do leite, utilizando o processo de adsorção com diferentes materiais adsorventes. Norde & Giacomelli (2000) estudaram a recuperação da albumina de soro bovino (BSA) em sílicas e em partículas de poliestireno. Enquanto que El-Sayed & Chase (2009) utilizaram um trocador de cátions (HiTrap SP Sepharose FF) para adsorver as principais proteínas do soro, α -lactalbumina (α -La) e β -lactoglobulina (β -Lg). Já Smith et al. (2014) estudaram os mecanismos de adsorção da lisozima em três nanomateriais à base de carbono: grafeno (L), o óxido de grafeno (GO) e nanotubos de carbono de parede única (SWNT).

3.1.1 β -lactoglobulina

A β -lactoglobulina (β -lg) é a principal componente protéica do soro de leite bovino (SAWYER, 2003). Esta proteína representa cerca de 10 % da proteína total do leite ou aproximadamente 50 % da proteína do soro. É uma proteína globular constituída de 162 resíduos aminoácidos com uma massa molar de 18,4 kDa (Figura 1) (YADA, 2004).

Figura 1. Molécula de β -lg.



Fonte: (SGARBIERI, 2004).

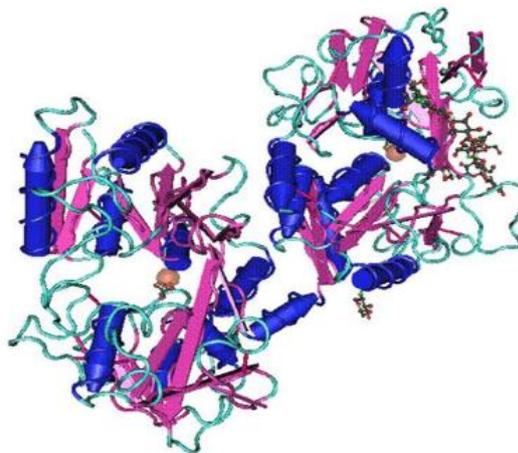
A β -lactoglobulina sofre desnaturação a temperatura superior a 65°C e pH elevado, em torno de 9,6. A uma temperatura de 70 °C sofre desnaturação irreversível e polimerização (S-S) (ANTUNES, 2003). O ponto isoelétrico (pI) da β -lactoglobulina está em torno de 5,2 (PELEGRINE & GASPARETTO, 2003).

A β -lg possui uma estrutura particular do tipo lipocalina, que forma uma espécie de cálice de caráter hidrofóbico conferindo as propriedades funcionais de grande aplicação na indústria de alimentos, como formação de espuma, geleificação, capacidade de emulsão e ligação do aroma e do sabor (MORR & FOEGEDING, 1990). Com capacidade para substituir outros ingredientes alimentícios mais caros como por exemplo, proteínas de ovo, em produtos cárneos, em panificação e na fortificação de cereais (MORR & HA,1993).

3.1.2 Lactoferrina

A lactoferrina é uma glicoproteína globular, pertencente à família de proteínas transportadoras de ferro, conhecida como transferrinas (Figura 2). Esta proteína contém massa molar de aproximadamente 80 kDa e é amplamente encontrada em secreções de animais, tais como saliva, líquido seminal e vaginal, lágrimas e no leite (GONZÁLEZ-CHÁVEZ, ARÉVALO-GALLEGOS & RASCÓN-CRUZ, 2009). Tem ação antimicrobiana devido a sua capacidade de ligar a átomos de ferro, inibindo a proliferação e o crescimento de bactérias gram-positivas e gram-negativas, bem como leveduras, fungos e protozoários por quelar o ferro disponível no ambiente (MARSHALL, 2004). O ponto isoelétrico desta proteína está localizado entre pH 8,0 e 8,5 (STEIJNS & VAN HOOIJDONK, 2000).

Figura 2. Estrutura tridimensional da lactoferrina.



Fonte: (COSTA ,2010)

A lactoferrina é geralmente utilizada em comprimidos de suplementação alimentar, iogurtes, leite desnatado, bebidas, em alimentos para animais de aquicultura. O uso desta proteína tem intuito de diminuir infecções, melhora a micro-flora intestinal,

alívio em inflamações e atividade antioxidantes. Essa proteína também é utilizada em produtos de cuidados higiênicos, enxaguantes bucais, géis e pastas de dente e goma de mascar, com a expectativa de contribuir para higiene e hidratação da boca (WAKABAYASHI, 2006).

3.2 Processo de Adsorção

A adsorção é um processo de separação seletiva de um ou mais constituintes contidos em uma fase fluida (líquida/gasosa) sobre superfícies sólidas. O material sólido utilizado para a separação é chamado de adsorvente, enquanto o material da fase fluida capaz de ser adsorvido é chamado adsorbato (COELHO, 2006).

No processo de adsorção as moléculas do adsorbato são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente. Assim a substância a ser adsorvida é atraída para a superfície do adsorvente a fim de compensar o desequilíbrio presente na zona interfacial (RUTHVEN, 1984).

O processo de transferência de massa pode ser afetado pelo tipo de adsorvente e pelo modo de preparação do mesmo, que define os tipos de grupos funcionais presentes na superfície. Outros fatores que também podem influenciar o processo de adsorção são: velocidade da agitação, temperatura, polaridade do solvente, relação sólido – líquido, tamanho das partículas do sólido, concentração inicial do adsorbato, pH da solução, outras espécies competitivas e impurezas na superfície do adsorvente (HAGHSERESHT et al., 2002).

De acordo com as forças envolvidas no contato entre o adsorbato e a superfície do sólido, o processo de adsorção pode ocorrer das seguintes formas: adsorção física ou fisioissorção e adsorção química ou quimioissorção.

A adsorção física, também chamada de Van der Waals, é um processo rápido e reversível, pois apresenta forças de atração intermoleculares relativamente fracas entre o adsorvente e o soluto (FOUST et al., 1982). O calor de adsorção liberado durante o processo varia de (4 a 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), neste processo ocorre à formação de multicamadas sobre a superfície do sólido (CRITTENDEN et al., 2005).

Já a adsorção química apresenta ligações fortes, pois ocorre compartilhamento de elétrons entre o sólido e a espécie adsorvida, envolvendo um rearranjo dos elétrons do fluido que interage com o sólido resultando na formação de monocamada sobre a superfície sólida. Esse tipo de adsorção é geralmente irreversível e envolve uma

quantidade de energia considerável, entre 80 e 450 kJ.mol⁻¹ (REYNOLDS & RICHARDS, 1995; FOUST et al., 1982; RUTHVEN,1997).

3.2.1 Equilíbrio de adsorção

No processo de adsorção, observa-se que, quando o adsorvente entra em contato com solução contendo o adsorbato, a concentração inicial do soluto (C_0) vai reduzindo até um determinado valor, que permanecerá constante após um determinado tempo, ou seja, a taxa em que as moléculas são adsorvidas na superfície se iguala a da quantidade desorvida, conhecida como concentração de equilíbrio (C_{eq}) (HABASHI, 1993; GEANKOPLIS, 1986; ALLEN, 2003). Este equilíbrio pode ser influenciado pelas propriedades químicas superficiais, pela heterogeneidade e pela estrutura interna do poro do adsorvente. O processo de transferência de massa entre o adsorbato e o a superfície do adsorvente também depende das diferenças entre as propriedades químicas do adsorvente e adsorbato (ARAÚJO et al., 2009).

Os dados de equilíbrio são representados na forma de gráficos que apresentam a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a concentração da fase fluida, em uma temperatura específica, conhecida como isotermas (LIMOUSIN et al., 2007).

3.2.2 Isotermas de Adsorção

A obtenção das isotermas de adsorção possui grande relevância, pois através delas é possível identificar a forma como a adsorção ocorrerá; se a purificação requerida foi obtida; dar uma estimativa da quantidade máxima de adsorbato que o adsorvente adsorverá, além de fornecer informações que determinam se o adsorvente possui a relação custo benefício favorável para a purificação do fluido (MORENO-CASTILHA, 2004). O modelo de isoterma de Langmuir é o mais utilizado para representar o equilíbrio sólido-líquido (GUIOCHON et al., 1994). No entanto, outros modelos podem ser eficientes e, às vezes, até melhores para descrever esses dados como os modelos de Toth, o de Freundlich, dentre outros (PEREIRA et al., 2014).

3.2.2.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir segue a teoria de que as moléculas são adsorvidas e aderem na superfície do adsorvente em sítios ativos definidos e bem localizados, cada

sítio pode acomodar apenas uma molécula da espécie adsorvida e a energia da molécula adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície. Devido à existência de um número fixo de sítios por unidade de massa de adsorvente, a adsorção pode ocorrer somente até que todos os sítios estejam ocupados. Isso ocasiona a formação de uma monocamada molecular completa de cobertura de adsorbato na superfície do adsorvente (CIOLA, 1981; COONEY, 1999; RUTHVEN, 1984). Este modelo é descrito pela Equação 1.

$$q = qS \frac{bC_{eq}}{1+bC_{eq}} \quad (1)$$

Onde:

qS = capacidade de saturação da monocamada ou seja é a quantidade máxima adsorvida na superfície (mg adsorbato/g adsorvente).

b = é a constante de equilíbrio que representa a afinidade entre o adsorbato e a superfície do adsorvente (L/mg).

C_{eq} = é a concentração do adsorbato em solução no equilíbrio (mg/L).

3.2.2.2 Isoterma de Freundlich

A equação de Freundlich foi obtida empiricamente (MASEL, 1996). Segundo Dinesh & Pittman (2006), esta equação descreve com muita precisão os dados de ensaios de adsorção em sistemas aquosos, além de descrever o equilíbrio em superfícies heterogêneas e a adsorção que ocorre em multicamadas. Este modelo não apresenta capacidade de saturação na superfície do adsorvente, a quantidade adsorvida aumenta indefinidamente com a concentração em solução. O modelo de Freundlich pode ser representado pela Equação 2.

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

Onde:

q = é a massa de soluto adsorvido no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

K = está relacionada com a capacidade de adsorção do sólido [$(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$].

C_{eq} = é a constante de equilíbrio entre a superfície do adsorvente e o adsorbato ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

n = é uma constante (adimensional) usualmente maior do que 1.

A partir do expoente $1/n$ é possível prever se adsorção é favorável ou desfavorável. Para valores no intervalo de $(0,1 < 1/n < 1)$ representam condições de adsorção favorável. Quanto mais próximo de 1 for o valor de $1/n$, mais favorável é a adsorção.

3.2.2.3 Isoterma de Toth

A isoterma de Toth (1971) é um modelo empírico, aplicada em processos de adsorção heterogênea. O modelo pode ser expresso pela Equação 3.

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

Onde: q_s e b têm o mesmo significado que na isoterma de Langmuir e n é o parâmetro de heterogeneidade da superfície do ponto de vista energético ($0 < n < 1$), se $n=1$ obtêm-se o modelo de Langmuir.

3.3 Carvão Ativado (CA)

O carvão ativado é um material de carbono com uma estrutura porosa altamente desenvolvida, uma elevada área superficial específica e são encontrados em sua superfície heteroátomos ligados aos átomos de carbono, principalmente O, N e H (GORGULHO et al., 2008). Quase todos compostos que possuem um alto teor de carbono podem ser utilizados na produção de carvão ativados, tais como: ossos de animais, serragem, algas, turfa, casca de coco, casca de babaçu, diversas madeiras, caroço de frutas, carvões minerais, resíduos de petróleo, dentre outros materiais carbonáceos. A escolha do material a ser ativado depende da sua pureza, preço, e seu potencial de ativação (GÜRSES et al., 2005; MASOUD et al., 2012).

3.3.1 Produção de Carvão Ativado

Os carvões ativados podem ser preparados empregando duas etapas: a carbonização pela pirólise do precursor e a ativação propriamente dita (ou oxidação). A carbonização ou pirólise é usualmente realizada em atmosfera inerte, em temperaturas que variam entre $500^{\circ}\text{C} - 800^{\circ}\text{C}$ (DI BERNARDO, 2005). Nesta etapa ocorre a remoção de todos os componentes voláteis e gases leves do material precursor (monóxido de carbono, CO, hidrogênio, H_2 , dióxido de carbono, CO_2 , e metano, CH_4), produzindo uma

massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a ativação posterior (WIGMANS, 1989).

O processo de ativação possui grande importância, pois esta fase promove um aumento da porosidade do carvão. Neste processo, ocorre o controle das características básicas do material carbonizado como: distribuição dos poros, área superficial específica, atividade química da superfície, resistência mecânica, entre outros, estando de acordo com a configuração requerida para uma aplicação específica. As etapas de carbonização e ativação podem ser realizadas simultaneamente (SWIATKOWSKI, 1999; ROCHA, 2006).

O processo de ativação pode ser realizado de duas maneiras: pela ativação física ou pela ativação química.

A ativação física consiste em tratamentos térmicos, com temperaturas relativamente elevadas entre (800 – 1000) °C, na presença de gases oxidantes tais como vapor d'água, oxigênio ou dióxido de carbono ou qualquer mistura destes gases. O objetivo do processo é aumentar o volume e o diâmetro dos poros formados durante a carbonização e criar novos poros (BANSAL, DONNET & STOECKLI, 1988; SWIATKOWSKI, 1999; FOO & HAMEED, 2011).

Na ativação química a carbonização e ativação ocorrem de forma simultânea na qual o material precursor é impregnado com certos agentes químicos, que desidrata o material de partida criando assim a estrutura porosa, e é termicamente decomposto. Usualmente, utilizam-se ácido fosfórico, cloreto de zinco, hidróxido de potássio ou carbonato de potássio, como agentes ativantes e aquecimento moderado entre (500 e 800) °C (SWIATKOWSKI, 1998; RADHIKA & PALANIVELU, 2006).

Ao se comparar os dois tipos de ativação observa-se que a ativação física apresenta como vantagem uma menor agressividade ao meio ambiente, pois essa ativação utiliza gases em baixas quantidades produzindo carvões com poros finos. Já a ativação química tem como vantagem o fato de ocorrer de forma simultânea a pirólise utilizando temperaturas menores e produzindo carvões com poros maiores (HU, SRINIVASAN & YAMING, 2001).

É crescente o número de pesquisas que visam desenvolver carvão ativado (CA) utilizando como material precursor resíduos agroindustriais, que possuam em sua composição alto teor de carbono. Ramos et al. (2009) utilizaram grãos de café defeituosos (preto, verde e ardido) para a preparação CA, com ativação por cloreto de zinco, e

avaliaram a remoção de compostos orgânicos em água. O carvão produzido apresentou potencial adsorvente para contaminantes do meio aquoso, podendo ser utilizados como fonte alternativa para a produção de materiais adsorventes de baixo custo.

Silva & Da Costa Tavares (2013) produziram CA de sementes de açaí para adsorção de sulfato de alumínio em água, comparando os resultados com duas espécies de carvão ativado comercial, uma granular e outra em pó. O material precursor foi submetido a pirólise a 700 °C durante 4 h. A ativação térmica foi realizada nas temperaturas de (500, 600 e 700) °C nos tempos de 1 h, 2 h e 3 h. Os CA's produzidos com sementes de açaí apresentaram maiores capacidades adsorptivas do que os carvões comerciais.

Guan, Lafit & Yap (2013), utilizaram uma mistura de bagaço de cana e casca de milho na preparação dos carvões ativados. Os materiais precursores foram carbonizados em diferentes temperaturas sob fluxo de N₂ durante 2 horas, seguido por ativação térmica utilizando ar como agente de gaseificação em diferentes temperaturas de ativação (600, 700 e 800)°C durante 40 min. O CA ativado em 800°C apresentou a maior área superficial.

Saka (2012), obteve carvões ativados a partir de caroço de azeitona (*Elaeagnus angustifolia*). Os carvões foram ativados quimicamente com cloreto de zinco em diferentes concentrações (20, 30, 40 e 50) %, e em diferentes temperaturas de (300, 400, 500 e 600) °C durante (15, 30, 45 ou 60) min, sob atmosfera de N₂. Os resultados obtidos demonstram que o aumento da temperatura de ativação produziu um aumento nas áreas superficiais do carvão ativado. A área máxima de superfície encontrada foi de 1289 m².g⁻¹ para os carvões ativados à temperatura de 600 °C com tempo de ativação de 30 min e 24 h de tempo de impregnação.

Prauchner & Rodriguez-Reinoso (2012), sintetizam carvões utilizando o endocarpo do coco como material precursor. Os carvões foram ativados fisicamente com CO₂ e quimicamente com H₃PO₄ e com ZnCl₂. Os resultados obtidos demonstraram que a ativação física permite a obtenção de tamanho de poros com maior precisão. Por outro lado, a ativação química com H₃PO₄ ou ZnCl₂ permite reduzir drasticamente a ocorrência espaços vazios, resultando em materiais com maior densidade.

3.3.2 Resíduo Precursor para Produção do Carvão Ativado- Endocarpo de coco

O coqueiro é uma planta de origem asiática, que foi introduzido no Brasil por volta de 1553, pelos portugueses. O seu fruto é o coco, constituído por uma epiderme lisa

esverdeada ou amarelada (epicarpo) (Figura 3). Logo abaixo do epicarpo está à camada de fibras conhecida como mesocarpo, o endocarpo fica mais no interior, é a uma camada pétrea e muito dura que envolve a parte comestível e a água de coco (FERREIRA, WARWICK & SIQUEIRA, 1998).

O endocarpo de coco é composto por hemicelulose, celulose e lignina. Devido a sua composição lignocelulósico é utilizado como material precursor na síntese dos carvões ativados, pois a estrutura destes materiais quando ativados torna-se altamente porosas, propriedade primordial em um bom adsorvente (SMÍSEK & CERNÝ, 1970).

Figura 3. Coco e seus constituintes.



Fonte: Fernando Luis Dultra Cintra, 2010

3.4 Carvão mesoporoso

Após os primeiros registros introduzindo a família de sílicas M41S com estrutura mesoporosa ordenada no início da década de 1990, a síntese de materiais mesoporosos sofreu um crescimento explosivo (MEYNEN, COOL & VANSANT, 2009).

Ryoo et al., (1999) fizeram referência a uma nova síntese de carvão mesoporoso regular, conhecido por CMK-1 (Carbon Mesostructure from Kaist), a partir da peneira molecular MCM-48 utilizando sacarose como fonte de carbono e como catalisador o ácido sulfúrico. A sacarose foi carbonizada sob vácuo ou atmosfera inerte a (800-1100)°C. Os carvões obtidos possuíam áreas superficiais específicas extremamente altas (> 1520 m²/g), elevado volume de poros (> 1,3 cm³/g).

Jun et al., (2000) sintetizaram um carvão mesoporoso designado como CMK-3, empregando a sílica SBA-15 como molde. Na síntese do carvão utilizou a sacarose como

precursor e ácido sulfúrico como catalisador, os autores observaram que CMK-3 era a primeira réplica inversa exata de seu molde.

Os carvões mesoporosos têm apresentado grandes potencialidades no âmbito dos novos adsorventes. Nos últimos anos tem-se assistido a um crescente interesse pelos materiais de carbono mesoporosos, devido à obtenção de poros com uniformidade de tamanho, forma e volume bem definidos (RYOO,2001; MAHATA et al., 2007; VAN DER VOORT et al., 2008; MA, LIU & YUAN, 2013).

3.4.1 Preparação dos carvões mesoporosos

Diferentes métodos para a preparação de carvão mesoporoso estão disponíveis na literatura, destacando-se o método de modelagem seqüencial, que é realizado geralmente por um procedimento cujos principais passos são (RYOO et al., 2001; SAKINTUNA & YURUM, 2005):

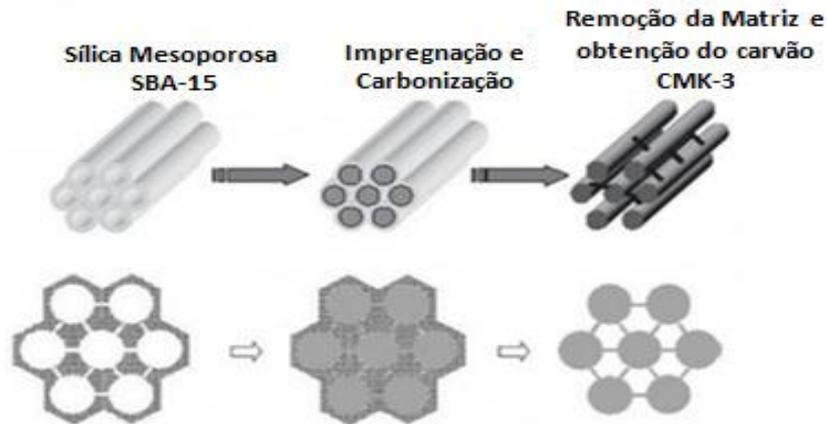
- Síntese da sílica mesoestruturada;
- Remoção de moléculas de surfactante, por calcinação, ou outras técnicas de extração da matriz;
- Enchimento dos poros do molde com precursores de carbono adequados por impregnação úmida, deposição de vapor químico ou combinação destes dois;
- Carbonização do material precursor no interior do sistema de poros do molde;
- Remoção do molde.

Neste método o sólido começa a se formar ao redor da molécula molde (template) através de uma ligação física entre o molde e o precursor, normalmente se utiliza como molde as sílicas, meso e macroporosas, e zeolitas e como material precursor de carbono hidrocarbonetos, sacarose entre outros (VINU, MORI & ARIGA, 2006).

Essas etapas são ilustradas na Figura 4, mas várias modificações podem ser realizadas em cada uma das etapas.

Na literatura são citados muitos precursores de carbono utilizado na preparação de carvão mesoporoso tais como, sacarose (RYOO et al, 1999), álcool furfurílico (ÁLVAREZ, VALDES-SOLIS & FUERTES, 2008), fenol (WANG et al., 2014) entre outros.

Figura 4. Método de moldagem empregada na obtenção do carvão mesoporoso ordenado (CMK-3) a partir da sílica mesoestruturada SBA-15. Etapa 1: impregnação e carbonização; etapa 2: Remoção do molde.



Fonte: Adaptado (SANTOS, 2008).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais e reagentes

O endocarpo de coco foi utilizado como material precursor na síntese do carvão ativado. O mesmo foi adquirido de comerciantes da feira livre da cidade Itapetinga-BA que trabalham com o processamento do fruto para venda da polpa ralada.

O soro de leite utilizado na preparação do carvão mesoporoso foi adquirido em um laticínio da cidade de Itapetinga-BA. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e as proteínas (β -lactoglobulina e lactoferrina) foram adquiridas comercialmente na Sigma-Aldrich.

4.2 Preparação e caracterização química do precursor de carbono utilizado na síntese do carvão ativado (endocarpo de coco)

O endocarpo de coco foi seco naturalmente, triturado em moinho e em seguida peneirado para obtenção de partículas com tamanho entre 0,297mm – 0,420mm (40 mesh).

O teor de cinzas foi determinado segundo a metodologia descrita pela AOAC (1995). O material precursor utilizado na síntese do carvão foi caracterizado em relação ao teor de lignina, fibras e celulose segundo a metodologia descrita por Silva e Queiroz (2002).

4.3 Lixiviação alcalina e caracterização química do precursor utilizado na síntese do carvão ativado (endocarpo de coco) após a lixiviação

O material precursor foi lixiviado segundo a metodologia descrita por Liou (2010). O endocarpo do coco foi misturado à uma solução de NaOH 0,5 mol.L⁻¹ e levado a ebulição num balão de fundo chato a 100°C durante 1 h sobre refluxo. Em seguida, utilizando uma bomba de vácuo a solução básica foi drenada e o resíduo lavado com água destilada até redução do pH em torno de 7. Após este procedimento o material foi seco em estufa a 105°C por 24 h. Em seguida foram determinados os teores de cinzas, hemicelulose, lignina e celulose seguindo a mesmas metodologias utilizadas anteriormente.

4.4 Preparação do carvão ativado

4.4.1 Ativação química com cloreto de zinco – ZnCl₂

A ativação química foi realizada segundo o método descrito por Prauchner & Rodriguez-Reinoso (2012), com algumas modificações. Após a lixiviação o material precursor foi impregnado com cloreto de zinco (8 g de ativante / g de precursor) e 2 mL de água, a uma temperatura de 80°C por 2 h, sob agitação constante. Em seguida o material impregnado foi seco em estufa a 80°C por período de 72 h. A carbonização do material foi realizada em forno tipo mufla (FDG 2P-S) a uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ até atingir 500°C, sendo mantida nesta temperatura por 2 h sob fluxo de nitrogênio (50 ml.min⁻¹). Após a carbonização o material foi misturado a uma solução de ácido clorídrico (0,1 mol.L⁻¹), para remover os compostos de zinco remanescentes. A mistura foi aquecida a 100°C durante 1 h em refluxo. Em seguida, utilizando uma bomba de vácuo, a solução ácida foi drenada e o carvão ativado lavado com água destilada, até redução do pH em torno de 7,0, e seco a 105°C durante 24 h. O carvão ativado obtido foi armazenado embalagem hermeticamente fechada.

4.5 Síntese do carvão mesoporoso

4.5.1 Obtenção da sílica

Na obtenção do carbono mesoporoso, foi utilizado como molde à sílica mesoporosa SBA-15. Esse sólido foi sintetizado seguindo o método de Zhao et al. (1998)

usando um tribloco copolímero (Pluronic P123), como agente direcionador de estrutura, em meio ácido. Nesse método, 4 g do direcionador foram dissolvidos sob agitação a 40 °C em mistura contendo 30 g de água deionizada e 120 g de uma solução 2 mol.L⁻¹ de ácido clorídrico. Após completa dissolução do agente direcionador de estrutura, foi adicionado 8,5 g de tetraetilortossilicato (TEOS) e a mistura resultante foi mantida a 40 °C por 20 h e, posteriormente, a 80 °C (temperatura de envelhecimento) durante 48 h. Em seguida, o sólido foi separado por centrifugação e lavado com água deionizada, sendo separado novamente por filtração. O sólido resultante foi seco a 60 °C e calcinado a 550 °C, por 6 h, sob taxa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹. Foram sintetizados também sílicas utilizando temperaturas de envelhecimento de 105 °C e 120 °C, para estudar o efeito da temperatura de síntese sobre a porosidade do material.

4.5.2 Obtenção do carvão mesoporoso

A síntese do carbono mesoporoso foi baseada no método desenvolvido por Yu, Yoon & Chai (2001) com adaptações. Na primeira etapa a SBA-15 calcinada foi adicionada ao soro de leite com 20 % de sólidos (g de SBA-15/ 5ml de solução de soro), e a suspensão resultante mantida em repouso por 24 h. Após esse período, a suspensão foi aquecida até 100 °C (taxa de aquecimento de 1 °C.min⁻¹) e mantida nessa temperatura por 6 h. Em seguida, a temperatura foi elevada até 160 °C (taxa de aquecimento de 1 °C.min⁻¹) e mantida nesse patamar por 6 h. Na segunda etapa, o compósito sílica SBA-15/soro formado foi adicionada novamente ao soro de leite com 10 % de sólidos (g de SBA-15/ 5ml de solução de soro). A mistura resultante foi novamente aquecida, sob as mesmas condições empregadas na etapa anterior. O compósito obtido foi carbonizado a 800 °C (taxa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹), sob fluxo de nitrogênio (100 mL.min⁻¹) durante 7 h. Em seguida o compósito carbono/sílica, foi imerso em uma solução de ácido fluorídrico 40 % e mantido em repouso por 24 h. Após dissolução da sílica, o carvão foi lavado com uma solução alcoólica, filtrado e finalmente seco a 110 °C por 12 h.

4.6 Rendimento e caracterização do carvão ativado e do carvão mesoporoso

4.6.1 Rendimento do processo

O rendimento do processo de síntese dos carvões foi calculado através da Equação 4.

$$R_c(\%) = \frac{m_c}{m_r} \times 100 \quad (4)$$

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

4.6.2 Teor de cinzas do carvão ativado

O conteúdo de cinzas foi determinado por incineração do material em forno tipo mufla a 600 °C, segundo metodologia descrita por (Silva e Queiroz, 2002).

4.6.3 pH do ponto de carga zero do carvão ativado e do carvão mesoporoso

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o pH em que a superfície do carvão possui carga neutra. A metodologia empregada para sua determinação é denominada “experimento dos 11 pontos”, e foi descrita por Regalbuto & Robles (2004). Foram preparadas soluções de NaCl 0,10 mol.L⁻¹ com diferentes valores de pH (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 e 12) usando água deionizada recém fervida à temperatura ambiente. O pH de cada solução foi ajustado no valor requerido com solução de HCl ou NaOH 0,50 mol.L⁻¹. Aproximadamente, 50 mg da amostra de carvão ativado foi misturada com 50 mL de soluções de NaCl 0,10 mol.L⁻¹ com diferentes valores de pH inicial. Os tubos de ensaio foram agitados por 24 h em um agitador orbital. O pH final foi medido e construído o gráfico, colocando-se o pH final versus o pH inicial. O PCZ corresponde à faixa onde o pH final se mantém constante independentemente do pH inicial, ou seja a superfície comporta-se como um tampão.

4.6.4 Espectrofotometria de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os grupos funcionais das amostras de carvão ativado e carvões mesoporosos foram identificados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. Os espectros foram registrados em um espectrômetro Bruker – VERTEX 70 no CETENE.

Foi utilizada o procedimento ATR-refletância total atenuada, com pastilhas da amostra diluída em brometo de potássio de aproximadamente 4 a 8% em peso, usando como porta amostra uma janela de alumínio de 1,0 cm de diâmetro.

4.6.5 Difração de Raios X (DRX)

Utilizou-se a difração de Raios X para obter informações sobre o ordenamento estrutural do moldes de sílica SBA-15 e dos carvões mesoporosos obtidos.

Os experimentos de difração de Raios X (DRX) foram realizados em um equipamento BRUKER modelo D8 ADVANCE utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ (40 kW e 40 mA) na faixa de $0,6^\circ \leq 2\theta \leq 10^\circ$ e $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$. Utilizou-se a potência de 1600 V, fenda de 0,2 mm e o método de escaneamento contínuo nas análises a ângulos acima de 10° . Nas análises a ângulos baixos ($0,6^\circ \leq 2\theta \leq 10^\circ$), utilizou-se a fenda 0,1 mm, tamanho de passo para 2θ de $0,01^\circ$ com tempo de contagem de 1 s por passo.

4.6.6 Medida de Porosidade e Área Superficial Específica

As isotermas de adsorção e dessorção das amostras do carvão ativado obtido foi determinada em um equipamento Micromeritics modelo ASAP 2420, utilizando aproximadamente 0,15 g de amostra. Antes das medidas, as amostras foram submetidas a uma etapa de pré-tratamento. Posteriormente foram obtidas isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a $-195,85^\circ\text{C}$. A área superficial específica foi determinada pela equação de BET (BRUNAUER, 1938). A distribuição de poros foi obtida a partir da isoterma de dessorção utilizando o método BJH (BARRET, 1951), enquanto que o volume dos microporos foi determinado pela análise t-plot a partir da isoterma de adsorção (LIPPENS, 1964).

4.7 Testes adsortivos da (β -lg) em carvão ativado

4.7.1 Efeito do pH no processo adsortivo

Para estudar o efeito do pH sobre o processo de adsorção aproximadamente 0,010 g do carvão ativado foram adicionados a tubos contendo 5 mL das soluções da proteína (β -lactoglobulina), na concentração de $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, e o ajuste do pH foi realizado com adição de solução tampão fosfato de potássio (20 mM) para os valores de pH 3,0, 7,0 e 9,0. Os tubos foram colocados sob agitação constante de 20 rpm (em agitador orbital) por 24 h, em temperatura ambiente, e em seguida foram centrifugados (CENTRIBIO 80-2B).

A partir dos valores de absorbância das soluções, lidos no espectrofotômetro e da curva analítica, foi determinada a capacidade adsortiva (Equação 5).

$$q = \frac{VC_{in} - VC_{eq}}{m_{ads}} \quad (5)$$

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

A eficiência do processo adsortivo foi obtida a partir dos valores de concentração inicial e final da solução (Equação 6).

$$\varepsilon = \left[\frac{VC_{in} - VC_{eq}}{VC_{in}} \right] \times 100\% \quad (6)$$

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

4.7.2 Estudo do efeito da quantidade de carvão ativado

Para avaliar o efeito da massa de adsorvente na eficiência de adsorção, diferentes massas de carvão ativado (0,010 g; 0,025 g; 0,050 g) foram adicionadas em tubos contendo 5 mL da solução de β -lactoglobulina com concentração inicial de 500 ppm em pH 3,0. Os tubos foram mantidos sob agitação constante (20 rpm), em um agitador orbital, em temperatura ambiente, por um período de 24 h, e em seguida a solução foi centrifugada (CENTRIBIO 80-2B).

4.7.3 Tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção do carvão ativado

Para determinar o tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção, a massa de carvão, escolhida no estudo de massa, foi adicionada aos tubos contendo 5 mL da solução de cada proteína com concentração inicial de 500 ppm (a mesma do estudo de massa), em pH 3,0. Os tubos foram mantidos sob agitação constante (20 rpm), em um agitador orbital em temperatura ambiente. A cada tempo pré-determinado, os tubos foram retirados e a leitura da absorbância das soluções foi realizada. O equilíbrio do processo foi atingido quando os valores da concentração da solução se mantiveram constantes com o tempo.

As cinéticas de adsorção são usualmente descritas pelos modelos de pseudo primeira-ordem (LAGERGREN, 1898) e de pseudo segunda-ordem (HO et al., 1996)

para a maioria dos sistemas adsorvente-adsorbato (Tabela 2). Dessa forma, os modelos não-lineares propostos foram ajustados aos dados experimentais.

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

Pseudo primeira ordem	$q_t = q_e [1 - e^{-k_1 t}]$	(7)
Pseudo segunda ordem	$q_t = \frac{k_2 t q_e^2}{1 + k_2 q_e t}$	(8)

Em que: q_e e q_t são as quantidades adsorvidas (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente; k_1 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo primeira-ordem (min^{-1}); k_2 é a constante de velocidade de pseudo segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

A constante k_2 foi utilizada para calcular a velocidade de adsorção inicial h ($\text{mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), para o $t \rightarrow 0$, de acordo com a Equação 9.

$$h = k_2 q^2 \quad (9)$$

4.7.4 Isotermas de adsorção do carvão ativado

Para determinar as isotermas de adsorção a massa de carvão ativado, escolhida através do estudo de massa foi adicionada à tubos contendo 5 mL da solução de β -lactoglobulina com diferentes concentrações (100 ppm a 2250ppm) em pH 3,0. Os tubos foram mantidos sob agitação constante (20 rpm) em um agitador orbital nas temperaturas de estudo (20°C, 30°C e 40°C). Para controlar a temperatura, foi utilizada uma estufa BOD (Logen Scientific LG340FT220-RBC). Após o tempo necessário para atingir o equilíbrio do processo adsorativo os tubos foram centrifugados (CENTRIBIO 80-2B). Os modelos da Tabela 3 foram ajustados aos dados experimentais.

Tabela 3. Modelos não-lineares de isotermas de adsorção.

Langmuir	$q = q_s \frac{b C_{eq}}{1 + b C_{eq}}$	(10)
Freundlich	$q = a C_{eq}^{1/n}$	(11)
Toth	$q = q_s \frac{b C_{eq}}{[1 + (b C_{eq})^n]^{1/n}}$	(12)

Em que: q (mg.g^{-1}) é a capacidade adsorviva; C_{eq} (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.

4.8 Testes adsortivos da (β -lg) em carvão mesoporoso

Para a realização do estudo do efeito do pH no processo adsortivo da (β -lg) foi utilizado três amostras de carvão mesoporoso obtido a partir das sílicas SBA-15 sintetizadas empregando diferentes temperaturas de envelhecimento (80°C, 105°C e 120°C). O estudo do tempo necessário para alcançar o equilíbrio e a determinação das isotermas foi realizado com o carvão mesoporoso CM80. Essa amostra foi escolhida em função dos resultados obtidos para os estudos iniciais com as três amostras (CM80, CM105 e CM120).

4.8.1 Efeito do pH no processo adsortivo

O efeito pH sobre o processo adsortivo foi estudado utilizando as três amostras de carvão mesoporoso obtidas a partir das sílicas SBA-15 sintetizadas em diferentes temperaturas (CM80, CM105 e CM120). Aproximadamente 0,025g de cada carvão mesoporoso foram adicionados a tubos contendo 5 mL da solução da proteína (β -lactoglobulina), na concentração de 500 mg.L⁻¹, e o ajuste do pH foi realizado com adição de solução tampão fosfato de potássio (20 mM) para os valores de pH 3,0 ,7,0 e 9,0. Seguindo a mesma metodologia utilizada no estudo de pH do carvão ativado.

4.8.2 Tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção

Para determinar o tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção, aproximadamente 0,025 g de carvão mesoporoso, foram adicionados aos tubos contendo 5 mL da solução da proteína (β -lactoglobulina), na concentração de 500 mg.L⁻¹ (a mesma do estudo de massa), em pH 7,0. Seguindo a mesma metodologia utilizada na determinação do tempo de equilíbrio do carvão ativado.

4.8.3 Isotermas de adsorção

Para determinar as isotermas de adsorção aproximadamente 0,025g de carvão mesoporoso CM80, foram adicionadas à tubos contendo 5 mL da solução de β -lactoglobulina com diferentes concentrações (100 ppm a 2250 ppm) em pH 7,0. Seguindo a mesma metodologia utilizada na obtenção das isotermas do carvão ativado.

4.9 Testes iniciais da adsorção da lactoferrina em carvão ativado e em carvão mesoporoso

Para determinar a eficiência e dos carvões, aproximadamente 0,025 g do carvão ativado e do carvão mesoporoso CM80 foram adicionados a tubos contendo 5 mL da solução da proteína (lactoferrina), na concentração de 100 mg. L⁻¹ em soluções de pH 3,0 e pH 7,0. Os tubos foram colocados sob agitação constante de 20 rpm (em agitador orbital) por 24 h, em temperatura ambiente, e em seguida foram centrifugados (CENTRIBIO 80-2B).

A partir dos valores de absorvância das soluções, lidos no espectrofotômetro e da curva analítica, foi determinada a eficiência do processo (Equação 6).

4.10 Quantificação das proteínas após cada teste adsortivo

Os sobrenadantes obtidos após a centrifugação foram filtrados utilizando filtro de seringa de PTFE hidrofílico, poro 0,45 µm, diâmetro do filtro 25 mm e a quantificação das proteínas (β-Ig e Lactoferrina) foi realizada por leitura direta em espectrofotômetro (Quimis 0898UV2) no comprimento de onda de 280 nm. O experimento foi realizado em triplicata com três repetições.

4.11 Análise Estatística

Os testes adsortivos de efeito da massa, cinética e isothermas foram realizados em triplicata e com três repetições. Os modelos de cinética e de isothermas de adsorção foram ajustados aos dados experimentais. Os gráficos para todos os resultados foram feitos no software SigmaPlot 11.0. Os modelos foram avaliados de acordo com o coeficiente de determinação (R²) e com a raiz quadrada do erro médio (RQEM), conforme a Equação 13.

$$RQEM = \sqrt{\frac{\sum(\hat{Y}-Y)^2}{N}} \quad (13)$$

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

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do precursor de carbono antes e após a lixiviação alcalina

Os resultados da caracterização química do endocarpo do coco in natura e lixiviado estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Caracterização do material precursor (endocarpo de coco) antes e após a lixiviação alcalina.

Material	Cinzas (%)	Lignina(%)	Celulose (%)	Hemicelulose (%)
In natura	2,61 ± 0,01	15,20 ± 0,05	10,35 ± 0,28	33,70 ± 0,07
(Lixiviado NaOH)	1,54 ± 0,03	3,80 ± 0,03	10,85 ± 0,27	33,91 ± 0,03

O processo de lixiviação com hidróxido de sódio (NaOH) aplicado promoveu uma redução no teor de cinzas presente no resíduo in natura, devido à remoção dos componentes inorgânicos. Essa redução pode levar a um aumento da área superficial dos carvões produzidos, pois a redução no teor de compostos inorgânicos favorece o processo de ativação (LI & WANG, 2008). Observa-se que não houve diferença para celulose e hemicelulose. No entanto ocorreu redução de 85 % no teor lignina do material precursor. Isso ocorreu, pois o meio alcalino ataca as fibras e a durabilidade do compósito, rompendo as cadeias de lignina e desintegrando a celulose (SMÍSEK & CERNY, 1970).

5.2 Rendimento e caracterização do carvão ativado e do carvão mesoporoso

O valor de rendimento encontrado para o carvão ativado foi de 20,94%, considerando a massa inicial do precursor in natura. Esse resultado é inferior ao reportado por Andrade (2004) que ao sintetizar carvão a partir de endocarpo de coco encontrou rendimento variando entre (26% e 29%). Essa diferença ocorreu possivelmente devido a metodologia utilizada, pois no presente estudo o material precursor foi lixiviado com NaOH diminuindo o teor de lignina em 85%. Essa redução no teor de lignina levou a uma redução no rendimento do carvão, uma vez que o teor de lignina é diretamente proporcional ao rendimento do carvão, pois esse componente é extremamente resistente a decomposição térmica (BRITO & BARRICHELO,1977). Contudo este valor está dentro dos padrões, assemelhando-se aos resultados de rendimento encontrados na literatura utilizando outros precursores agroindustriais, tais como: caroço de buriti

22,32% (PINTO, SILVA & SARAIVA, 2013), endocarpo de macadamia 26,6% (PEZOTI et al.,2014) e de 20% a 30% para casca do cacau e caroço da siriguela (PEREIRA et al.,2014).

Os rendimentos encontrados para as três amostras de carvão obtidos em diferentes temperaturas de síntese estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Rendimento do carvão mesoporoso obtidos a partir dos moldes de SBA-15 sintetizados em diferentes temperaturas de envelhecimento.

Temperatura ° C	Rendimento (%)
80	20,64%
105	38,39%
120	14,43%

Através da análise da Tabela 5, foi possível observar que o rendimento do carvão mesoporoso foi maior quando se utilizou a sílica sintetizada a 105 °C. Para a temperatura de 120 °C o rendimento foi menor comparado as outras temperaturas. Este valor foi superior ao reportado por Lu, Tüysüz & Schüth (2008), ao sintetizar carvão mesoporoso a uma temperatura de 130 °C utilizando SBA-15 como molde e o Azul de Alcian como precursor de carbono obtendo (18%) de rendimento. O rendimento está associado ao tamanho de poros do molde e a conexões entre os mesmos, que controla a quantidade de precursor de carbono infiltrado. O menor rendimento observado para a temperatura de síntese de 120°C pode estar associado a perdas durante o processo de carbonização, tendo em vista que a mesma não foi realizada utilizando celas de calcinação.

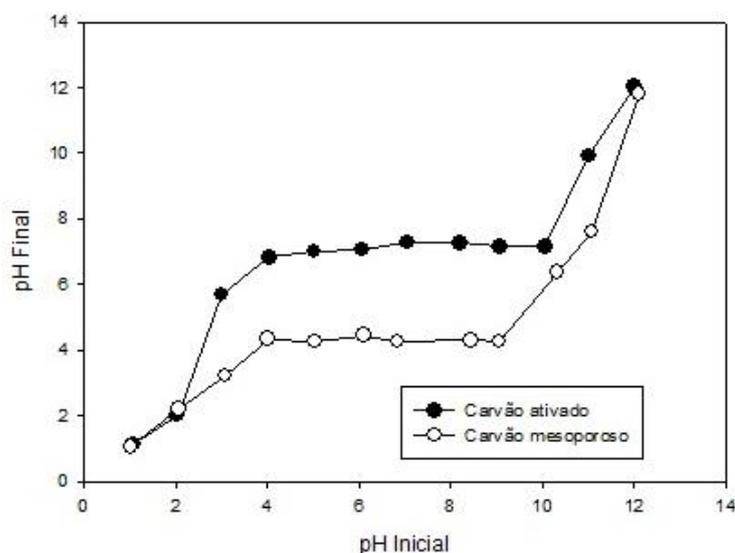
Os resultados encontrados mostram um efeito tampão na faixa de pH 7,1 para o carvão ativado e 4,2 para o carvão mesoporoso, sendo considerado como o ponto de carga zero. Em soluções com pH abaixo do ponto de carga zero a superfície do carvão ativado é protonada, favorecendo a adsorção de compostos com carga negativa, e conseqüentemente é desprotonada em pH acima deste valor, favorecendo o comportamento oposto (VIEIRA et al., 2010).

O teor de cinzas encontrado no carvão ativado foi de 9,78%, este valor foi superior ao reportado por Liou (2010), que ao sintetizar carvões ativados a partir de bagaço de cana e casca de semente de girassol obtiveram materiais com um teor de cinzas variando entre (0,45 e 3,85) % e (0,25 e 1,16) %, respectivamente, sendo estes precursores

submetidos a lixiviação alcalina como o precursor do presente estudo. O aumento do teor de cinzas entre o material precursor e o carvão obtido pode estar relacionado ao método de ativação e a quantidade de agente ativante empregada, que não foi efetivamente removidos durante a lixiviação em meio ácido. No entanto não foi observado efeito negativo no alto teor de cinzas encontrado.

De acordo com análise do gráfico (Figura 5) foi observado que o ponto de carga zero do carvão ativado e do carvão mesoporoso foi igual a pH 7,1 e 4,2, respectivamente.

Figura 5. Valores de pH inicial e final no experimento de medida do ponto de carga zero.



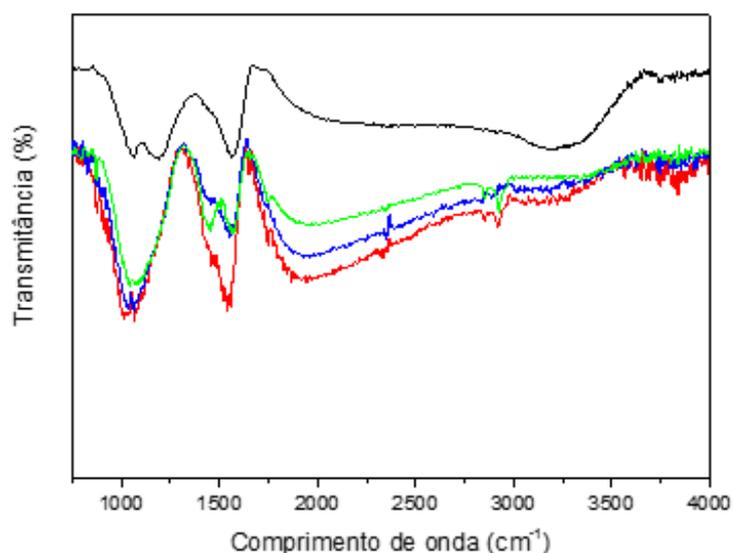
5.2.1 Espectrofotometria de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os grupos funcionais podem influenciar nas propriedades físicas e químicas dos materiais de carbono. A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para caracterizar os materiais baseados em carbono, objetivando obter informações sobre a presença de grupos funcionais. Os espectros são apresentados na Figura 6.

O espectro do CA apresentou bandas nos comprimentos de onda em aproximadamente 1059 cm^{-1} , 1189 cm^{-1} , 1570 cm^{-1} e 3227 cm^{-1} . Os carvões mesoporosos também apresentaram bandas em 1059 cm^{-1} e 1570 cm^{-1} . Já os carvões CM80 e CM120 apresentaram uma banda em 2920 cm^{-1} que não foi observada no carvão CM105. O carvão CM120 apresentou uma banda em 1443 cm^{-1} que não foi observada nas outras amostras.

A banda em 1570 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento C=O de carbonilas, ácidos carboxílicos e lactonas. As bandas em 1059 cm^{-1} e 1189 cm^{-1} são atribuídas a presença de estiramento C-O e a deformação O-H em álcoois e grupos carboxílicos. A banda característica do grupamento metil (C-H) foi observada nos carvões CM80 e CM120 em comprimento de onda de 2920 cm^{-1} . Por fim, a banda 3227 cm^{-1} observada no CA pode ser atribuída as vibrações do grupo OH dos ácidos carboxílicos (BAI, 2009). Desta forma pode-se inferir que os carvões apresentam em sua superfície grupos carbonila e lactona.

Figura 6. Espectros de FTIR do CA (—), CM80 (—), CM105 (—) e CM120 (—)



5.2.2 Difração de Raios X (DRX)

Através do estudo dos padrões de difração de raios X é possível inferir sobre o ordenamento estrutural dos materiais obtidos. Dessa forma, foram obtidos difratogramas dos molde mesoporosos (S80, S105 e S120) e dos carvões mesoporoso em ângulos baixos e ângulos maiores que 10° . Os difratogramas das amostras de sílica (Figura 7) apresentaram três picos resolvidos que podem ser indexados com os planos (100), (110) e (200), associados com a simetria hexagonal 2-D $p6mm$, indicando a presença de um arranjo nanoporoso ordenado no material sintetizado (CAO, 2007). Nenhum pico foi encontrado, em ângulos superiores a $2\theta = 10^\circ$ (não mostrado), indicando a ausência de fases cristalinas na amostra e mostrando que a SBA-15 foi obtida como uma fase pura.

Entretanto, os carvões C80, C105 e C120 não apresentaram o mesmo ordenamento dos respectivos moldes (Figura 8).

Figura 7. Difratomogramas de raios X em ângulos baixo das amostras de sílica SBA-15.

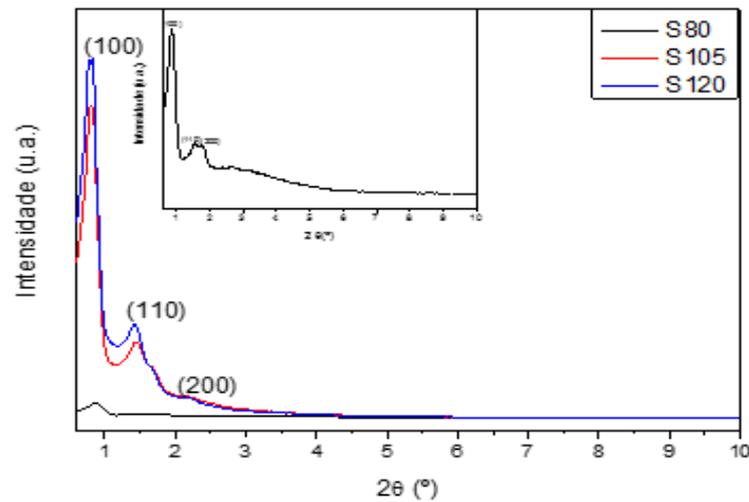
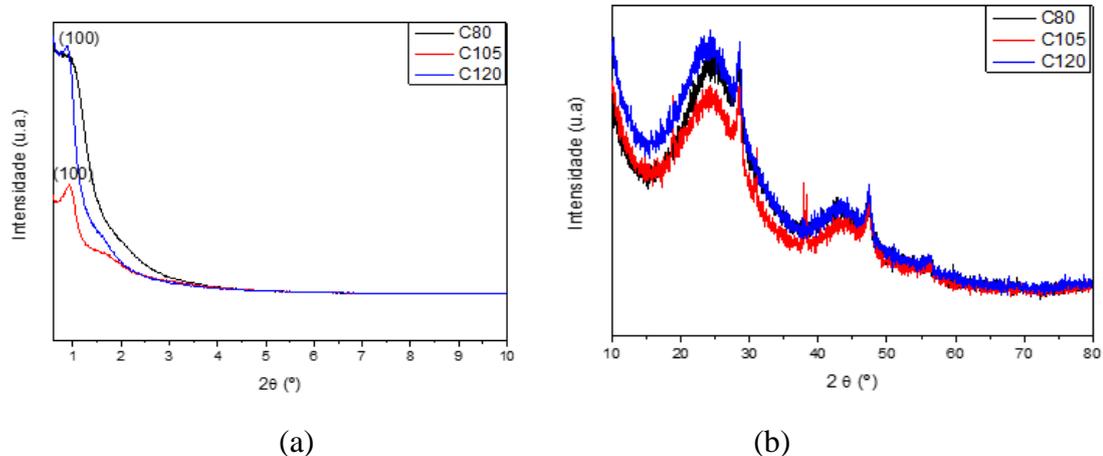


Figura 8. Difratomogramas de raios X em ângulos baixo (a) e ângulos maiores que 10° (b) das amostras de carvão mesoporoso.



O pico (100), reflexão característica da estrutura hexagonal $p6mm$, apresentou uma intensidade mais baixa para as amostras C105 e C120 e a formação de um ombro na amostra C80. Ocorreu o desaparecimento dos picos (110) e (200), com a formação de um ombro. Sendo que para a amostra C105 esse ombro apresentou uma intensidade um pouco maior. Esses resultados mostram que o ordenamento a longa distância foi perdido, enquanto o ordenamento a curta distância foi mantido. O padrão de difração das amostras (Figura 8b), em ângulos maiores que 10°, apresentou dois halos amorfos, típicos de

materiais de carbono, e picos situados em 2θ aproximadamente iguais a 28° , 38° , 48° e 56° característicos da estrutura gráfica de carvões (SEVILLA, 2006). Esses resultados mostram que a utilização de soro do queijo leva a formação de estrutura gráfica em carvões mesoporosos.

5.2.3 Medida de Porosidade e Área Superficial Específica

Analisando os resultados apresentados na Tabela 6, pode-se notar que não houve diferença significativa entre os valores de área das amostras de carvão mesoporosos, porém como esperado o CA apresentou uma área mais elevada em virtude da presença de microporos.

Tabela 6. Propriedades texturais das sílicas mesoporosas SBA-15, dos materiais de carbono obtidos utilizando a sílica-SBA-15 como molde e do carvão ativado (CA).

Amostra	S_g (m ² /g)	D_p (nm) ^a	V_{meso} (cm ³ /g)	V_{Micro} (cm ³ /g)
S80	648	6,08	0,80	0,022
S105	160	6,62	0,28	-
S120	493	8,55	1,45	-
C80	793	5,48	0,95	-
C105	795	5,53	1,23	-
C120	787	6,69	1,30	-
CA	922	3,63	0,47	0,66

^aMáximo da distribuição de tamanho de poro;

Segundo Zhao et al.(1998) o aumento da temperatura de síntese favorece o aumento dos poros do carvão formado, esse fato pode ser comprovado pelos resultados encontrados.

O maior ordenamento do C105 e C120 observado no DRX está de acordo com o resultado da análise textural, pois esses dois materiais apresentaram um maior volume de mesoporos, ou seja, um melhor ordenamento dos poros.

Como o diâmetro de poro dos carvões mesoporosos foram próximos não se deve observar diferença na capacidade adsortiva dos mesmos. Porém, o menor diâmetro observado foi para o CA, o que levar a um mecanismo de adsorção não apenas por penetração nos poros, mas também por interações superficiais.

5.3 Testes adsortivos da (β -lg) em carvão ativado e em carvão mesoporoso

5.3.1 Efeito do pH no processo adsortivo

Os resultados obtidos para o estudo da variação do pH no processo de adsorção da proteína β -lactoglobulina no carvão ativado e no carvão mesoporoso (obtidos a partir de moldes de sílica mesoporosa SBA-15 sintetizadas em diferentes temperaturas de envelhecimento) estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Estudo da variação do pH sobre a adsorção da β -lactoglobulina em carvão ativado (CA) e em carvões mesoporosos (CM).

AMOSTRA	pH	q (mg.g ⁻¹)	ϵ (%)
CA	3,0	93,37	89,02 %
CA	7,0	18,95	3,45%
CA	9,0	20,85	4,33%
CM80	3,0	96,54	96,79%
CM80	7,0	96,37	95,76%
CM80	9,0	89,51	89,62%
CM105	3,0	94,43	95,68%
CM105	7,0	94,59	95,85%
CM105	9,0	94,30	94,55%
CM120	3,0	94,17	95,42%
CM120	7,0	95,73	96,37%
CM120	9,0	93,98	94,16%

Através do estudo do efeito do pH na adsorção em carvão ativado foi possível observar que em pH 3,0 obtêm-se os melhores valores para capacidade adsortiva e eficiência, indicando que esse pH é o melhor entre os avaliados para a realização dos

testes posteriores. Mudanças no pH afetam o processo adsorptivo por meio da dissociação de grupos funcionais presentes nos sítios ativos do adsorvente (MALL et al., 2006). O pH da solução, juntamente com o ponto de carga zero do adsorvente são fatores de extrema importância no processo de adsorção de compostos orgânicos, pois permitem prever a carga superficial destes. Como o melhor pH (3,0) foi abaixo do pH do ponto de carga zero (7,1), acredita-se que a adsorção ocorra exatamente pela atração de grupos aniônicos da proteína em relação à carga superficial positiva do material sólido.

O pH da solução (3,0) também foi menor que o pH do ponto isoelétrico da proteína β -lg (5,2), apresentando assim carga igual à da superfície do carvão ativado. Dessa forma o processo de adsorção poderá ocorrer mesmo em valores de pH onde a carga total da proteína possua o mesmo sinal que a superfície do carvão, pois as proteínas apresentam em sua cadeia polipeptídica aminoácidos distintos com caráter ácido, neutros ou básicos (WANG et al., 2012), podendo interagir com a superfície dos adsorventes por forças hidrofóbicas. Esta observação foi semelhante ao do estudo do processo de adsorção de proteínas realizado por Norde et al., (1992), onde foi observado que as proteínas de estabilidade estrutural muito baixa, podem adsorver, mesmo sob as condições aparentemente desfavoráveis de superfícies repelentes electrostaticamente.

Os testes para análise do efeito do pH no processo de adsorção da β -lactoglobulina em carvão mesoporoso demonstraram que variação do pH e a diferença de temperatura utilizada na síntese da sílica não exerceu influência sobre o processo de adsorção, a eficiência na adsorção da β -lactoglobulina foi praticamente a mesma em todos os valores de pH estudados. Diante disto, os outros testes adsorptivos foram realizados apenas com a amostra CM80, pois a capacidade adsorptiva em pH 7,0 foi ligeiramente superior as demais amostras de CM.

Ao comparar a eficiência do processo de adsorção da β -lactoglobulina em carvão ativado com o carvão mesoporoso foi possível observar que o carvão mesoporoso apresenta maior eficiência de adsorção. Essa diferença pode ser atribuída à uniformidade ao ordenamento estrutural, tamanho, forma e volume dos poros do carvão mesoporoso.

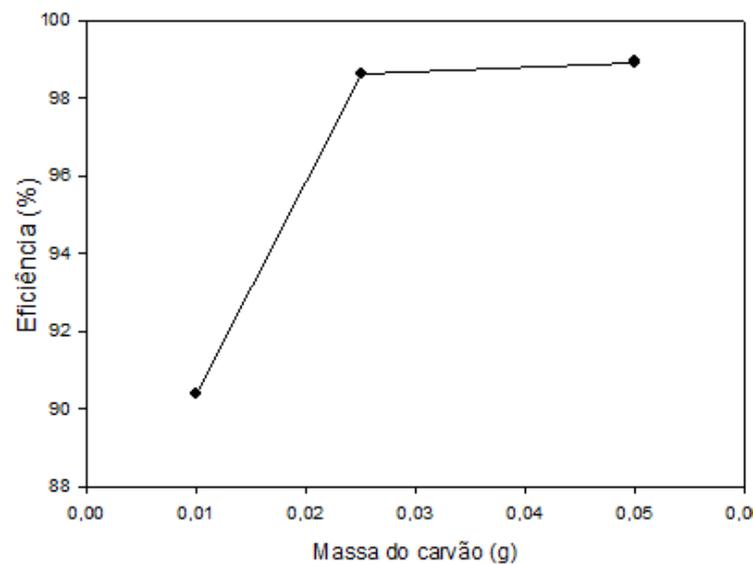
5.3.2 Estudo do efeito da quantidade de carvão ativado

De acordo com análise dos resultados obtidos para o estudo de massa do carvão ativado (Figura 9) foi possível verificar que a eficiência de adsorção da β -lactoglobulina aumenta com o aumento da massa do carvão ativado até um valor de 0,025g. As massas

de 0,025g e 0,050g do adsorvente, apresentaram valores semelhantes de eficiência de adsorção. Diante disto, a massa de carvão ativado escolhida para os testes posteriores foi de 0,025 g. Objetivando padronizar a massa utilizada nos demais testes não foi realizado estudo de massa para o carvão mesoporoso, sendo utilizada a mesma massa escolhida no estudo de massa do carvão ativado.

O estudo da quantidade de carvão utilizada no processo de adsorção é de extrema importância, pois apresenta a massa ideal para que ocorra uma extração satisfatória. Quando se utiliza massa relativamente pequena pode não ser suficiente para obter uma eficiência desejável. No entanto, quando se utiliza uma massa de adsorvente elevada pode se obter uma eficiência desejável, mais com aumento significativo nos custos do processo.

Figura 9. Estudo de massa do carvão ativado



5.3.3 Tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção

Os resultados do estudo do equilíbrio de adsorção da β -lactoglobulina com o tempo (Figura 10) demonstram que a partir de 165 min a capacidade adsortiva se manteve constante para o carvão ativado, com capacidade adsortiva q_e de cerca de $100 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, e para o carvão mesoporoso (Figura 11) foi de 30 min, com uma capacidade adsortiva de cerca de $97 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Os resultados encontrados para os dois carvões, tanto o ativado quanto o mesoporoso, mostraram tempos de equilíbrio menores e capacidades adsortivas maiores do que a reportada por Sarvi et al. (2014) em estudo de adsorção da β -lg em sílica mesoporosa FDU-12, onde o equilíbrio foi atingido em 25 h com uma capacidade adsortiva de $q_e=90 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Figura 1010. Tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção da β -Ig em carvão ativado.

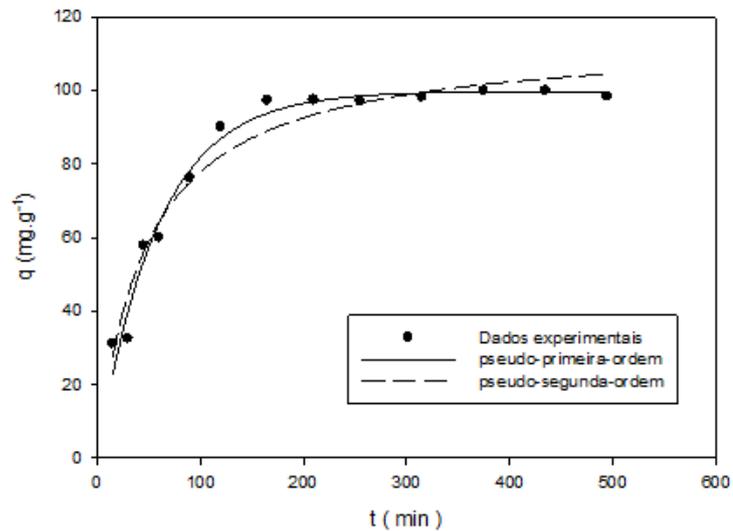
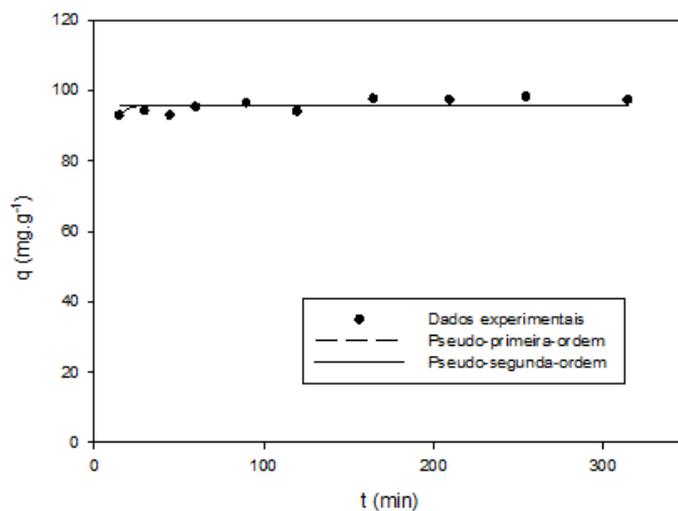


Figura 11. Tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção da β -Ig em carvão mesoporoso CM80.



Os modelos de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem foram ajustados aos dados experimentais obtidos (Tabela 8). Ao avaliar os resultados foi possível concluir que o modelo de pseudo primeira-ordem se ajustou melhor aos dados experimentais de adsorção da β -lactoglobulina em carvão ativado, uma vez que apresentou o maior coeficiente de determinação ($R^2 = 0,98$) e o menor valor de raiz quadrada do erro médio

(4,21). Já para o carvão mesoporoso nenhum dos modelos testados se ajustaram satisfatoriamente aos dados experimentais apresentando baixos coeficientes de determinação.

Tabela 8. Modelos ajustados para a cinética de adsorção da (β -lg) em carvão ativado em carvão mesoporoso.

Carvão	Modelo	Parâmetros				R ²	RQEM
		q _e	K ₁	K ₂	h		
Ativado	Pseudo	99,7	0,02	-----	-----	0,98	4,21
	primeira-ordem						
	Pseudo	114,27	-----	0,0002	2,61	0,95	5,85
	segunda -ordem		-				
Mesoporoso	Pseudo	95,81	0,23	-----	-----	0,23	1,86
	primeira-ordem						
	Pseudo	95,49	-----	ND	-----	0,0001	2,12
	segunda -ordem				--		

ND - não determinado devido a falta de ajuste.

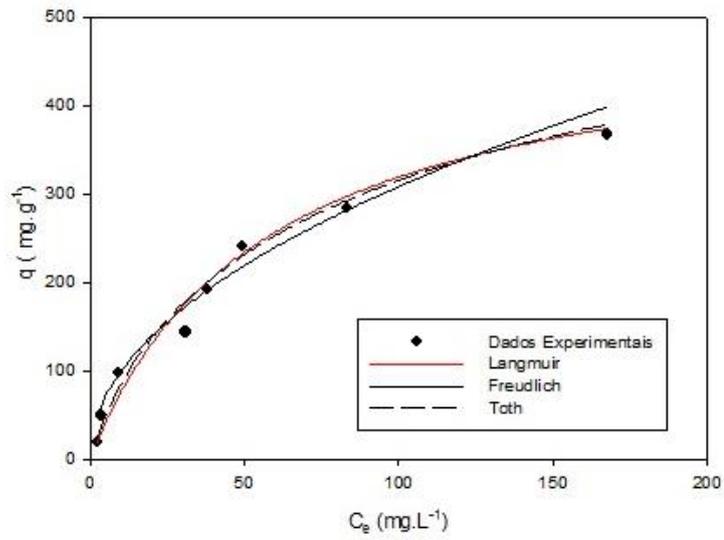
5.4 Isotermas de adsorção

Foram determinadas as isotermas de adsorção para a proteína β -lactoglobulina em carvão ativado obtido a partir do endocarpo de coco, nas temperaturas de 20 °C, 30 °C e 40 °C (Figura 12) e os modelos não-lineares de Langmuir, Freundlich e Toth foram ajustados aos dados experimentais (Tabela 9).

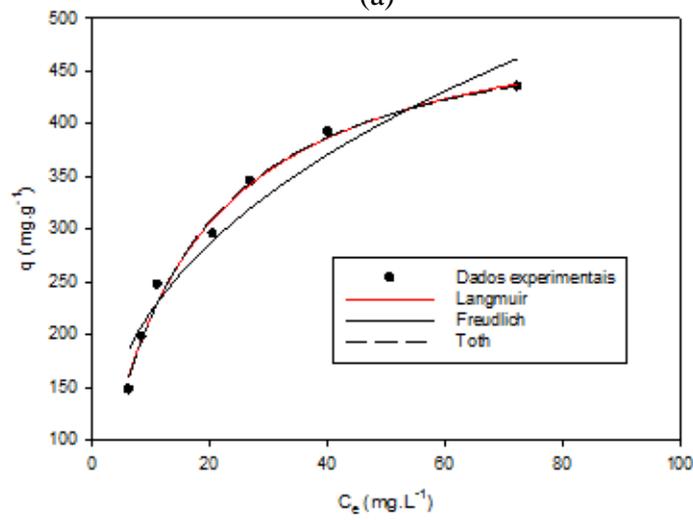
O modelo de Langmuir apresentou valores de coeficiente de determinação bem próximos do modelo de Toth nas temperaturas de 20° C, 30 °C e 40°C, no entanto o modelo de Langmuir apresentou menores valores para o RQEM. Este modelo se mostrou mais apropriado para representar os dados experimentais, devido a sua simplicidade. A partir da análise do modelo de Langmuir é possível verificar que q_s aumenta com o aumento da temperatura de 20 °C para 30 °C e diminuiu de 30° C para 40 °C.

Analisando os parâmetros do modelo de Langmuir observa-se que em todas as temperaturas estudadas a constante k (1/b), que representa o inverso da razão entre a constante de dessorção e adsorção, apresentou valores inferiores a 1, o que indica que o fenômeno de adsorção é favorável nestas temperaturas.

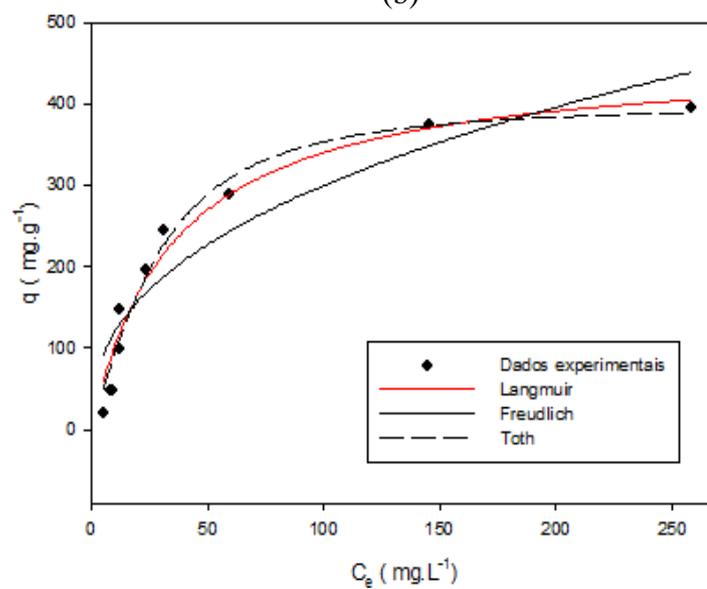
Figura 12. Isotermas de adsorção da β -lg em CA: (a) 20°C; (b) 30°C e (c) 40°C.



(a)



(b)



(c)

A capacidade adsorptiva do carvão ativado foi máxima para a temperatura de 30 °C, este resultado é superior ao resultado reportado por El-Sayed & Chase (2009) que utilizaram a adsorção em troca catiônica em pH 3,7 para adsorver as principais proteínas α -la e β -lg do soro, e verificaram através da isoterma de Langmuir que a capacidade máxima para adsorção da β -lg foi de 113,3 mg.mL⁻¹.

Tabela 9. Modelos ajustados para as isotermas de adsorção da (β -lg) em carvão ativado.

Modelo	Temperatura	Parâmetros				R ²	RQEM
		q _s (mg /g)	b (L/mg)	a [(mg. g ⁻¹) (L. mg ⁻¹) ^{1/n}]	n		
Langmuir	20	500,95	57,08	-----	-----	0,97	18,10
	30	524,76	14,32	-----	-----	0,99	9,529
	40	460,02	35,39	-----	-----	0,96	26,55
Freundlich	20	-----	-----	31,54	0,50	0,95	20,24
	30	-----	-----	94,01	0,37	0,94	21,69
	40	-----	-----	47,12	0,40	0,87	46,14
Toth	20	677,75	0,020	-----	0,65	0,97	24,34
	30	507,99	0,067	-----	1,08	0,99	13,34
	40	399,89	0,024	-----	1,65	0,97	27,32

Para a determinação das isotermas de adsorção da proteína β -lactoglobulina no carvão mesoporoso, foram estudadas as temperaturas de 20°C, 30°C e 40°C (Figura 13). Os modelos não-lineares de Langmuir, Freundlich e Toth foram ajustados aos dados experimentais (Tabela 10).

Os modelos de Toth e de Langmuir apresentaram melhores valores de coeficiente de determinação nas temperaturas de 20° C e 40° C, ainda assim o modelo de Toth apresentou menores valores para RQEM. Já para a temperatura de 30 °C esses dois modelos apresentaram R² satisfatório. No entanto o modelo de Toth se mostrou um pouco mais apropriado para representar os dados experimentais, uma vez que o valor de R² foi ligeiramente superior e o valor de RQEM foi menor. Os valores de k (1/b) determinados para o modelo de Toth foram superiores a 1, indicando que a adsorção da β -lg em carvão mesoporoso não é favorável nas temperaturas estudadas. Quanto ao parâmetro n do modelo de Toth, pode se observar que na temperatura de 20°C esse valor está entre faixa

($0 < n < 1$) indicando que a superfície do carvão é heterogênea do ponto de vista energético.

Figura 13. Isotermas de adsorção da lactoferrina em CM: (a) 20°C; (b) 30°C e (c) 40°C.

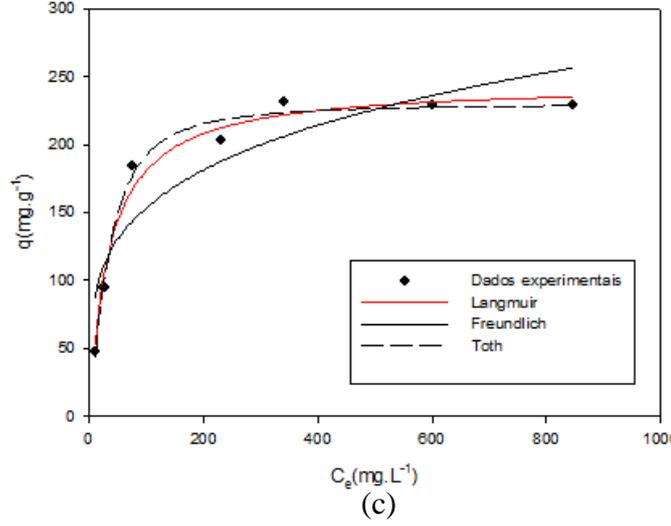
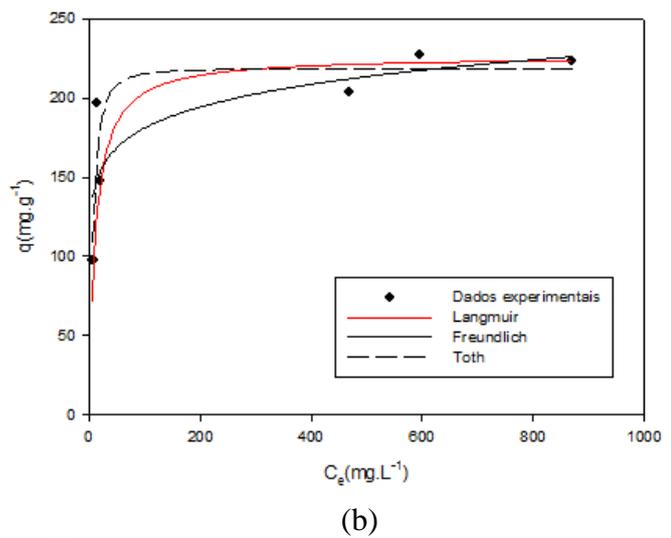
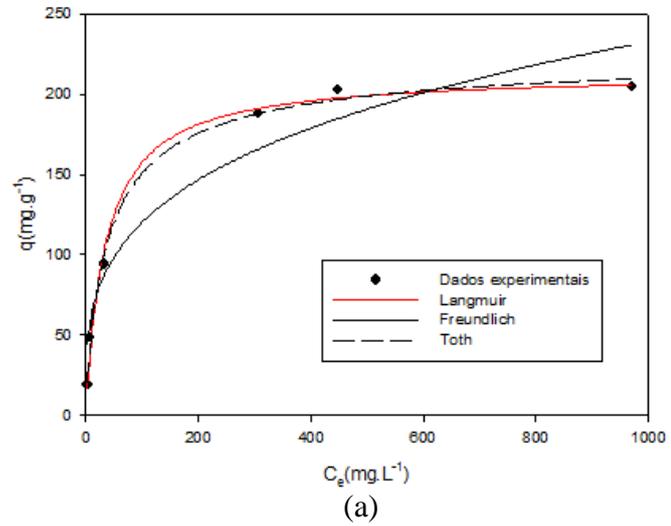


Tabela 10. Modelos ajustados para as isotermas de adsorção da (β -lg) em carvão mesoporoso.

Modelo	Temperatura	Parâmetros				R ²	RQEM
		q _s (mg /g)	b (L/mg)	a [(mg. g ⁻¹) (L. mg ⁻¹) ^{1/n}]	n		
Langmuir	20	213,20	35,51	-----	-----	0,99	5,34
	30	226,57	11,40	-----	-----	0,80	30,61
	40	244,91	35,52	-----	-----	0,98	9,89
Freundlich	20	-----	-----	32,04	0,29	0,98	16,86
	30	-----	-----	112,68	0,10	0,70	22,80
	40	-----	-----	50,79	0,24	0,84	25,59
Toth	20	227,33	0,04	-----	0,77	0,99	4,29
	30	218,75	0,09	-----	1,64	0,81	25,53
	40	230,22	0,02	-----	1,56	0,99	7,37

A partir da análise do modelo de Toth é possível verificar que q_s diminui com o aumento da temperatura de 20 °C para 30 °C e aumenta de 30° C para 40 °C. Apresentando uma capacidade máxima adsorptiva de 230,22 mg/g, esse resultado foi superior ao reportado por Sarvi et al., (2014) ao adsorver a proteína β -lg em sílica mesoporosa FDU-foi 12, encontrando um valor de q_m de 173 mg/g a uma temperatura de 25°C.

Ao comparar os resultados encontrados para o carvão ativado e para o carvão mesoporoso é possível observar que o carvão ativado apresentou maior capacidade adsorptiva em todas as temperaturas testadas, indicando que esse carvão é mais adequado no processo de adsorção da β -lg, essa diferença pode ser atribuída ao processo de lixiviação aplicado ao material precursor do carvão ativado que promoveu um aumento na área superficial do carvão produzido em relação a do carvão mesoporoso.

5.5 Testes iniciais da adsorção da lactoferrina em carvão ativado e em carvão mesoporoso.

Os resultados encontrados para a eficiência de adsorção da lactoferrina em carvão ativado e em carvão mesoporoso (CM80) realizados à temperatura ambiente, após 24 h, em soluções de pH 3,0 e pH 7,0 estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Estudos iniciais de adsorção da lactoferrina em carvão ativado e em carvão mesoporoso CM80.

AMOSTRA	pH	$\epsilon\%$
CA	3,0	85,16
	7,0	77,48
CM 80	3,0	90,79
	7,0	98,46

Através da análise da (Tabela 11) foi possível observar que o carvão mesoporoso apresentou maior eficiência de adsorção da proteína lactoferrina nos valores de pH estudados. Essa diferença na eficiência de adsorção entre o carvão ativado e o carvão mesoporoso pode estar relacionada ao diâmetro dos poros, visto que o carvão mesoporoso apresentou maior diâmetro de poros quando comparado ao carvão ativado. O tamanho dos poros do carvão mesoporoso foi de 5,48 nm tornando esse material mais eficiente para conduzir o processo de adsorção da lactoferrina (SARVI et al., 2014). Outro fator que também pode estar contribuindo para a maior eficiência de adsorção da lactoferrina é a interação eletrostática entre a proteína e o carvão mesoporoso, pois o pH 7,0 se mostrou mais eficiente para a adsorção da lactoferrina, esse valor de pH da solução está acima do ponto de carga zero (4,2) do carvão mesoporoso, ou seja, a superfície do carvão está carregada negativamente. O pH da solução (7,0) foi menor do que o ponto isoelétrico da proteína lactoferrina (8,0) apresentando assim carga positiva. Segundo Toledo et al. (2005) as cargas do adsorvente e do adsorbato precisam ser opostas para que haja uma maior interação entre ambos favorecendo o processo de adsorção.

6 CONCLUSÃO

- A partir da análise dos resultados obtidos pode-se concluir que a lixiviação alcalina aplicada no material precursor do carvão ativado promoveu uma redução nos teores de cinzas e de fibras, o que influenciou nas propriedades texturais do carvão. Os carvões apresentaram em sua superfície grupos carbonila e lactona. O soro do leite pode ser utilizado como precursor de carbono em carvões mesoporosos, pois leva a formação de estrutura gráfica e um ordenamento estrutural a curta distância.

- Os valores de rendimentos encontrados para os carvões estão dentro dos padrões encontrados na literatura. Através do estudo da variação do pH na adsorção da β -lactoglobulina foi possível verificar que o carvão ativado apresentou melhor desempenho de adsorção da proteína β -lactoglobulina em pH = 3,0. Já no estudo de adsorção da β -lactoglobulina em carvão mesoporoso demonstraram que variação do pH e a diferença de temperatura utilizada no envelhecimento da sílica não exerceram influência sobre o processo de adsorção.
- No estudo da cinética de adsorção da β -lactoglobulina, verificou-se graficamente que os carvões obtidos apresentaram tempos de equilíbrio relativamente curtos.
- No estudo das relações de equilíbrio das isotermas de adsorção, o modelo de Langmuir se mostrou mais eficiente para representar os dados experimentais da adsorção da proteína β -lg em carvão ativado, apresentando uma elevada capacidade adsorptiva e um processo de adsorção favorável nas temperaturas estudadas. Para o carvão mesoporoso o modelo escolhido para representar os dados experimentais foi o modelo de Toth apresentando alta capacidade adsorptiva.
- Diante dos resultados obtidos é possível concluir que tanto o carvão ativado quanto o carvão mesoporoso apresentam potencial como adsorventes no fracionamento das proteínas do soro leite.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, S. J., GAN, Q., MATTHEWS, R., & JOHNSON, P. A. (2003). Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. **Bioresource Technology**, 88(2), 143-152.

ÁLVAREZ, S.; VALDÉS-SOLÍS; T. , FUERTES A. B. Templated synthesis o nanosized mesoporous carbons. **Materials Research Bulletin**. v. 43, ,p.1898–1904, 2008.

ANDRADE, A.M.; PASSOS, P.R.A.P.; MARQUES, L.G.C.; OLIVEIRA, L.B.; VIDAURRE, G.B.; ROCHA, J.D.S. Pirólise de resíduos do coco-da-baía (*Cocos nucifera* Linn) e análise do carvão vegetal. **R. Árvore**, Viçosa-MG, v.28, n.5, p.707-714, 2004.

ANTUNES, A. J. **Funcionalidade de proteínas do soro de leite bovino**. Barueri: Manolo, 2003. 135p.

AOAC (ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTRY). Official methods of analysis. 16.ed. Arlington: AOAC International, 1995.

ARAÚJO, A. L. P., SILVA, M. C. C., GIMENES, M. L., BARROS, M. A. S.D. Estudo Termodinâmico da Adsorção de Zinco em Argila Bentonita Bofe Calcinada, **Scientia Plena** 5, 124201,2009.

ARUNKUMAR, A.; ETZEL, M. R. Fractionation of α -lactalbumin and β -lactoglobulin from bovine milk serum using staged, positively charged, tangential flow ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 454, p. 488-495, 2014.

BAI, J., QI, B., NDAMANISHA, J. C., GUO, L., Ordered mesoporous carbon-supported Prussian blue: Characterization and electrocatalytic properties, *Microporous and Mesoporous Materials*, 119 (2009) 193-199.

BANSAL, R.C.; DONNET, J.B.; STOECKLI, F. Active Carbon. Marcol Dekker, Inc, New York and Basel, 1988.

BARRET, E. P., JOYNER, L. G., HALENDA, P. P., The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, **Journal of The American Chemical Society**, 73 (1951) 373-380.

BERNARD, C.; REGNAULT, S; GENDREAU S.; CHARBONNEAU, S; RELKIN, P. Enhancement of emulsifying properties of whey proteins by controlling spray-drying parameters. **Food Hydrocolloids**, 25 (2011), pp. 758–763.

BESSELINK, T.; JANSSEN, A. E. M.; BOOM, R. M. Isolation of bovine serum albumin from whey using affinity chromatography. **International Dairy Journal**, v. 41, p. 32-37, 2015.

BRITO, J. O; BARRICHELO, L.E.G. Correlação entre as características físicas e químicas da madeira e produção de carvão:1 densidade e teor de lignina na madeira de eucalipto.IPEF, **Piracicaba** (14):9-20,1977.

BRUNAUER, S., EMMET, P. H., TELLER, E., Adsorption of Gases in multimolecular layers, **Journal of The American Chemical Society**, 60 (1938) 309-319.

CAO, Y., CAO, J., ZHENG, M., LIU, J., JI, G., Synthesis, characterization, and electrochemical properties of ordered mesoporous carbons containing nickel oxide nanoparticles using sucrose and nickel acetate in a silica template, **Journal of Solid State Chemistry**, 180 (2007) 792-798.

CASADEMONT, C., SISTAT, P., RUIZ, B., POURCELLY, G., & BAZINET. Electrodialysis of model salt solution containing whey proteins: Enhancement by pulsed electric field and modified cell configuration. **Journal of Membrane Science**, 328(1), 238-245, 2009.

CHANDAN, R. C.; KILARA, A. **Dairy ingredients for food processing**. United States: Wiley, 568 p. 2010.

CIOLA, R.; **Fundamentos da Catálise**. Editora da USP: Moderna 1, p. 377, 1981.

COELHO, T. L., **Estudos de adsorção de Cobre (II) em microesferas de quitosana reticuladas com epícloridrina e impregnadas com heparina**. 2006. 73 f. Dissertação (Mestrado em Química). Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

COONEY, D.O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Lewis, Boca Raton, US, 1999.

CRITTENDEN e col. **Water Treatment: Principles and Design**. 2 ed. MWH, 2005.

DE SOUSA, R. D. C. S., DOS REIS COIMBRAB, J. S., AUGUSTOA, L. D. L. X., SAMUEL, L., & REISA, T. (2014). Adsorção de alfa-lactalbumina do soro de leite em hidroxiapatita: efeito do ph e da temperatura e análise termodinâmica. **Quim. Nova**, 37(6), 950-955.

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

DINESH, M. E.; PITTMAN, C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water – A review. **Journal of Hazardous Material**, v. 137, p. 762 - 811, 2006.

DU, Q. Y., LIN, D. Q., ZHANG, Q. L., & YAO, S. J. (2014). An integrated expanded bed adsorption process for lactoferrin and immunoglobulin G purification from crude sweet whey. **Journal of Chromatography B**, 947, 201-207.

EL-SAYED, M. M., & CHASE, H. A. Single and two-component cation-exchange adsorption of the two pure major whey proteins. **Journal of Chromatography A**, 1216(50), 8705-871,(2009).

EL-SAYED, Mayyada MH; CHASE, Howard A. Trends in whey protein fractionation. **Biotechnology letters**, v. 33, n. 8, p. 1501-1511, 2011.

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

FIGUEIREDO, J. L., PEREIRA, M. F. R., FREITAS, M. M. A., & ORFAO, J. J. M. (1999). Modification of the surface chemistry of activated carbons. **Carbon**,37(9), 1379-1389.

FITZSIMONS, S. M.; MULVIHILL, D. M.; MORRIS, E. R. Denaturation and aggregation processes in thermal gelation of whey proteins resolved by differential scanning calorimetry. **Food hydrocolloids**, v. 21, n. 4, p. 638-644, 2007.

FOO, K. I.; HAMEED, B. H. Preparation and characterization of activated carbon from sunflower seed oil residue via microwave assisted K₂CO₃ activation. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 9794–9799, 2011.

FOUST S.A; WENZEL A.; CLUMP W.C.; MAUS L.; ANDERSEM B.L. **Princípios das Operações Unitárias**. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2ª Edição, 1982.

GEANKOPLIS, CHRISTIE J. **Transport processes and unit operations**. Boston: Allyn and Bacon, 1983.

GONZÁLEZ-CHÁVEZ, S. A.; ARÉVALO-GALLEGOS, S.; RASCÓN-CRUZ, Q. Lactoferrin: structure, function and applications. **International Journal of Antimicrobial Agents**, v. 33, n. 4, p. 301. e1-301. , 2009.

GORGULHO, H.F.; MESQUITA, J.P.; GONÇALVES, F.; PEREIRA, M.F.R.; FIGUEIREDO, J.L. Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption. **Carbon**, v. 46, n. 12, p. 1544-1555, Oct. 2008.

GUAN, B. T.; LATIF, P. A.; YAP, T. Y. Physical preparation of activated carbon from sugarcane bagasse and corn husk and its physical and chemical characteristics. **International Journal of Engineering Research and Science & Technology**, v. 2, n. 3, p. 1-14, 2013.

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

GÜRSES, A.; DOCGAR, C.; KARACA, S.; AÇIKYILDIZ, M.; BAYRAK, R. Production of granular activated carbon from waste Rosa canina sp. seeds and its adsorption characteristics for dye. **Journal of Hazardous Materials** .B131p.254–259, Novembro 2005.

HABASHI, F. A textbook of hydrometallurgy: Métallurgie extractive. Quebec, Canadá : Enr. Quebec, 1993. p. 375 – 405.

HAGHSERESHT, F.; NOURI, S.; FINNERTY, J.J.; LU, G.Q. Effects of surfaces chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon. **J. Phys. Chem.** B106 p.10935 – 10943, Junho 2002.

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.

HU, Z.; SRINIVASAN, M. P.; YAMING, N.I. Novel Activation Process for Preparing Highly Microporous and Mesoporous Activated Carbons. **Carbon**, v. 39, p. 877- 886, 2001.

JOVANOVIĆ, S.; BARAC, M.; MACEJ, O.; VUCIĆ, T.; LACNJEVIĆ, C. SDS–PAGE analysis of soluble proteins in reconstituted milk exposed to different heat treatments. **Sensors**, 7 (2007), p. 371–383.

JUN, S., JOO, S. H., RYOO, R., KRUK, M., JARONIEC, M., LIU, Z., & TERASAKI, O. Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure. **Journal of the American Chemical Society**, 122(43), 10712-10713, 2000.

KALAIVANI, S.; REGUPATHI, I. Synergistic extraction of α -Lactalbumin and β -Lactoglobulin from acid whey using aqueous biphasic system: process evaluation and optimization. **Separation and Purification Technology**, 2015.

KINSELLA, J. E. **Milk proteins: physicochemical and functional properties**. **CRC critical reviews in food science and nutrition**, Vol. 21, Issue 3, pp. 197-262, 1984.

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

LI, T., & WANG, T. (2008). Preparation of silica aerogel from rice hull ash by drying at atmospheric pressure. **Materials Chemistry and Physics**, 112(2), 398-401.

LIMOUSIN, G; GAUDET, J. P.; CHARLET, L.; SZENKNECT, S.; BARTHES, V.; KRIMISSA, M. (2007). Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, 22(2), 249-275.

LIOU, 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.

LIPPENS, B. C., LINSEN, B. G., BÔER, J. H., Studies on pore systems in catalysts I. The adsorption of nitrogen; apparatus and calculation, **Journal of Catalysis**, 3 (1964) 32-37.

LU, A. H., TÜYSÜZ, H., & SCHÜTH, F. Synthesis of ordered mesoporous carbon containing highly dispersed copper–sulphur compounds in the carbon framework via a nanocasting route. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 111, n. 1, p. 117-123, 2008.

MA, TIAN-YI; LIU, LEI; YUAN, ZHONG-YONG. Direct synthesis of ordered mesoporous carbons. **Chemical Society Reviews**, 2013.

MADUREIRA A.R, PEREIRA CI, GOMES AMP, PINTADO ME, MALCATA, FX. Bovine whey proteins: overview on the main biological properties. **Food Research International**. 2007; 40: 1197-211.

MAHATA, N.; SILVA, A. R.; PEREIRA, M. F. R.; FREIRE, C.; DE CASTRO, B.; FIGUEIREDO, J. L. Anchoring of a [Mn(*salen*)Cl] complex onto mesoporous carbon xerogels. **Journal of colloid and interface science**, v. 311, n. 1, p. 152-158, 2007.

MALL, I. D., SRIVASTAVA, V. C., AGARWAL, N. K. “Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash – kinetic study and equilibrium isotherm analyses” **Dyes and Pigments** 69, pp. 210-223. 2006.

MASEL R. I. **Principles of adsorption and reaction on solid surfaces**. New York – USA: 1^a ed. Editora: John Wiley & Sons Inc., 1996.

MASOUD, M.S.; EL-SARAF, W.M.; ABDEL - HALIM, A.M.; ALI, A.E.; MOHAMED, E.A.; HASAN, H.M.I. Rice husk and activated carbon for waste water treatment of El-Mex Bay, Alexandria Coast, Egypt. **Arabian Journal of Chemistry**, 2012.

MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F. Verified syntheses of mesoporous materials. **Microporous and mesoporous materials**, v. 125, n. 3, p. 170-223, 2009.

- MOOR, C., HA, E. W. Whey protein concentrates and isolates processes and functional proprieties critical, **Reviews in Food Science and Nutrition**. Columbus, v.33, n.6, p.431-476, 1993.
- MORENO-CASTILLA, C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**. 42: 83, 2004.
- MORR CV, FOEGEDING EA. Composition and functionality of commercial whey and milk protein concentrates and isolates: a status report. **Food Technology**. 1990;44:100-12.
- NORDE, W.; GIACOMELLI, C. E. BSA structural changes during homomolecular exchange between the adsorbed and the dissolved states. **Journal of Biotechnology**, v. 79, n. 3, p. 259-268, 2000.
- PELEGRINE, D. H.; GASPARETTO, C. A. Estudo da solubilidade das proteínas presentes no soro do leite e na clara do ovo. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.5, n.1, p.57-65, 2003.
- PEREIRA, R. G., VELOSO, C. M., DA SILVA, N. M., DE SOUSA, L. F., BONOMO, R. C. F., DE SOUZA, A. O., DA GUARDA, M. O & FONTAN, R. D. C. I. Preparation of activated carbons from cocoa shells and siriguela seeds using H₃PO₄ and ZnCl₂ as activating agents for BSA and α -lactalbumin adsorption. **Fuel Processing Technology**, 126, 476-486. 2014.
- PEZOTI JUNIOR, O., CAZETTA, A. L., GOMES, R. C., BARIZÃO, É. O., SOUZA, I. P., MARTINS, A. C., ASEFA T. & ALMEIDA, V. C. "Synthesis of ZnCl₂ activated carbon from macadamia nut endocarp (*Macadamia integrifolia*) by microwave-assisted pyrolysis: Optimization using RSM and methylene blue adsorption." **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 105, 166-176, 2014.
- PINTO, M. V. D. S., SILVA, D. L. D., & SARAIVA, A. C. F. Production and characterization of the activated carbon from buriti stone (*Mauritia flexuosa* L. f.) to evaluate the adsorption's process of copper (II). **Acta Amazonica**, 43(1), 73-80, 2013.
- PRAUCHNER, M. J.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Chemical versus physical activation of coconut shell: A comparative study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 152, p. 163-171, 2012.
- RADHIKA, M.; PALANIVELU, K., Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent—Kinetics and isotherm analysis, **Journal of Hazardous Materials**, B138, 116, 2006
- RAMOS, P. H.; GUERREIRO, M. C; RESENDE, E. D; GONÇALVES, M. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. **Química Nova**, 32 v.5, 1139-1143. 2009.
- REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation, University of Illinois: Chicago, 2004.

REYNOLDS, T. D., RICHARDS, P. A. **Unit operations and processes in environmental engineering**. 2ª Edição. Boston: PWS Publishing Company. p. 350 – 409, 1995.

ROCHA, W.D; LUZ, J.A.M.; LENA, J.C.;ROMERO, O.B. Adsorção de cobre por carvões ativados de endocarpo de noz macadamia e semente de goiaba. **Revista escola de Minas**, v.59, p. 409-414, 2006.

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

RUTHVEN, M. D. **Encyclopedia of Separation Technology**, v. 1, p. 94 - 126, 1997.

RYOO, R.; JOO, S.H.; JUN, S. Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation. **Journal of Physical Chemistry B**, 103, 37 (1999)7743-7746.

RYOO, R.; JOO, S.H.; KRUK, M.; JARONIEC, M. Ordered mesoporous carbons. **Advanced Materials**, 13, 9 (2001) 677-681.

SAKA, C. BET, TG–DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 95, p. 21-24, 2012.

SAKINTUNA, B.; YÜRÜM, Y. Templated porous carbons: a review article. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 44, n. 9, p. 2893-2902, 2005.

SARVI, M. N., BUDIANTO BEE, T., GOOI, C. K., WOONTON, B. W., GEE, M. L., & O’CONNOR, A. J. Development of functionalized mesoporous silica for adsorption and separation of dairy proteins. **Chemical Engineering Journal**. V 235, pg 244-251, 2014.

SAWYER L. β -Lactoglobulina. In: Fox PF, McSweeney PLH. *Advanced dairy chemistry: proteins*. New York: Kluwer Academic; 2003.

SEVILLA, M., FUERTES, A. B., Catalytic graphitization of templated mesoporous carbons,. **Carbon**, 44 (2006) 468-474

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

SILVA, D.J.; QUEIROZ, A.C. **Análise de alimentos: métodos químicos e biológicos**. 3.ed. – Viçosa: UFV, 2002. 235p.

SILVA, J. A. P.; DA COSTA TAVARES, F. F. Estudo da aplicação de sementes de açaí (euterpe oleracea) para produção de carvão ativado. **Revista de Ciências da Amazônia**, v. 1, n. 1, 2013.

SMÍSEK, M.; CERNÝ, S. *Active carbon: manufacture, properties and applications*. New York: **Elsevier**, 1970.

SMITH, S. C., AHMED, F., GUTIERREZ, K. M., & FRIGI RODRIGUES, D. A comparative study of lysozyme adsorption with graphene, graphene oxide, and single-

walled carbon nanotubes: Potential environmental applications. **Chemical Engineering Journal**, 240, 147-154 (2014).

SMITHERS GW. Whey and whey proteins: from “gutter to gold”. **International Dairy Journal**. 2008;18:695-704.

STEIJNS, JAN M.; VAN HOOIJDONK, A. C. M. Occurrence, structure, biochemical properties and technological characteristics of lactoferrin. **British Journal of Nutrition**, v. 84, n. S1, p. 11-17, 2000.

SWIATKOWSKI, A. Industrial carbon adsorbents. In: Dabrowski, A. (ed) Adsorption and its applications in industry and environmental protection; **Studies in surface science and catalysis**, v.120, p. 69-93, 1999.

TOLEDO, B. I.; GARCIA, M. A. F.; UTRILLA. J. R.; CASTILLA, C. M.; FERNÁNDEZ, F. J. V., Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry, **Environmental Science Technology**, 39: 6245, 2005.

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

VAN DER VOORT, P., VERCAEMST, C., SCHAUBROECK, D., & VERPOORT, F. Ordered mesoporous materials at the beginning of the third millennium: new strategies to create hybrid and non-siliceous variants. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, n. 3, p. 347-360, 2008.

VELOSO, C. M.; DO CARMO R., Maria. Preparação de carbonos porosos por moldagem sequencial. **Quim. Nova**, v. 32, n. 8, p. 2133-2141, 2009.

VIEIRA, A. P., SANTANA, S. A., BEZERRA, C. W., SILVA, H. A., DE MELO, J. C., DA SILVA FILHO, E. C., & AIROLDI, C. Copper sorption from aqueous solutions and sugar cane spirits by chemically modified babassu coconut (*Orbignya speciosa*) mesocarp. **Chemical Engineering Journal**, 161(1), 99-105, 2010.

VINU, A.; MORI, T.; ARIGA, K.; New families of mesoporous materials, *Science and Technology of Advanced Materials*, 7 (2006), 753 – 771.

WAKABAYASHI, H., YAMAUCHI, K., TAKASE, M. Lactoferrin research, technology and applications. *International Dairy Journal*. v. 16, p. 1241–1251, 2006.

WANG Q. ; ZHANG W.; MU Y. ; ZHONG L.; MENG Y.; SUN Y. Synthesis of ordered mesoporous carbons with tunable pore size by varying carbon precursors via soft-template method. **Microporous and Mesoporous Materials**.v. 197, p. 109–115. 2014.

WANG, K., ZHOU, C., HONG, Y., & ZHANG, X. A review of protein adsorption on bioceramics. **Interface focus**, 2(3), 259-277. 2012.

WIGMANS, T. Industrial aspects of production and use activated carbon. **Carbon**, 27. 13-22,(1989).

XING, L., HUANG, J., WU, S., WANG, H., SONG, K., XU, H., ... & KAN, Q. (2007). Template synthesis of ordered cubic Ia3d mesoporous carbons with different pore sizes. **Carbon**, 45(1), 220-222.

YADA, R.Y. **Protein in Food Processing**. England: Woodhead Publishing, 2004.

YU, J. S., YOON, S. B., CHAI, G. S., Reproducible production of nanoporous carbon membranes, **Carbon**, 39 (2001) 1421-1446.

ZHAO, D., FENG, J., HUO, Q., MELOSH, N., FREDRICKSON, G. H., CHMELKA, B. F., STUCKY, G. D., Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Angstrom pores, **Science**, 279 (1998) 548-55.