

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
FACULDADE DE FARMÁCIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE ALIMENTOS

William Cardoso Lima

**CARVÃO ATIVO DE FARELO DE GIRASSOL MODIFICADO COM GRUPO
SULFÔNICO E AMINO PARA REMOÇÃO DE FENILALANINA EM SOLUÇÕES
PURAS E MULTICOMPONENTES CONTENDO TIROSINA**

Belo Horizonte

2022

William Cardoso Lima

**CARVÃO ATIVO DE FARELO DE GIRASSOL MODIFICADO COM GRUPO
SULFÔNICO E AMINO PARA REMOÇÃO DE FENILALANINA EM SOLUÇÕES
PURAS E MULTICOMPONENTES CONTENDO TIROSINA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para à obtenção do título de Doutor em Ciência de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Soares de Oliveira.

Belo Horizonte

2022

L732c Lima, William Cardoso.
Carvão ativo de farelo de girassol modificado com grupo sulfônico e amino para remoção de fenilalanina em soluções puras e multicomponentes contendo tirosina [recurso eletrônico] / William Cardoso Lima. – 2022.
1 recurso online (149 f. : il.) : pdf.

Orientador: Leandro Soares de Oliveira.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Faculdade de Farmácia, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Farelo de girassol – Teses. 2. Fenilalanina – Teses. 3. Triptofano – Teses. 4. Resíduos agroindustriais – Teses. 5. Adsorção – Teses. 6. Fenilcetonúria – Teses. I. Oliveira, Leandro Soares de. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Faculdade de Farmácia. III. Título.

CDD: 664.726



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
FACULDADE DE FARMÁCIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE ALIMENTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO

CARVÃO ATIVO DE FARELO DE GIRASSOL MODIFICADO COM GRUPO SULFÔNICO E AMINO PARA REMOÇÃO DE FENILALANINA EM SOLUÇÕES PURAS E MULTICOMPONENTES CONTENDO TIROSINA

WILLIAM CARDOSO LIMA

Tese submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIA DE ALIMENTOS, como requisito para obtenção do grau de Doutor em CIÊNCIA DE ALIMENTOS, área de concentração CIÊNCIA DE ALIMENTOS.

Aprovada em 05 de dezembro de 2022, pela banca constituída pelos membros:

Prof. Dr. Leandro Soares de Oliveira (Orientador e Presidente da Comissão) - UFMG

Prof. Dr. Laurent Frederic Gil - UFOP

Prof. Dr. Leandro Vinicius Alves Gurgel - UFOP

Profa. Dra. Viviane Santos Birchal - UFMG

Profa. Dra. Lucienne Lobato Romanielo - UFU

Assinatura dos membros da banca examinadora:



Documento assinado eletronicamente por Leandro Vinicius Alves Gurgel, Usuário Externo, em 12/12/2022, às 14:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

https://sei.ufmg.br/sei/controlador.php?acao=documento_imprimir_web&acao_origem=arvore_visualizar&id_documento=2103389&infra_sistema=100000100&infra_unidade_atual=110001427&infra_hash=31093dae... 1/2



Documento assinado eletronicamente por Viviane Santos Birchal, Diretor(a), em 13/12/2022, às 10:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Leandro Soares de Oliveira, Membro de comitê, em 13/12/2022, às 14:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por LAURENT FREDERIC GIL, Usuário Externo, em 13/12/2022, às 15:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Lucienne Lobato Romanielo, Usuário Externo, em 13/12/2022, às 17:15, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 1954525 e o código CRC 5DD3C7C3.

Aos meus pais e irmãos, com amor.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Leandro Soares de Oliveira, agradeço por ter me recebido em seu laboratório, pela orientação na execução do trabalho e pelas contribuições em todas as fases do doutorado.

À Prof. Dra. Adriana Silva França pelo contato inicial no programa de Doutorado em Ciências de Alimentos, por ter me encaminhado para orientação ao Prof. Leandro e pelas contribuições na finalização desse trabalho.

Aos meus pais.

Aos meus irmãos.

Aos companheiros do Laboratório de Biocombustíveis pelas inúmeras ajudas em análises e no treinamento para uso dos aparelhos.

À Andreia, Carol, Daniela, Erick, Emiliana, Gisella, Laís Maia, Michele, Pâmella, Letícia, Washington pela agradável convivência e conversas ao longo desses anos.

Ao Alex por sempre estar presente em todas as fases desse trabalho.

À UFMG e ao Programa de Pós-Graduação em Ciências de Alimentos pelo apoio Institucional para a realização do Projeto.

Ao IFMT pela liberação para execução desse trabalho.

Ao Laboratório de Biomassa e Energia da Universidade Federal de São Carlos, *Campus Sorocaba* pela realização das análises de microscopia eletrônica de varredura.

A todos os funcionários da unidade por toda a dedicação, principalmente para a Penha e Alessandra que sempre cuidam com muito zelo pelo nosso espaço de trabalho.

RESUMO

Esse trabalho tem como objetivo investigar a aplicabilidade do farelo de girassol como material para precursor para produção de carvão ativo usado na adsorção da fenilalanina, triptofano, tirosina e em soluções binárias de fenilalanina com tirosina. Foram realizadas conversões térmicas em forno micro-ondas e forno convencional (mufla). Modificação química da superfície do adsorvente com a introdução de grupos sulfônicos foi realizada adaptando uma metodologia com a vantagem de ser mais rápida e com menor uso de reagentes. O carvão MPS500 apresentou um índice de desempenho para a adsorção do aminoácido maior quando comparado com o carvão sem modificação. A predominância de micro e mesoporos influenciaram na redução do tempo de equilíbrio do processo de adsorção quando comparados com outros adsorventes. As análises de FTIR confirmaram a introdução dos grupos sulfônicos e a análise qualitativa dos elementos presentes nas amostras por EDS corroboram com esses resultados. Os dados dos equilíbrios de adsorção da L – fenilalanina nas temperaturas 25, 35 e 45 °C foram analisados e melhor ajuste ocorreu para o modelo de isoterma de Freundlich. A cinética de adsorção que descreveu bem os dados experimentais foi o modelo de pseudo-segunda ordem indicando um tempo de contato de equilíbrio curto que foi confirmado pelos dados experimentais. Os parâmetros termodinâmicos indicam um processo espontâneo, exotérmico, com maior aleatoriedade do sistema. Em sistemas binários o carvão ativo produzido foi mais seletivo para adsorção da fenilalanina e com menor adsorção da tirosina. O carvão modificado com quaternário de amônio apresentou inviabilidade de seu uso como adsorvente para a adsorção de L- fenilalanina já que a modificação resultou em diminuição na sua capacidade de adsorção. O mecanismo de adsorção pode ser explicado pelo sinergismo das propriedades texturais e das interações químicas como ligação de hidrogênio dipolo – dipolo, ligações de hidrogênio de Yoshida, interações $n - \pi$ e interações apolares e o trabalho realizado contribuiu para a compreensão da adsorção de L- fenilalanina em superfícies funcionalizadas com grupos sulfônicos e conclui-se que o farelo de girassol pode ser usado como material precursor na produção de carvão ativo para remoção de fenilalanina.

Palavras-chave: farelo de girassol; fenilalanina; tirosina; triptofano; resíduo da agroindústria; adsorção; sulfonação; quaternização; fenilcetonúria.

ABSTRACT

This work aims to investigate the applicability of sunflower meal as a precursor material for the production of active charcoal used in the adsorption of phenylalanine, tryptophan, tyrosine, and in binary solutions of phenylalanine with tyrosine. Thermal conversions were carried out in a microwave oven and conventional oven (muffle). Chemical modification of the adsorbent surface with the introduction of sulfonic groups was carried out using an adapted methodology, which exhibited some advantages such as reduced time and less use of reagents. The MPS500 charcoal showed a higher performance index for the adsorption of the amino acid when compared to the unmodified charcoal. The predominance of micro and mesopores influenced the reduction of the equilibrium time of the adsorption process, when compared to other adsorbents. The FTIR analyzes confirmed the introduction of sulfonic groups, and the qualitative analysis of the elements presented in the samples by EDS corroborate these results. The adsorption equilibrium data of L - phenylalanine at temperatures of 25, 35 and 45 °C were analyzed and the best fit occurred for the Freundlich isotherm model. The adsorption kinetics that best described the experimental data was the pseudo-second order model, indicating a short equilibrium contact time, confirmed by laboratory results. The thermodynamic parameters indicated a spontaneous exothermic process, with greater randomness of the system. In binary systems, the activated carbon produced was more selective for the adsorption of phenylalanine and with less adsorption of tyrosine. The carbon modified with quaternary ammonium presented infeasibility of its use as an adsorbent for the adsorption of L-phenylalanine, since the modification resulted in a decrease of the adsorption capacity. The adsorption mechanism could be explained by the synergism of textural properties and chemical interactions such as dipole - dipole hydrogen bonding, Yoshida hydrogen bonds, $n - \pi$ interactions, and nonpolar interactions with phenylalanine on surfaces functionalized with sulfonic groups. Thus, it is concluded that sunflower meal can be used as a precursor material in the production of low cost activated carbon for phenylalanine removal.

Keywords: sunflower meal; phenylalanine; tyrosine; tryptophan; agro-industry residue; adsorption; sulfonation; quaternization; phenylketonuria.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVO	15
2.1 Objetivo Geral	15
2.2 Objetivo específicos	15
3 REVISÃO DE LITERATURA	16
3.1 Fenilcetonúria	16
3.2 Fenilalanina	19
3.3 Resíduo agroindustriais	20
3.3.1 Composição química dos resíduos agroalimentares	20
3.4 Girassol	22
3.5 Adsorção	24
3.6 Carvão ativo	25
3.7 Preparação de carvão ativo	25
3.8 Carvão ativo e suas aplicações	30

CAPÍTULO I: PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE FUNCIONALIZADO COM GRUPO SULFÔNICO

1 INTRODUÇÃO	33
2 MATERIAL E MÉTODOS	34
2.1 Materiais	34
2.2 Preparo da amostra	34
2.3 Calibração do Forno Micro-ondas	34
2.4 Processamento térmico em forno micro-ondas	35
2.5 Teste de adsorção	36
2.6 Determinação de substâncias solúveis presentes na matriz carbonácea e no carvão	36
2.7 Eliminação das substâncias solúveis presentes na matriz carbonácea e no carvão	37
2.7.1 Processamento térmico em forno convencional	37
2.7.2 Tratamento com água quente	37
2.7.3 Tratamento com peróxido de hidrogênio	37
2.7.4 Tratamento com ácido cítrico	38

2.7.5 Tratamento com hidróxido de sódio	38
2.8 Escolha do método para funcionalização química do carvão com grupos sulfônicos	39
2.9 Funcionalização química do carvões	40
2.10 Modificação química do adsorvente com quaternário de amônio	42
2.11 Caracterização do adsorvente escolhido	44
2.12 Análise de dados	44
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
3.1 Calibração do Forno Micro-ondas	46
3.2 Processamento térmico em forno micro-ondas	46
3.3 Testes de Adsorção	48
3.4 Determinação de substâncias solúveis presentes na matriz carbonácea e no carvão	49
3.5 Eliminação dos compostos solúveis presentes na matriz carbonácea e no carvão	51
3.5.1 Processamento térmico em forno convencional	51
3.5.2 Tratamento com água quente	53
3.5.3 Tratamento com peróxido de hidrogênio 30%	54
3.5.4 Tratamento com ácido cítrico	54
3.6 Escolha do método para funcionalização química do carvão com grupos sulfônicos	62
3.7 Funcionalização química dos carvões com grupos sulfônicos	65
3.8 Modificação química do adsorvente com quaternário de amônio	68
3.9 Caracterização do adsorvente	69
4 CONCLUSÃO	81

CAPÍTULO II: ADSORÇÃO DE FENILALANINA DE SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO CARVÃO ATIVO DE FARELO DE GIRASSOL FUNCIONALIZADO COM GRUPOS SULFÔNICOS

1 INTRODUÇÃO	84
2 MATERIAL E MÉTODOS	85
2.1 Materiais	85
2.2 Métodos	85
2.2.1 Testes de adsorção	85
2.2.2 Equilíbrio de adsorção	86

2.2.3 Cinética de adsorção	87
2.2.4 Caracterização termodinâmica da adsorção	88
2.2.5 Análise de dados	89
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	90
3.1 Influência do tamanho da partícula, dosagem de adsorvente e pH inicial da solução	90
3.2 Efeito da concentração inicial de fenilalanina e tempo de contato	94
3.3 Equilíbrio de adsorção em função da temperatura	95
3.4 Cinética de adsorção	98
3.5 Caracterização termodinâmica da adsorção	102
3.6 Mecanismo de adsorção	103
3.7 Comparação com a literatura	105
4 CONCLUSÃO	107

CAPÍTULO III: ADSORÇÃO DE TRIPTOFANO, TIROSINA E DE SOLUÇÕES MULTICOMPONENTES AQUOSAS UTILIZANDO CARVÃO ATIVO DE FARELO DE GIRASSOL FUNCIONALIZADO COM GRUPOS SULFÔNICOS

1 INTRODUÇÃO	109
2 MATERIAL E MÉTODOS	110
2.1 Materiais	110
2.2 Métodos	110
2.2.1 Preparação do carvão ativo	110
2.2.2 Testes de adsorção	111
2.2.3 Equilíbrio de adsorção	112
2.2.4 Cinética de adsorção	113
2.2.5 Caracterização termodinâmica da adsorção	114
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	115
3.1 Efeito da concentração inicial de tirosina e triptofano e tempo de Contato	115
3.2 Equilíbrio de adsorção	117
3.3 Cinética de adsorção	122
3.4 Aspectos Termodinâmicos da Adsorção	128
3.5 Adsorção em soluções multicomponentes	130
4 CONCLUSÃO	133

5 CONCLUSÕES GERAIS	134
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	136

1. INTRODUÇÃO

Fenilcetonúria (PKU, abreviatura do inglês *phenylketonuria*) é um distúrbio metabólico herdado geneticamente de forma autossômica recessiva (SCRIVER, 2007). Os indivíduos com essa disfunção apresentam dificuldade de oxidar o aminoácido fenilalanina em tirosina, em função da deficiência parcial ou total da enzima fenilalanina hidroxilase (GIOVANNI *et al.*, 2007).

O acúmulo da fenilalanina e de outros metabólitos tóxicos provenientes do excesso desse aminoácido provoca distúrbios neurológicos e funcionais graves com retardo mental pós-natal de forma irreversível e de intensidade variada (GIOVANNI *et al.*, 2012; SKRIVER, 2007).

Os distúrbios ocasionados pela PKU podem ser prevenidos através de uma dieta alimentar rigorosa com restrição de fontes de proteínas e conseqüentemente com baixas concentrações de fenilalanina e que deve ser mantida por toda a vida, logo os indivíduos com PKU necessitam consumir substitutos proteicos como fonte complementar de aminoácidos (GIOVANNI *et al.*, 2012; MACDONALD; D'CUNHA, 2007; MACDONALD *et al.*, 2010; SCRIVER, 2007).

A utilização de substitutos proteicos apresenta o inconveniente das propriedades organolépticas desses produtos não serem atraentes para os pacientes (GIOVANNI *et al.*, 2007), além dos altos custos para a obtenção de formulações isentas de fenilalanina (LIN; JUANG, 2009).

Uma forma de reduzir custos e produzir formulações de ingestão mais prazerosa é o uso de hidrolisados proteicos com baixo teor de fenilalanina e, no Brasil, estudos mostraram que o soro de leite se apresenta como uma alternativa promissora, entretanto, ainda se faz necessário uma etapa para a remoção desse aminoácido (SOUZA *et al.*, 2010).

Para remover substâncias inadequadas ao consumo para indivíduos com dietas restritivas são utilizados adsorventes como o carvão ativo, devido a sua excelente capacidade de adsorção (OLIVEIRA e FRANCA, 2008).

A remoção da fenilalanina pelo processo de adsorção usando carvão ativo sofre interferência pela presença de tirosina e triptofano, já que esses aminoácidos apresentam semelhanças em suas estruturas químicas e também são adsorvidos no processo (DALY *et al.*, 2021), logo a busca por um adsorvato seletivo para fenilalanina

é de grande importância para produção de hidrolisados proteicos sem esse aminoácido. Na indústria agroalimentar, o carvão ativo apresenta aplicação na descoloração dos óleos vegetais e açúcares, remoção de íons cobre e compostos orgânicos indesejáveis presentes em bebidas alcoólicas destiladas (OLIVEIRA e FRANCA, 2008), na remoção de fenilalanina em hidrolisados de leite em pó desnatado (SOARES *et al.*, 2004), hidrolisado proteico de leite (SOUZA *et al.*, 2010) e hidrolisados de arroz (BIZZOTTO *et al.*, 2006).

Mesmo com todas as aplicações citadas anteriormente, o uso do carvão ativo apresenta inconvenientes em função do alto custo do seu material precursor, do gasto de energia envolvido na sua obtenção (OLIVEIRA e FRANCA, 2008), de sua baixa seletividade e da regeneração do carvão saturado envolver um processo complicado, de alto custo e com perda do adsorvente (CRINI, 2006). Desta forma o uso do carvão ativo aumenta o valor dos produtos industrializados obtidos usando este material.

Várias pesquisas estão sendo realizadas com intuito de obter adsorventes utilizando resíduos provenientes da agroindústria, tais como sabugo de milho (ALVES *et al.*, 2013a) e grãos defeituosos de café (CLARK *et al.*, 2012), ambos testados para remoção de fenilalanina.

Dentre as alternativas para obtenção de adsorventes de resíduo da agroindústria encontra-se o girassol (*Helianthus annuus* L.), dicotiledônea anual pertencente à família Asteraceae, que apresenta sementes capazes de produzir um óleo com excelentes características físico-químicas e nutricionais (CASTRO *et al.*, 1997; PANERO e FUNK, 2002) e que apresenta no biênio 2022/2023 uma estimativa de uma produção mundial de aproximadamente 51 milhões de toneladas (USDA, 2022) e produção nacional de aproximadamente 60 mil toneladas (CONAB, 2022).

A extração do óleo de girassol com solvente orgânico resulta em um resíduo agroindustrial denominado farelo de girassol (MANDARINO, 1992). Para cada quilo de óleo de girassol produzido são produzidos 770 g a 840 g de farelo (ROSSI, 1998; SILVA, 1990).

Considerando os graves distúrbios ocasionados pela ingestão de alimentos com a fenilalanina a pacientes diagnosticados com PKU e os elevados custos de uma dieta suplementar, aliado ao alto custo do adsorvente usado na realização do processo de retirada deste aminoácido para formulação de substitutos proteicos, o presente trabalho propõe o uso de um resíduo agroindustrial proveniente da cultura

do girassol para obtenção de um adsorvente com superfície modificada quimicamente com grupos sulfônicos e amino para obtenção de um material mais seletivo para a remoção da fenilalanina em soluções multicomponentes com a tirosina e triptofano e que poderá ser usada para obtenção da suplementação proteica usada pelos pacientes com PKU.

Esse trabalho de tese foi dividido em três capítulos, sendo que, o primeiro capítulo relata o preparo do adsorvente, a escolha do melhor adsorvente e sua caracterização; o segundo capítulo avalia os parâmetros que podem interferir no processo de adsorção do adsorvente escolhido, tais como pH, temperatura, concentração inicial da fenilalanina, dosagem do adsorvente, além de estudar os modelos cinéticos e de equilíbrio que melhor se ajustam aos dados experimentais e o terceiro capítulo avalia o processo de adsorção do adsorvente escolhido para o aminoácido triptofano e tirosina variando os parâmetros temperatura e a concentração inicial de cada aminoácido, sendo que esses dados são utilizados na indicação dos modelos cinéticos e de equilíbrio que melhor se ajustam aos dados experimentais e o trabalho é finalizado avaliando o processo de adsorção em solução multicomponente contendo fenilalanina e tirosina.

2. OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a viabilidade do uso de carvão ativo do farelo de girassol modificado quimicamente com grupos sulfônicos e aminos como material precursor na produção de um adsorvente para emprego na remoção do aminoácido fenilalanina em hidrolisados proteicos.

2.2 Objetivos Específicos

a) Analisar as melhores condições para elaboração do material adsorvente baseado na máxima capacidade de adsorção de fenilalanina, melhor rendimento gravimétrico e menor quantidade de substâncias solúveis presentes na matriz carbonácea.

b) Investigar o desempenho do adsorvente na adsorção da fenilalanina quanto à cinética de adsorção, dinâmica de adsorção, efeito da concentração do adsorvato e do adsorvente, efeito do pH, temperatura e equilíbrio de adsorção.

c) Comparar a capacidade máxima de adsorção da fenilalanina, bem como o desempenho e as características do adsorvente elaborado a partir do farelo de girassol com outros adsorventes preparados com a mesma finalidade.

d) Investigar a cinética de adsorção e equilíbrio de adsorção para os aminoácidos triptofano e tirosina em soluções aquosas

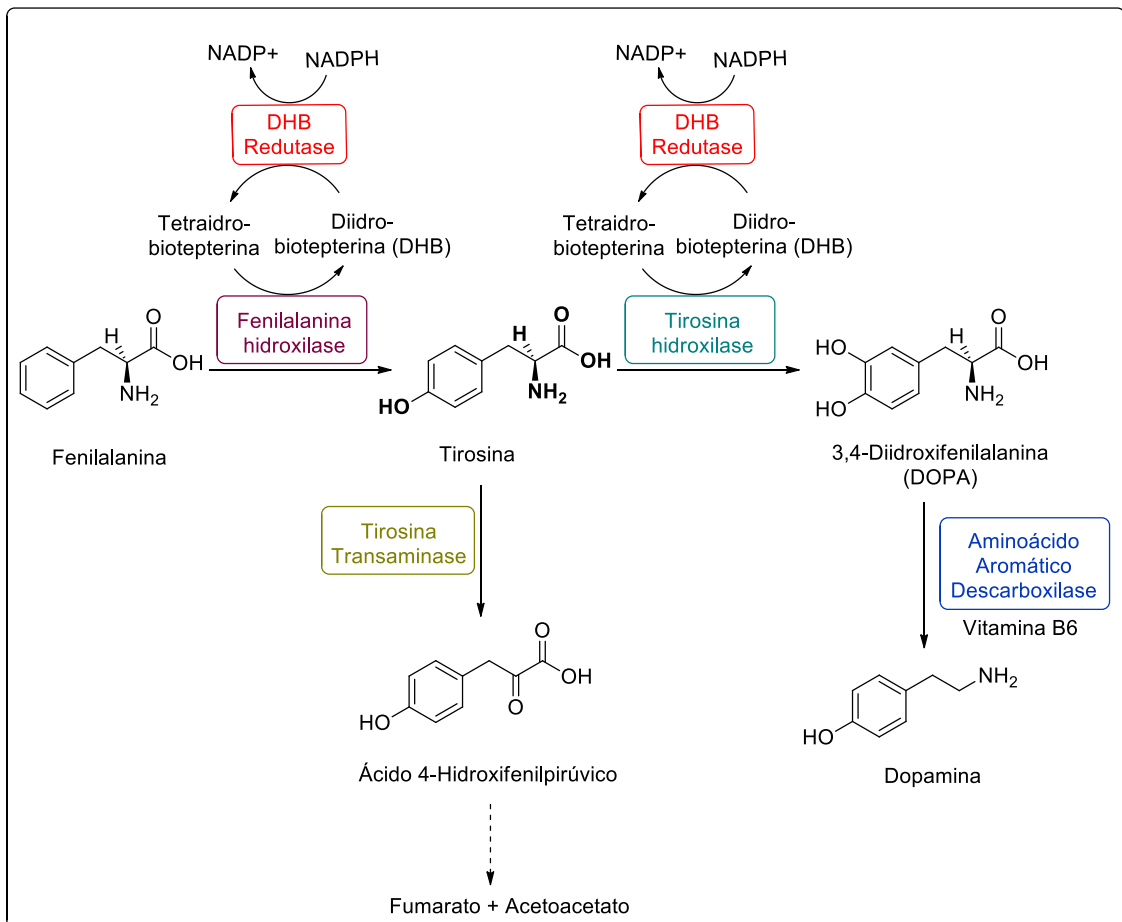
e) Investigar como o processo de adsorção da fenilalanina pelo adsorvente é controlado em soluções puras desse aminoácido e em soluções de fenilalanina com a presença de tirosina.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Fenilcetonúria

A PKU é caracterizada por uma deficiência da enzima fenilalanina hidroxilase (fenilalanina 4 – mono -oxigenase; PAH; EC 1.14.16.1) que catalisa a hidroxilação da fenilalanina em tirosina (BLAU *et al.*, 2010) e a rota metabólica dessa transformação está representada na figura 1:

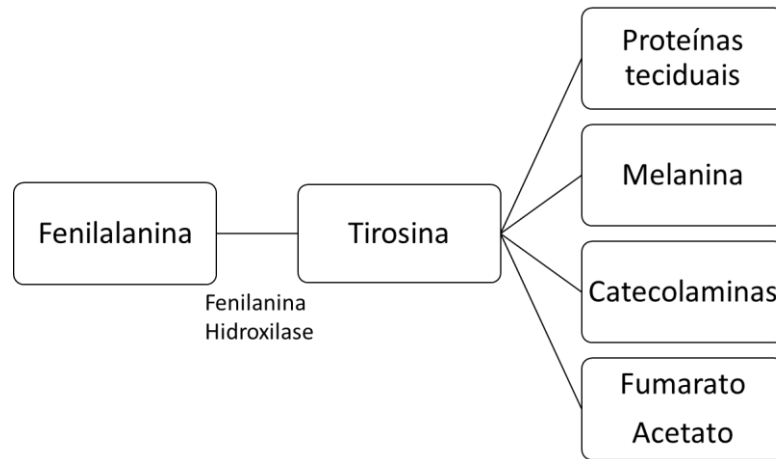
Figura 1: Hidroxilação da fenilalanina pela enzima fenilalanina hidroxilase



Fonte: Adaptado de Nelson e Cox, 2014, p. 718-720

A tirosina formada é precursora da dopamina, da norepinefrina e epinefrina (neurotransmissores), além da melanina (DALY *et al.*, 2021) e a importância dessa via metabólica está representada na figura 2:

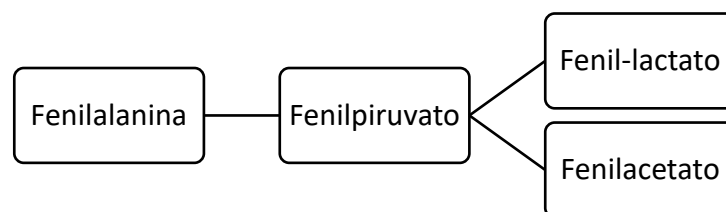
Figura 2: Fluxograma da via metabólica de transformação da fenilalanina em tirosina



Fonte: Adaptado de Nelson e Cox, 2014, p. 718

Em pacientes com fenilcetonúria (figura 3), o metabolismo da fenilalanina é desempenhado por uma rota secundária, transformando esse aminoácido por transaminação com o piruvato em fenilpiruvato e que pode ser decomposto por descarboxilação a fenilacetato ou redução a fenil-lactato (NELSON e COX, 2014).

Figura 3: Fluxograma da via metabólica alternativa para o metabolismo da fenilalanina em pacientes com fenilcetonúria



Fonte: Adaptado de Nelson e Cox, 2014, p. 720

O excesso de fenilalanina ou de seu metabólitos pode levar a um comprometimento no desenvolvimento cognitivo pós-natal caso não for diagnosticado

ou tratado com restrição dietética da fenilalanina (EL-METWALLY *et al.*, 2018; NELSON e COX, 2014).

A incidência média mundial de natalidade de indivíduos com PKU é de um a cada 15.000 pessoas (EL-METWALLY *et al.*, 2018) e um a cada 10.000 nas populações europeias e asiáticas orientais (SCRIVER, 2007). Em 2016, no Brasil, pode ser identificado em um a cada 30402 indivíduos (BRASIL, 2019), com a possibilidade de uma maior ocorrência já que apenas 84% dos nascidos vivos na rede pública em 2014 tiveram acesso ao teste através do programa nacional de triagem neonatal (BRASIL, 2016).

Os distúrbios ocasionados pela PKU podem ser prevenidos através de uma dieta alimentar rigorosa com restrição de fontes de proteínas e consequentemente com baixas concentrações de fenilalanina e que deve ser mantida por toda a vida, logo os indivíduos com PKU necessitam consumir substitutos proteicos como fonte complementar de aminoácidos (GIOVANNI *et al.*, 2012; MACDONALD; D’CUNHA, 2007; MACDONALD *et al.*, 2010; SCRIVER, 2007).

Vários alimentos estão proibidos para pacientes com PKU, entre eles estão todos os leites e derivados, embutidos, carnes, ovos, feijão, soja, ervilha, lentilha, grão de bico, amendoim, gelatina, farinha de trigo, bolos, pães, biscoitos em geral, alimentos industrializados com altos teores de fenilalanina e alimentos que contém aspartame em sua composição (KANUFRE *et al.*, 2010).

Em nosso país, os substitutos proteicos usados na dieta restritiva estão listados na Relação Nacional de Medicamentos Essenciais (RENAME) e são garantidos gratuitamente pelo Sistema Único de Saúde (SUS) a todos os pacientes em acompanhamento no serviço de referência (BRASIL, 2019 e 2022). Os substitutos proteicos atuais são suplementados com tirosina e fornecem cinco vezes mais que as recomendações atuais de tirosina (Daly *et al.*, 2021) e a variação média de consumo de formulações complementares de aminoácidos por paciente, de acordo com a faixa etária, é de duas a oito latas por mês. (SOARES, 2014). Para pacientes com PKU abaixo de um ano de idade, por exemplo, o custo mensal para aquisição é estimado entre US\$ 67 a US\$ 267 (SEPLAG, 2021).

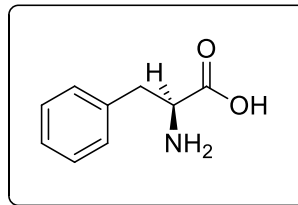
A produção de adsorventes, a partir de resíduos agroindustriais, para aplicação na obtenção de hidrolisados proteicos insentos de fenilalanina com o objetivo de redução de custos são importantes tanto para economia financeira das

famílias dos pacientes com fenilcetonúria quanto dos governos responsáveis pela aquisição dessas formulações.

3.2 Fenilalanina

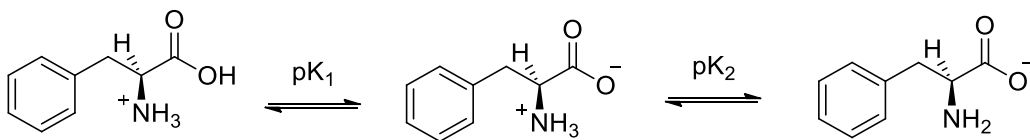
A fenilalanina (figura 4) é um aminoácido que apresenta um anel aromático em sua cadeia lateral e que é responsável pelo processo de absorção de luz ultravioleta na maioria das proteínas (NELSON e COX, 2014).

Figura 4: Estrutura da fenilalanina



O grupo carboxílico da molécula de fenilalanina apresenta um $pK_a = 1,83$; grupo amina com $pK_a = 9,13$ e seu ponto isoelétrico é de 5,48, logo dependendo do valor de pH da solução aquosa podemos encontrar diferentes formas (figura 5), sendo uma forma totalmente protonada; uma forma zwitterionica (com carga positiva e negativa) e uma forma totalmente desprotonada (NELSON e COX, 2014).

Figura 5: Estrutura das possíveis formas de fenilalanina em solução aquosa



Em pH entre 4,41 e 7,76, a L-fenilalanina é quase inteiramente na forma zwitteriônica, logo em pH abaixo de 4,41 existe uma determinada concentração da espécie protonada e em pH acima de 7,76 existe uma determinada concentração da espécie desprotonada (OLSZTYNSKA *et al.*, 2001).

3.3 Resíduos agroindustriais

A produção global de resíduos da indústria agroalimentar supera a produção de resíduos sólidos urbanos em quatro vezes e meia, sendo que a gestão desses resíduos agrícolas ocorre separadamente de outros fluxos de resíduos em função da sua natureza orgânica e de sua aplicação como insumo útil para futuras atividades agrícolas (Kaza et al., 2018).

Os resíduos agroindustriais podem ser usados como matéria prima para combustão e obtenção de energia que poderá ser usada dentro da cadeia produtiva da agroindústria. Em alguns casos, esses resíduos são descartados em aterros sanitários, sendo que tanto a sua queima quanto seu descarte provocam impactos ambientais: no ar devido a emissão de compostos orgânicos voláteis durante sua queima e mais aumento de gás carbônico na atmosfera; e nas águas subterrâneas, devido ao seu descarte nos aterros (SODHY *et al.*, 2022).

O aproveitamento de resíduos agroindustriais sugere novos caminhos para a produção de compostos bioativos, pigmentos, biopolímeros e enzimas com diversas aplicações industriais e terapêuticas impulsionando sua comercialização e valorização além de proporcionar novas oportunidades de investimentos em bioeconomia (Sodhi *et al.*, 2022).

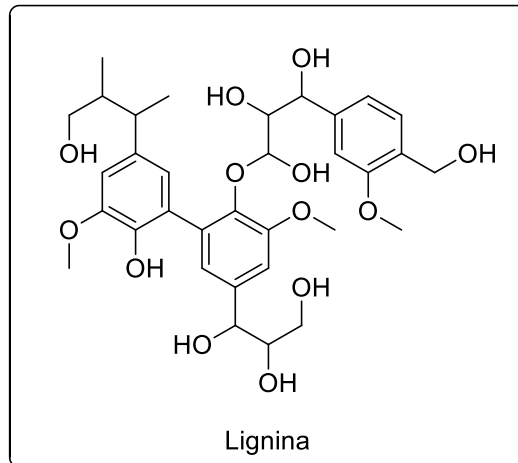
3.3.1 Composição química dos resíduos agro-alimentares

As matrizes carbonáceas dos resíduos agroalimentares são materiais lignocelulósicos constituídos de celulose, hemicelulose, lignina e proteína (OLIVEIRA e FRANCA, 2009).

A lignina é o terceiro polímero mais abundante no reino vegetal, apresentando característica amorfa, altamente reticulado e constituído de unidades de fenilpropano, com três álcoois aromáticos denominados monolignóis (figura 4). Apresenta importante função na parede celular, pois proporciona rigidez, transporte interno de água, nutrientes e resistência contra ataques microbianos e químicos sobre os açúcares estruturais celulose e hemicelulose (OLIVEIRA e FRANCA, 2009). A desvantagem é que a lignina impede a exploração tecnológica completa de materiais

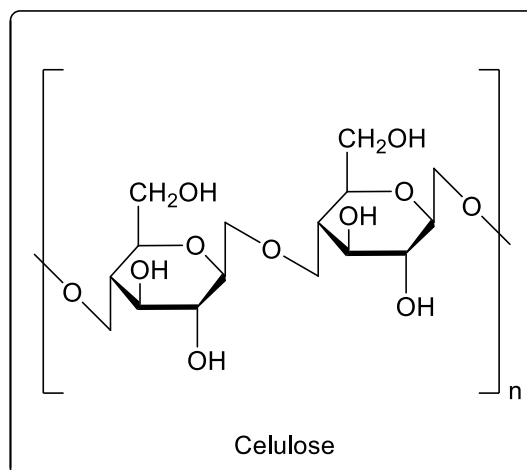
vegetais para produção de biocombustíveis e outros biomateriais (HIMMEL *et al.*, 2007).

Figura 4: Estrutura química da lignina



A celulose é um polímero natural mais abundante na natureza (figura 5) com peso molecular médio de $100.000 \text{ g.mol}^{-1}$ e é constituído por cadeias lineares de (1,4)- D – glucopiranosose ligadas em uma configuração beta (1 -4) (OLIVEIRA e FRANCA, 2009).

Figura 5: Estrutura química da celulose



A hemicelulose é um oligômero ramificado heterogêneo com peso molecular menor que $30.000 \text{ g.mol}^{-1}$ e constituído por monossacarídeos de 6 e 5 carbonos, principalmente xilose e glicose. Em materiais vegetais a hemicelulose está

fortemente ligada à superfície de microfibrilas de celulose, mas essa ligação não é covalente (OLIVEIRA e FRANCA, 2009).

A composição centesimal de lignina, celulose e hemicelulose variam de acordo com a matriz carbonácea utilizada e vários trabalhos observaram que os parâmetros de porosidade dos carvões ativos obtidos são influenciados pela proporção de lignina e celulose (YAHYA *et al.*, 2015 e OZÇIMEN e ERSOY-MERİÇBOYU, 2010).

Savova *et al.* (2001) observou que resíduos agroalimentares com alto teor de lignina desenvolvem carvões ativos com predominância de macroporos em sua estrutura enquanto que materiais carbonáceos com maior teor de celulose produzem carvões ativos com predominância de estrutura microporosa.

3.4 Girassol

O girassol é uma espécie oleaginosa (figura 6) que teve origem na América do Norte há cerca de 5000 anos, sendo levada por exploradores espanhóis para a península ibérica, de onde se espalhou para outros países europeus e para a Rússia, sendo que a semente russa retornou para a América do Norte e para a Argentina (GUNSTONE, 2011).

Figura 6: Flor do Girassol



Fonte: Banco de imagens da Embrapa. Disponível em <https://www.embrapa.br/busca-de-imagens/-/midia/1237001/girassol>. Acesso em 07/01/22

Atualmente, a produção do girassol ocupa o terceiro lugar mundial em produção de sementes com uma estimativa de 51 milhões de toneladas para o biênio 2022/2023 (USDA, 2022) e o Brasil produzindo cerca de 60 mil toneladas (CONAB, 2022).

O óleo de semente de girassol se destaca em relação aos demais óleos vegetais pelas suas características físico-químicas e nutricionais com alta relação de ácidos graxos poli-insaturados/saturados (CASTRO *et al.*, 1997), sendo que o ácido linoléico representa 45,35% e o ácido oléico apresenta 49,02% desses ácidos graxos (Correia *et al.*, 2014) e projeção para a produção de óleo para o biênio 2022/2023 é de aproximadamente 20 milhões de toneladas (USDA, 2022).

O óleo de girassol apresenta também potencial aplicação para produção de biocombustível (BOYUKDIPI *et al.*, 2021; DAHDAH *et al.*, 2022 e SALMASI *et al.*, 2020), logo a produção dessa oleaginosa poderá ser impulsionada nos próximos anos, resultando em maior produção do farelo de girassol.

O uso de sementes oleaginosas para extração de óleos tem como subproduto um resíduo que recebe o nome de farelo (LOMASCOLO *et al.*, 2012). A composição desse farelo depende do cultivar, região, condições de cultivo e o processamento empregado para extração do óleo (KOUTINAS *et al.*, 2014). De acordo com Lomascolo *et al.* (2012) a composição principal é de proteínas, fibras (materiais lignocelulósicos) e minerais.

O farelo de girassol (figura 7) é obtido por uma pré-prensagem (com variação de pressão) das sementes, seguida de uma extração da porção oleosa usando solvente orgânico (CARRÃO-PANIZINI e MANDARINO, 1994). Ressalta-se que a produção mundial desse resíduo para a safra 2022/2023 está estimada em aproximadamente 22 milhões de toneladas (USDA, 2022).

Figura 7: Farelo de Girassol



Fonte: Fotografia do autor (2020)

3.5 Adsorção

Adsorção é a transferência de massa de uma substância (adsorvato) que se move de um fluido, líquido ou gás para se ligarem às superfícies externas e internas de um material sólido chamado adsorvente (CRINI *et al.*, 2019). Essa transferência de massa pode ocorrer por adsorção física através das forças de atração de Van der Waals ou por adsorção química com a participação de uma ligação química (GOPALAN *et al.*, 2022).

A adsorção no adsorvente é controlada por forças físicas, ou seja, adsorção física realizada por força de Van der Waals, hidrofobicidade, ligações de hidrogênio, polaridade e interação estérica, interação por dipolo induzido, interação π - π ou sua combinação e com algumas exceções por quimiosorção (ZHOU *et al.*, 2015).

A adsorção química também pode ocorrer e envolve o compartilhamento de elétrons entre adsorvato e a superfície do adsorvente formando uma ligação química. Mecanismos de difusão em camadas e em partículas são frequentemente utilizados para investigar o mecanismo de difusão (ZHOU *et al.*, 2015).

Em um sistema de adsorção sólido-líquido, a transferência do soluto é caracterizada pela difusão em camada limite (transferência de massa externa) ou difusão intra-partícula ou ambos (DAWOOD e SEN, 2012).

O processo de adsorção é influenciado por vários fatores, tais como distribuição de tamanho do poro, área superficial específica e grupos químicos presentes em sua superfície, sendo que esses fatores podem variar de acordo com a substância ativante e a metodologia usada nesse processo (OLIVEIRA e FRANCA, 2011)

O tratamento de água para remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos usando o processo de adsorção apresenta-se atualmente como uma das tecnologias mais viáveis por apresentar vantagens no processo de remoção, custo de tratamento e tecnologia da operação (HONG *et al.*, 2022).

3.6 Carvão ativo

O carvão ativo é uma estrutura de grafite microcristalina, empilhada, altamente porosa e intercalada com estrutura tridimensional amassada e orientada aleatoriamente de aromáticos não grafíticos contendo heteroátomos (OLIVEIRA, FRANCA, 2011).

De acordo com Oliveira e Franca (2008), carvões ativos são produzidos termicamente com alta porosidade, área superficial específica alta, que pode variar de 500 até 2000 m².g⁻¹, e uma composição química de superfície adequada que fornece um grau de reatividade. Eles são bastante versáteis devido à sua alta capacidade de adsorção de um amplo espectro de substâncias, tais como aminoácidos fenólicos (ALVES *et al.*, 2013a), fenol (ALVES *et al.*, 2015), perclorato (YIN-XIAN *et al.*, 2012), metais (OZÇIMEN e ERSOY-MERİÇBOYU, 2010), pesticidas, agrotóxicos, azul de metileno (SALMAN e ALMUTAIRI, 2013), compostos gasosos (FALTYNOWICZ *et al.*, 2015) e até o seu uso como catalisador (KONWAR *et al.*, 2014, GONÇALVES *et al.*, 2013 e GALHARDO *et al.*, 2013) ou constituintes de drogas e capacitores (PARK *et al.*, 2016).

Diversos tipos de resíduos da agroindústria foram estudados como matéria prima para obtenção de carvão ativo, dentre eles podemos citar caule de *Reynoutria sachalinensis* (FALTYNOWICZ *et al.*, 2015), sabugo de milho (ALVES *et al.*, 2013a), borra de café, cascas de café e cascas de Pequi (ALVES *et al.*, 2015), casca de arroz (GALHARDO *et al.*, 2013 e ISODA *et al.*, 2014), cascas de semente de girassol (SALMAN e ALMUTAIRI, 2013), casca de romã (AHMAD *et al.*, 2014), bagaço de cana de açúcar e casca de coco (GONÇALVES *et al.*, 2013) entre outros.

3.7 Preparação de carvão ativo

A produção de carvão ativo envolve as etapas de carbonização e ativação que podem ocorrer separadamente ou simultaneamente. A carbonização converte termicamente o material bruto em carvão sólido e subprodutos líquidos e gasosos (ZHOU *et al.*, 2015) enquanto a ativação melhora a porosidade do carvão limpando os poros que podem estar preenchidos com alcatrão (DIN *et al.*, 2009).

A ativação pode ser executada por três métodos diferentes: ativação química, ativação física e ativação físico-química, sendo o último processo mais caro e longo, entretanto produz um carvão ativo com maior área superficial específica (DIN *et al.*, 2009).

A ativação física envolve a carbonização ou pirólise em temperaturas que variam de 500 a 900°C em atmosfera inerte (BOUCHELTA *et al.*, 2008) e seguida de uma ativação térmica na mesma temperatura ou maior e na presença de gás oxidantes, como vapor de água, ar e dióxido de carbono (GERGOVA *et al.*, 1993).

Diversos trabalhos são encontrados na literatura utilizando resíduos agroalimentares como matéria-prima para preparação de carvão ativo por ativação física, entre eles, pode-se destacar o uso de cascas de amêndoas e cascas de laranja que foram carbonizadas em diferentes temperaturas e ativados fisicamente com dióxido de carbono (HASHEMIAN *et al.*, 2014) e semente de damasco que foram usadas como matéria-prima para produção de carvão ativo utilizando um fluxo de vapor de água para ativação física do material (PETROVA *et al.*, 2010).

A ativação química pode ser realizada em duas etapas: a primeira é a impregnação do material carbonáceo com agentes ativadores e a segunda é o aquecimento com carbonização do material à temperatura desejada. Entretanto a ativação química pode ser realizada em uma única etapa onde impregnação e carbonização ocorrem simultaneamente (HAYASHI *et al.*, 2000).

A ativação química promove reações químicas na matriz do carbono e conseqüentemente ocorrem mudanças físicas no material precursor devido à volatilização da matéria orgânica que favorecem a criação de poros ou ampliam seu tamanho resultando em aumento da área superficial interna e no volume de poros. A composição química da superfície também é alterada e conseqüentemente sua funcionalidade em relação à afinidade com sorbatos específicos (OLIVEIRA e FRANCA, 2008).

A ativação química apresenta algumas vantagens quando comparamos com a ativação física para a preparação de carvão ativo: (i) menor gasto de energia; (ii) realizado em uma única etapa; (iii) maior rendimento gravimétrico; (iv) áreas de superfícies internas altas são facilmente obtidas; (v) porosidade desenvolvida com distribuição do tamanho dos poros mais facilmente controlada; (vi) redução no conteúdo mineral e (vii) agente ativador pode ser facilmente recuperado (LILLO-RÓDENAS *et al.*, 2003; MOLINA-SABIO e RODRÍGUEZ-REINOSO, 2005).As

supostas desvantagens da ativação química são a corrosividade do processo e do estágio de lavagem (LILLO-RÓDENAS *et al.*, 2003).

Vários agentes ativantes são descritos na literatura: vapor de água, dióxido de carbono (FALTYNOWICZ *et al.*, 2015), hidróxido de potássio (AHMAD *et al.*, 2014; ALVES *et al.*, 2015; FALTYNOWICZ *et al.*, 2015 e SALMAN E ALMUTAIRI, 2013), ácido fosfórico (ALVES *et al.*, 2013a), hidróxido de sódio (ALVES *et al.*, 2015), cloreto de zinco (ALVES *et al.*, 2015 e OZÇIMEN E ERSOY-MERIÇBOYU, 2010), bicarbonato de sódio, carbonato de sódio, carbonato de potássio (ALVES *et al.*, 2015), entre outros.

Em estudos realizados com sete tipos de ativantes químicos diferentes em três resíduos agroindustriais (grãos defeituosos de café, casca de café e casca de pequi) observou-se que os ativantes que tornaram a superfície química do carvão ativo básica apresentaram um aumento significativo na quantidade de fenol absorvido em função de promover um alargamento dos microporos produzidos pela carbonização do precursor (ALVES *et al.*, 2015).

O método de aquecimento para o processo de carbonização conhecido como convencional geralmente ocorre em forno mufla e diversos grupos de pesquisa têm buscado alternativas para superar as desvantagens desse processo realizando o aquecimento em forno micro-ondas (DOU *et al.*, 2022; HIJAB *et al.*, 2020; SHI e LIU, 2021) e que se destaca por algumas vantagens, como aumento rápido da temperatura com distribuição uniforme, baixo tempo de tratamento resultando em menor consumo de energia (YUEN e HAMEED, 2009).

O tratamento hidrotérmico da biomassa é uma nova rota de carbonização que tem se destacado nos últimos anos para a produção de carvão ativo, sendo caracterizada com uma técnica termoquímica de conversão que usa água subcrítica e com a possibilidade de usar o material carbonáceo seco ou molhado produzindo por fracionamento da matéria-prima o carvão ativo e outros subprodutos (JAIN *et al.*, 2016).

A ativação físico-química foi uma proposta realizada para superar as desvantagens apresentadas tanto pela ativação física quanto pela química (ZHOU *et al.*, 2015). Esse método ocorre em temperaturas que variam de 600 a 850°C na presença de agentes desidratantes, como hidróxido de potássio, cloreto de zinco e ácido fosfórico e de agentes oxidantes, como dióxido de carbono, e vapor de água, que proporcionam um efeito de gaseificação adicional (DIN *et al.*, 2009).

Salman *et al.* (2011) utilizaram talos de banana e uma ativação físico-química com aquecimento a 600 °C por 2 horas seguida da impregnação do material com hidróxido de potássio por 12 horas, desidratação a 105 °C durante a noite, ativação com aquecimento até 700 °C utilizando dióxido de carbono como outro agente ativante. O carvão ativo obtido apresentou eficiência de adsorção superior à outros carvões ativos oriundos de outros precursores para remoção dos pesticidas 2,4 – D e bentazon.

As condições de preparação de outros carvões ativos e suas características estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1: Carvões ativos produzidos de resíduos agroindustriais

Material precursor	Condições de carbonização	Condições de ativação	Aplicação	Referência
Farelo de Girassol	Forno mufla 400 °C, 500 °C e 600 °C	H ₃ PO ₄ e ZnCl ₂	Adsorção de azul de metileno	Morali <i>et al.</i> , 2018
Sabugo de milho (<i>Zea mays</i>)	Forno mufla 400 °C	H ₃ PO ₄	Adsorção de fenilalanina e tirosina	Alves <i>et al.</i> , 2013a
Borra de café, cascas de café e Casca de pequi (<i>Caryocar brasiliense</i> Camb.)	Forno micro-ondas 800W	KOH 20%, NaOH 20%, H ₃ PO ₄ 1 mol.L ⁻¹ , ZnCl ₂ 1 mol.L ⁻¹ , NaHCO ₃ 5%, Na ₂ CO ₃ 20% e K ₂ CO ₃ 20%	Adsorção de fenol	Alves <i>et al.</i> , 2015
Torta de sementes de <i>Mesua F.</i> Linn	Forno mufla 500 °C	H ₃ PO ₄	Catálise	Konwar <i>et al.</i> , 2014
Cascas de semente de girassol	Reator de aço inoxidável 350 °C	KOH	Adsorção do corante azul de metileno	Salman e Almutairi, 2013
Semente de palmeira	Forno tubular 300 °C	KOH e ZnCl ₂	Adsorção de fenilalanina	Belhamdi <i>et al.</i> , 2016
Semente de tâmara	Forno tubular 500 °C	H ₃ PO ₄	Adsorção de triptofano	Belhamdi <i>et al.</i> , 2019
Sabugo de milho	Forno mufla 500 °C	H ₃ PO ₄	Catálise	Rocha <i>et al.</i> , 2019

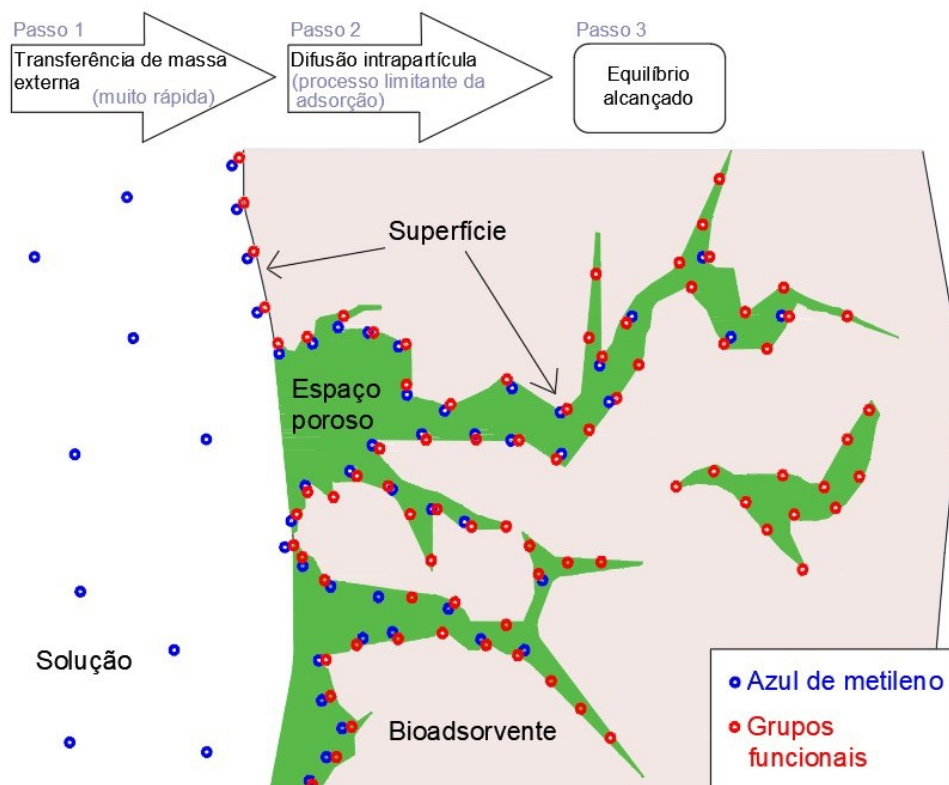
3.8 Carvão ativo e suas aplicações

A aplicação do carvão ativo como adsorventes abrange diversas áreas, tais como, alimentar, farmacêutica, química, petrolífera, nuclear, automobilística entre outras e com o objetivo de purificação, descoloração, desodorização, descloração, defluoração, separação, concentração, tratamento de águas residuais industriais e gases de combustão (BANSAL e GOYAL, 2005).

Feng *et al.* (2011) realizou um trabalho minucioso de adsorção de azul de metileno utilizando casco de sésamo. Nesse trabalho ele propõe um mecanismo que explica o processo de adsorção em três etapas: transferência de massa, difusão intrapartícula e equilíbrio da adsorção.

A proposta de mecanismo de adsorção do azul de metileno foi ilustrada (Figura 8) pelo mesmo autor em outro trabalho de adsorção envolvendo azul de metileno e palha de couve-nabiça modificada quimicamente com ácido tartárico.

Figura 8: Diagrama do processo e mecanismo de adsorção de azul de metileno em superfície de resíduo agrícola modificado quimicamente com ácido tartárico



Fonte: Adaptado de FENG *et al.*, 2012, p. 143.

O carvão ativo pode ter sua estrutura química superficial modificada com o objetivo de melhorar a eficiência do processo de adsorção ou catálise. Gonçalves *et al.* (2013) introduziu grupos sulfônicos nas superfícies de carvões ativos obtidos dos resíduos de bagaço de cana, casca de coco e borra de café. As atividades catalíticas na conversão do glicerol com o uso desses carvões ativos como catalisador foram comparáveis à atividade catalítica de resina comercial e outros catalisadores relatados na literatura.

A modificação química da superfície do carvão ativo pode ajudar na compreensão tanto do mecanismo de adsorção quanto no mecanismo da reação a ser catalisada. Isso foi estudado por Galhardo *et al.* (2013) em seu trabalho realizado com casca de arroz para produção de carvão ativo e com posterior modificação química da superfície com grupos sulfônicos. Eles confirmaram a hipótese do provável mecanismo de catálise ácida da conversão do glicerol sugerida por outros autores.

A sulfonação do carvão ativo apresentada nos trabalhos de Galhardo *et al.* (2013) e Gonçalves *et al.* (2013) utilizaram soluções de ácido sulfúrico em diferentes concentrações, entretanto, esses grupos sulfônicos apresentam grande lixiviação e conseqüentemente perda da atividade catalítica inicial demonstrada pelo catalisador. Para melhorar esse aspecto da catálise, Konwar *et al.* (2014) realizou a sulfonação de carvão ativo obtido de tortas de sementes de *Meusa F. Linn* usando 4 – benzenodiazosulfonato e obteve um catalisador que poderia ser usado repetidamente sem diminuição severa da atividade catalítica em função da forte ligação dos grupos sulfônicos à essa matriz promovida pelo uso desse reagente.

A presença de grupos sulfônicos na matriz carbonácea nos levou a acreditar que a adsorção da L -fenilalanina poderia ser influenciada já que existe a possibilidade interação entre diversos grupos presentes nas duas estruturas, como por exemplo, a hidroxila do grupo sulfônico e os grupos hidroxila e amino desse aminoácido.

CAPÍTULO I: PREPARO DO ADSORVENTE FUNCIONALIZADO COM GRUPO SULFÔNICO E AMINO E CARACTERIZAÇÃO DO MELHOR ADSORVENTE

Resumo

Esse capítulo tem como objetivo a avaliação do uso de farelo de girassol como adsorvente de fenilalanina. Foram realizadas conversões térmicas em forno micro-ondas e forno convencional (mufla) para produção de carvão ativo. Tratamentos com água quente, peróxido de hidrogênio, ácido cítrico e hidróxido de sódio foram realizados para reduzir as substâncias lixiviadas. A seleção do carvão para funcionalização com grupos sulfônicos e amino foi realizada por meio da avaliação conjunta dos parâmetros de rendimento gravimétrico, quantidade de material lixiviado e capacidade de adsorção da fenilalanina. O carvão selecionado foi o que foi funcionalizado com grupos sulfônicos e a modificação química da superfície do adsorvente foi realizada adaptando uma metodologia com a vantagem de ser aproximadamente sete vezes mais rápida e com menor uso de reagentes. O carvão MPS500 apresentou um índice de desempenho para a adsorção do aminoácido cinco vezes maior quando comparado com o carvão M500 (sem a presença de grupos sulfônicos). O adsorvente MPS500 apresentou área superficial de $317,31\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ e predominância de micro e mesoporos. As análises de FTIR confirmaram a introdução dos grupos sulfônicos com as bandas de estiramento da ligação S=O na região entre $1051 - 1001\text{ cm}^{-1}$ e a análise qualitativa dos elementos presentes nas amostras por EDS corroboram com esses resultados ao indicar a presença de enxofre no carvão MPS500. O carvão produzido pelo método selecionado foi ativado com ácido fosfórico para melhorar introdução de grupos sulfônicos na matriz carbonácea. A capacidade de adsorção aumentou aproximadamente três vezes quando se compara a amostra ativada com ácido fosfórico e funcionalizada com grupos sulfônicos a amostra controle. O uso desse resíduo para produção de adsorvente modificado quimicamente com grupo sulfônico apresentou-se viável para a remoção de fenilalanina.

Palavras-chave: farelo de girassol; adsorção; sulfonação; fenilalanina; PKU; engenharia de alimentos.

1. INTRODUÇÃO

Os adsorventes são materiais sólidos que apresentam uma diversificada composição química e estrutura superficial com ampla aplicação industrial ou utilidade na prática laboratorial (CRINI *et al.*, 2019).

O carvão ativo é considerado um bom adsorvente por apresentar alto grau de porosidade, grande área superficial e excelente adsorção, entretanto o alto custo, adsorção não seletiva e problemas de regeneração ainda limitam seu uso (ALI *et al.*, 2012; CRINI *et al.*, 2019; HEIDARINEJAD *et al.*, 2020 e OLIVEIRA e FRANCA, 2008).

As limitações citadas impulsionou a busca por adsorventes utilizando materiais alternativos abundantes na natureza e um subproduto ou material residual de qualquer indústria (ZAZYCKI *et al.*, 2018).

Esses materiais alternativos resultaram em carvões ativos com diferentes características texturais e químicas em função das diferentes condições de carbonização e dos diferentes modos de ativação (físicas ou químicas) realizados para obtenção da matriz carbonácea (CRINI *et al.*, 2019).

Além das condições de carbonização e modos de ativação, a introdução de grupos sulfônicos na superfície do carvão ativado nos impulsionou a acreditar que a presença desse grupo também poderia influenciar na adsorção da L – fenilalanina já que existe a possibilidade interação entre diversos grupos presentes nas duas estruturas, como por exemplo, a hidroxila do grupo sulfônico e os grupos hidroxila e amino desse aminoácido.

O presente trabalho teve como objetivo analisar as melhores condições para elaboração do material adsorvente a partir de farelo de girassol variando as condições de carbonização, uso ou não de ativação química e da introdução de grupos sulfônicos e amino. A escolha do melhor adsorvente produzido foi baseada na capacidade máxima de adsorção de fenilalanina, melhor rendimento gravimétrico e menor quantidade de substâncias solúveis presentes na matriz carbonácea.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Materiais

O farelo de girassol utilizado nesse trabalho foi fornecido pela Indústria Parecis SA. As sementes de girassol (*Heliantus annuus* L.) que deram origem a esse resíduo foram coletadas da segunda safra de verão (fevereiro/março de 2016). O processamento utilizado pela indústria é a combinação de extração física e química das sementes para obtenção do óleo como produto principal e do farelo de girassol como subproduto. A extração física é realizada com uso de prensa e temperaturas que variam de 60 °C à 105 °C durante o processo e a extração química é realizada usando hexano como solvente extrator para obtenção do óleo. Durante toda a fase experimental desse trabalho o material precursor foi armazenado em saco plástico com zip e armazenado em refrigerador (Consul, modelo Pratices 30).

Ácido fosfórico (85% m/m), ácido clorídrico e hidróxido de sódio foram comprados da VETEC (Brasil), ácido cítrico, ácido sulfanílico, nitrito de sódio, peróxido de hidrogênio foram comprados da Neon (Brasil).

2.2 Preparação da amostra

Os testes de processamento térmico do farelo foram realizados de duas formas: o primeiro teste foi realizado com uma porção da amostra original e o segundo teste foi realizado com uma parte da amostra que foi submetida à redução da sua granulometria original, utilizando um processamento que consistiu em passar o precursor por seis vezes em moinho (Arbel, modelo MCF55 2.0) e uma vez em liquidificador industrial (Metvisa Bing Brasil, modelo LQL 4). O material obtido foi classificado em peneira com abertura de 455 µm (Mesh 35).

2.3 Calibração do Forno micro-ondas

A calibração do forno micro-ondas (Philco, modelo PMS 35) foi realizada de acordo com as normas internacionais (U.S. EPA, 2007). Consistiu em irradiar por dois minutos a massa de 1000 g de água em um béquer de fluorcarbono tampado

com temperatura inicial de 23 ± 2 °C. Após o aquecimento agitou-se vigorosamente a água e mediu-se a temperatura final até 30 s após o término do aquecimento. A quantidade estimada de energia para cada nível de potência foi calculada de acordo com a Equação 1.1, onde P é a potência aparente absorvida pela amostra em Watts ($W=J.s^{-1}$), C_P é a capacidade calorífica da água ($1 \text{ cal.g}^{-1}.\text{°C}^{-1}$) da água, m é massa da amostra de água em gramas (g), ΔT é a variação de temperatura em °C e t é o tempo em segundos. Os testes de calibração foram realizados em triplicata.

$$P = \frac{C_P \cdot m \cdot \Delta T}{t} \quad (1.1)$$

2.4 Processamento térmico em forno micro-ondas

A amostra sem tratamento foi processada termicamente em forno micro-ondas utilizando potência máxima e os testes para o tempo de carbonização foram realizados para uma massa de 10 g de amostra.

O segundo teste de carbonização foi realizado com a porção de farelo de girassol que foi processado em moinho e peneirado nas potências selecionadas a partir do procedimento do item 2.3 e testes foram realizados para determinar o tempo necessário da carbonização completa do material em cada potência utilizada para uma massa de amostra de 5 g. Todas as carbonizações foram realizadas em triplicata.

Os carvões obtidos foram lavados com água destilada suficiente para remoção de resíduos de matéria orgânica e mineral (NAMANE *et al.*, 2005). Os carvões obtidos foram secos em estufa convectiva (Nova Ética, modelo 420) à temperatura de 105 °C por 4 horas (CLARK *et al.*, 2012) e foram identificados como MW60, MW80 e MW90. O rendimento gravimétrico do processo foi calculado pela equação 1.2 (OKMAN *et al.*, 2014).

$$\% \text{Rendimento gravimétrico} = \frac{\text{massa de carvão ativado}}{\text{massa de farelo de girassol}} \cdot 100 \quad (1.2)$$

2.5 Teste de adsorção

Os carvões obtidos do processamento térmico em forno micro-ondas foram testados quanto à sua capacidade de adsorção, de acordo com a metodologia descrita por Alves *et al.* (2013a). Os carvões foram adicionados separadamente em frascos de erlenmeyer contendo soluções de fenilalanina (500 mg.L^{-1}) e pH igual a 6 em incubadora com agitação orbital (Quimis, modelo Q816M28) a 100 rpm. Foram retiradas alíquotas de 2 mL nos intervalos de tempo de 5, 10, 15, 30, 60, 120 e 180 min. As absorbâncias das alíquotas foram medidas em espectrofotômetro (Spectrumlab, modelo Gold S53), utilizando o comprimento de onda característico da fenilalanina (257 nm). As concentrações das alíquotas foram calculadas por meio das curvas de calibração. A quantidade adsorvida por grama de adsorvente (q_t) em função do tempo foi determinada pela equação 1.3, onde C_i e C_t são concentração inicial e no tempo t do adsorvato na solução (mg.L^{-1}), respectivamente; V é o volume da solução (L) e m a massa do adsorvente utilizada (g). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

$$q_t = \frac{(C_i - C_t) \cdot V}{m} \quad (1.3)$$

2.6 Determinação de substâncias solúveis presentes na matriz carbonácea e no carvão

Os carvões obtidos foram testados quanto à quantidade de compostos lixiviados. 10 g de amostra foram dispersas em 1 L de água, a 25°C , e dispostas em incubadora de agitação orbital a 100 rpm. Foram retiradas alíquotas de 2 mL nos intervalos de 15, 30, 60, 120 e 360 minutos. Essas alíquotas foram analisadas em espectrofotômetro à 257 nm (Clark, 2010). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

2.7 Eliminação dos compostos solúveis presentes na matriz carbonácea e no carvão

2.7.1 Processamento térmico em forno convencional

O processamento térmico em forno convencional mufla (*EDG, modelo EDG3P-S*) foi realizado de acordo com a metodologia de Zabaniotou *et al.* (2018) com modificações. Utilizou-se 7 g de farelo de girassol em cadinhos de porcelana semi-fechados. Esses cadinhos foram dispostos em forno mufla e aquecidos da temperatura ambiente até as temperaturas de 300 °C, 400 °C, 500 °C e 550 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, com tempo de permanência de 10 minutos e sem controle de atmosfera. Após resfriamento natural do forno convencional, os carvões foram lavados com 2 L de água para retirada dos resíduos de matéria orgânica e mineral (NAMANE, *et al.* 2005). Os carvões obtidos, identificados como M300, M400, M500 e M550, foram secos em estufa convectiva à temperatura de 105 °C por 4 horas. O rendimento gravimétrico para cada valor de temperatura utilizado foi calculado de acordo com a equação 1.2. Todas as carbonizações foram realizadas em triplicata.

2.7.2 Tratamento com água quente

O farelo de girassol foi lavado para remoção de impurezas e substâncias solúveis, de acordo com a metodologia de Clark *et al.*, 2010 e Namane *et al.*, 2005. A água utilizada apresentava pH de 8,1 e temperatura de 44 °C. O procedimento foi repetido por 8 vezes ou até que a água do enxágue se tornasse límpida. Após isso, foi lavado uma vez com água destilada e seco em estufa convectiva à 105 °C por 4 h. O farelo de girassol obtido por esse processo foi carbonizado em forno micro-ondas.

2.7.3 Tratamento com peróxido de hidrogênio 30%

Amostras de carvão foram tratadas com peróxido de hidrogênio 30 % a 60 °C por 24 h com o intuito de eliminar a lixiviação de compostos provenientes do adsorvente (ALI e GUPTA, 2006). Os carvões foram lavados com água quente até

que a água de enxágue se tornasse límpida, sendo que esse procedimento foi repetido oito vezes. A seguir, os carvões foram lavados com água destilada e secos em estufa convectiva à 105 °C por 4 h.

2.7.4 Tratamento com ácido cítrico

Os carvões foram tratados com ácido cítrico 0,1 mol.L⁻¹; 0,5 mol.L⁻¹ e 1,0 mol.L⁻¹ de acordo com Pitsari *et al* 2013 com modificações. Amostras de 1 g de cada carvão descrito anteriormente foram adicionadas à 40 mL de solução de ácido cítrico que permaneceram em banho Maria Dubnoff com agitação (*Nova ética, modelo 304 - TPA*) à 90 °C por 90 minutos. A seguir os béqueres contendo as amostras foram levados para estufa convectiva à 50 °C para a secagem durante 12 horas. Após essa etapa, o carvão tratado foi lavado com 2 L de água destilada para remoção do excesso de acidez e secado em estufa convectiva à 105 °C por 4 horas.

2.7.5 Tratamento com hidróxido de sódio

As amostras foram lavadas com hidróxido de sódio de acordo com Altundogan *et al.* 2016 com modificações. 2 g de carvão foram agitados com 40 mL de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ em incubadora com agitação orbital a 200 rpm por 90 minutos e temperatura de 23 °C. As amostras foram filtradas utilizando filtro de Mesh 60 e lavados com água destilada. O material retido foi transferido para outro frasco com 40 mL de água destilada em incubadora com agitação orbital a 200 rpm por 70 minutos e temperatura de 23 °C. O carvão obtido foi filtrado em filtro de Mesh 60, lavado com 120 mL de água destilada e seco por 12 horas em estufa convectiva à temperatura de 50 °C. As amostras tratadas com hidróxido de sódio, depois de secas, foram tratadas com ácido cítrico 0,5 mol.L⁻¹ de acordo com metodologia descrita no item 2.7.4.

Os carvões produzidos nos itens 2.7 foram testados quanto à quantidade de compostos lixiviados que foram liberados de acordo com a metodologia descrita no item 2.6.

Após essa etapa os carvões com menor quantidade de material lixiviado foram testados quanto à sua capacidade de adsorção de fenilalanina de acordo com a metodologia descrita no item 2.5 e a determinação de material lixiviado foi realizado

de acordo com a metodologia descrita no item 2.6. Testes foram realizados nessa parte da metodologia para reduzir o tempo de contato do adsorvente com a fenilalanina. O tempo usado para o processo de adsorção foi modificado para 180 min, portanto, para essa etapa dos testes foi realizado apenas retirada de uma alíquota.

A seleção da amostra para a funcionalização química com grupos sulfônicos foi realizada de acordo com Alves (2012) com adaptações, onde foi realizada a avaliação conjunta dos parâmetros capacidade de adsorção (q_t), rendimento gravimétrico e lixiviação. O cálculo desses três parâmetros estudados foi realizada de acordo com a Equação 1.4, onde I = índice de desempenho (mg de fenilalanina/g de farelo); q_t = capacidade de adsorção (mg de fenilalanina/g de carvão); r = rendimento gravimétrico (g de carvão/g de farelo) e lixiviação (adimensional):

$$I = (q_t \cdot r) / \text{lixiviação} \quad (1.4)$$

2.8 Escolha do método para funcionalização química do carvão com grupos sulfônicos

O carvão com melhor desempenho ao analisar os parâmetros de adsorção da fenilalanina, rendimento gravimétrico para produção do carvão e menor lixiviação foi funcionalizado com grupos sulfônicos de acordo com duas metodologias distintas e uma metodologia adaptada com a junção das duas metodologias anteriores:

a) Método A: 5,2 g de ácido sulfanílico foram adicionados em um reator encamisado contendo 300 mL de solução aquosa de ácido clorídrico 1 mol.L⁻¹ acoplados a um agitador mecânico (*Quimis, modelo Q258-2*) e banho termostato (*Nova Ética*) à temperatura de 4,5 °C com agitação constante até total dissolução do sólido. A seguir, 33 mL de nitrito de sódio (10%) foram adicionados lentamente durante 5 minutos com agitação constante e a formação do 4 – benzenodiazossulfonato ocorreu durante o período de uma hora. O precipitado branco foi filtrado e lavado com água destilada gelada. A seguir, 3 g de carvão foram adicionados no frasco contendo o 4 – benzenodiazossulfonato obtido em etapa anterior e dissolvidos em 200 mL de água e 120 mL de etanol. A temperatura do meio reacional foi mantida em 4,5 °C com adição de 100 mL de solução aquosa de H₃PO₂ (30 – 32 %). A solução foi agitada por

30 minutos e após adicionou-se mais 50 mL da mesma solução aquosa de H_3PO_2 (30 – 32 %). O meio reacional foi mantido em repouso por uma hora com agitação ocasional. O carvão obtido foi filtrado e lavado intensamente com acetona, depois com água destilada (KONWAR *et al*, 2014) e seco em estufa convectiva à temperatura de 105 °C por 4 horas.

b) Método B: 6 g de carvão foram adicionados em um frasco contendo 0,36 g de ácido sulfanílico, 0,076 g de NaOH e 50 mL de água destilada com agitação constante até total solubilização das substâncias. O pH da solução foi ajustado para um valor entre 7 e 8. Após, 25 mL de nitrito de sódio $0,08 \text{ mol.L}^{-1}$ foram adicionados gota a gota por 5 minutos. A seguir, 25 mL de ácido clorídrico $0,027 \text{ mol.L}^{-1}$ foram adicionados lentamente durante 5 minutos e a solução foi agitada em incubadora com agitação orbital a 200 rpm por 15 minutos à temperatura de 45 °C. O carvão funcionalizado com grupo sulfônico foi filtrado a vácuo, lavado com água até pH neutro, enxaguado com acetona (MALINS *et al*, 2015 com modificações e SHENGLI *et al*, 2018) e seco em estufa convectiva à temperatura de 105 °C por 4 horas.

c) Método C: o carvão foi funcionalizado com junção das metodologias de Konwar *et al.*, 2014, Malins *et al.*, 2015 e Shengli *et al.*, 2018 com adaptações. 5,2 g de ácido sulfanílico e 3 g de carvão foram adicionados em um erlenmeyer contendo 300 mL de solução aquosa de ácido clorídrico 1 mol.L^{-1} com agitação constante e adição gota a gota de 33 mL de nitrito de sódio (10 %) durante tempo máximo de 5 minutos. A reação ocorreu por mais 15 minutos em incubadora com agitação orbital a 200 rpm e temperatura de 45 °C.

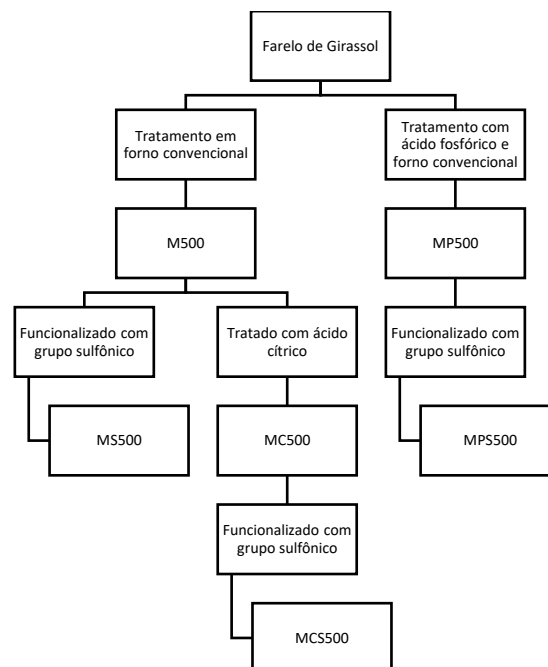
Todos os carvões produzidos foram testados quanto à sua capacidade de adsorção de fenilalanina de acordo com a metodologia descrita no item 2.5 e a determinação de compostos lixiviados foi realizado de acordo com a metodologia descrita no item 2.6.

2.9 Funcionalização química dos carvões

O farelo de girassol foi processado termicamente de acordo com a metodologia descrita em 2.7.1 para a temperatura de 500 °C, recebendo a

identificação de M500 e os carvões obtidos também foram tratados da seguinte forma: a) funcionalizados com grupos sulfônicos de acordo com a metodologia escolhida no item 2.8 e recebeu a identificação de MS500; b) tratado com ácido cítrico de acordo com a metodologia escolhida no item 2.7.4 e posteriormente funcionalizados com grupos sulfônicos de acordo com a metodologia escolhida no item 2.8 e recebeu a identificação de MCS500 (figura 1.1).

Figura 1.1: Fluxograma dos tratamentos realizados com o farelo de girassol



Outro tipo de tratamento foi realizado com o farelo de girassol e também está representado na figura 1.1, onde o farelo de girassol foi ativado quimicamente pela impregnação com ácido fosfórico (85 %) na proporção 1:1(m/V) e agitado por 3 minutos à temperatura ambiente (ALVES *et al.*, 2013a). A seguir o processamento térmico foi realizado de acordo com a metodologia descrita em 2.7.1 para a temperatura de 500 °C, recebendo a identificação de MP500 e os carvões obtidos também foram funcionalizados com grupo sulfônico de acordo com a metodologia escolhida no item 2.8, recebendo a identificação de MPS500. Os carvões obtidos foram testados quanto à sua capacidade de adsorção de fenilalanina de acordo com o item 2.5 e a determinação de substâncias lixiviadas foi realizada de acordo com a

metodologia descrita no item 2.6. O rendimento gravimétrico dos carvões obtidos de cada etapa foi calculado pela equação 1.2 (OKMAN *et al.*, 2014). Todos os testes foram realizados com o objetivo de obter um carvão funcionalizado com grupos sulfônicos com a menor liberação de substâncias lixiviadas em solução.

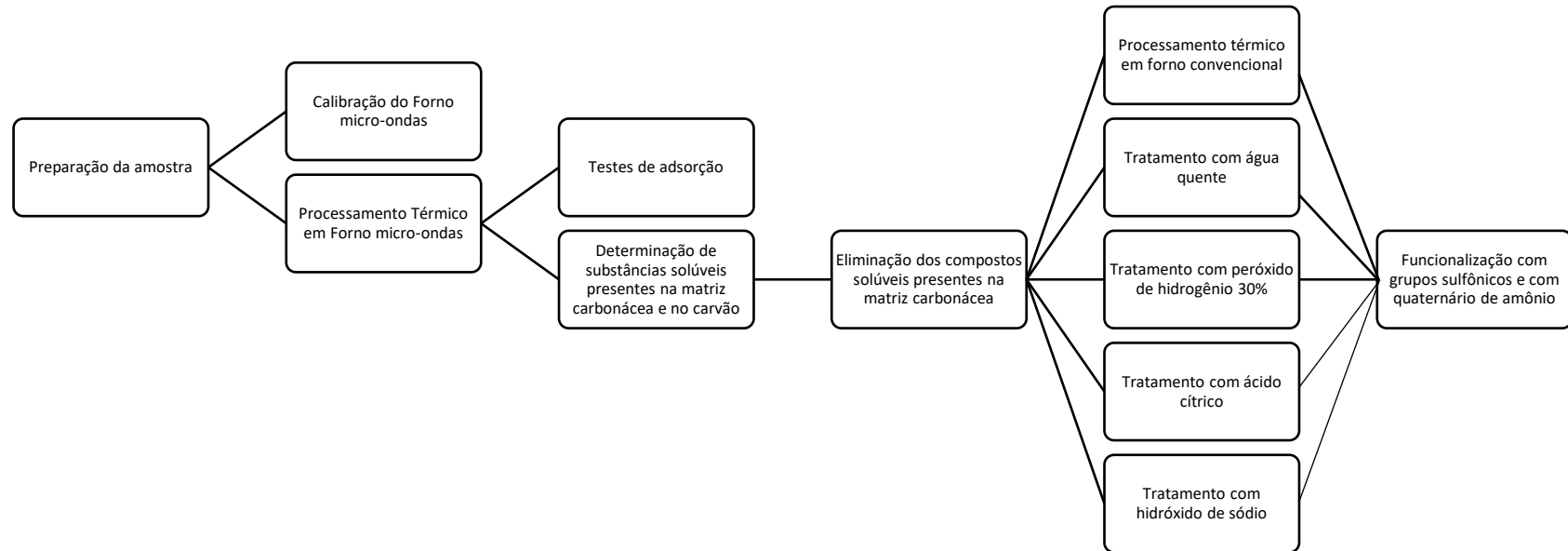
2.10 Modificação química do adsorvente com quaternário de amônio

A funcionalização com grupos quaternário de amônio foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Lima *et al.* (2012) com adaptações: 1g de carvão MP500 serão adicionados a 1,2 mL de solução de NaOH 5 mol.L⁻¹ e permanecendo em repouso por uma hora. Após esse tempo foi adicionado 1 mL de solução de brometo de cetil trimetil amônio a 69% em estufa à 80 °C por 3 horas. Em seguida será filtrado e lavado com grande quantidade de água deionizada e seco em estufa convectiva (Nova Ética, modelo 420) à temperatura de 105 °C por 4 horas (CLARK *et al.*, 2012).

O rendimento gravimétrico dos carvões obtidos de cada etapa foi calculado pela equação 1.2 (OKMAN *et al.*, 2014) e o carvão produzido foi identificado como MPQ500.

As etapas do preparo do adsorvente para obtenção do carvão ativo para funcionalização com grupos sulfônicos e com quaternário de amônio estão esquematizadas no fluxograma da figura 1.2:

Figura 1.2: Fluxograma do preparo de adsorvente para obtenção do carvão ativo



2.11 Caracterização do adsorvente escolhido

As análises térmicas foram realizadas em um analisador térmico TGA-51 (Shimadzu). Cerca de 20 mg de cada carvão foram colocados em cadinhos de platina, usando nitrogênio (99,9% de pureza) como gás de arraste, com vazão de $120\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, com taxas de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. O software do equipamento forneceu as curvas termogravimétricas (TG) e suas derivadas (DTG). A área superficial específica e o volume de poros foram determinados com as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Quantachrome, modelo Nova 1200e) do Laboratório de Caracterização de Sólidos Particulados da Universidade Federal de Minas Gerais, Campus Belo Horizonte. A área superficial específica foi calculada pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET), o tamanho dos poros e o volume total foram calculados pela equação de Barret-Joyner-Halenda, enquanto o volume de microporos calculado pelo método t (BRUNAUER, EMMETT & TELLER, 1938). As amostras de carvão ativo produzidas foram analisadas por FTIR em espectrofotômetro (Shimadzu, modelo IRAFFINITY-1) abrangendo a faixa de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ com resolução de 4 cm^{-1} e o espectro do carvão sulfonado foi comparado com a quantificação de grupamentos químicos obtidos pelo método de Boehm de acordo com a metodologia descrita por Clark *et al.* (2012) e a quantidade de sítios ácidos sulfônicos de acordo com a metodologia proposta por Nata *et al.* (2015). O ponto de carga zero do adsorvente sulfonado (pH_{PCZ}) foi determinado de acordo com o método descrito por Clark *et al.* (2012). As amostras de carvão foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura com espectroscopia de raios-X por dispersão de energia acoplado (Hitachi, modelo TM3000) do Laboratório de Biomassa e Energia da Universidade Federal de São Carlos, *Campus Sorocaba*. As amostras foram dispostas em fitas de carbono e analisadas no aumento de 500, 1000 e 2000 vezes. As análises qualitativas dos elementos presentes nas amostras por EDS foram realizadas em quatro regiões escolhidas aleatoriamente.

2.12 Análise de dados

Os experimentos foram realizados em triplicata e foram calculados a média e o desvio-padrão. As médias foram comparadas pelo Teste de Tukey a 5% de

significância e a análise de variância (ANOVA) no software *Minitab Professional* versão 16.1.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Calibração do Forno micro-ondas

Na tabela 1.1, os resultados obtidos de potência real aproximada podem ser observados.

Tabela 1.1: Energia estimada para cada nível de potência

Nível	Potência Real Aproximada (W)*	Coefficiente de Variação (CV%)
10	23,47 ± 16,60 ^a	70,71
20	50,78 ± 17,20 ^a	33,86
30	121,18 ± 33,64 ^b	27,76
40	172,59 ± 26,07 ^b	15,10
50	247,63 ± 22,94 ^c	9,26
60	310,07 ± 21,42 ^d	6,91
70	356,81 ± 26,32 ^d	7,38
80	417,23 ± 29,80 ^e	7,14
90	498,49 ± 33,03 ^f	6,63
100	608,66 ± 67,10 ^g	11,03

*Os valores de Potência Real Aproximada correspondem às médias e seus respectivos desvios-padrões. Médias com letras diferentes em uma mesma coluna indicam que os valores apresentam diferença significativa entre si pelo Teste de Tukey ($p < 0,05$).

As potências de 60, 80 e 90 foram escolhidas para a carbonização do farelo de girassol por apresentarem menor coeficiente de variação entre suas repetições e por serem estatisticamente diferentes entre si.

3.2 Processamento térmico em forno micro-ondas

O primeiro teste de carbonização foi realizado com o material precursor sem nenhum processamento, ou seja, o material foi usado da forma que saiu da indústria.

Testes foram realizados para verificar quanto tempo seria necessário para carbonização da amostra no nível 100 de potência do forno micro-ondas. Tempos de 8 minutos ou inferior a esse valor não eram suficientes para o processamento térmico da amostra e com o tempo de 10 minutos ocorria a formação de cinzas no material, logo o tempo usado foi de 9 minutos.

A carbonização nesse intervalo de tempo apresentou um rendimento gravimétrico de 67,2 % ao usar a potência máxima do aparelho, ou seja, uma potência real aproximada de 608,7 W e a carbonização não ocorreu de forma homogênea em função da granulometria heterogênea do material, logo foi necessária uma etapa de moagem para aumento da área superficial e um processamento térmico da amostra mais homogêneo.

A carbonização em forno micro-ondas nas potências de 60, 80 e 90 ocorreu de forma homogênea em função do processamento do material precursor em moinho e posteriormente peneirado. Essas amostras receberam a identificação de MW60, MW80 e MW90. A potência real aproximada, o tempo e o rendimento gravimétrico para cada potência podem ser observados na Tabela 1.2.

Tabela 1.2: Potência real aproximada, tempo e rendimento gravimétrico da carbonização para cada potência utilizada

Amostra	Potência Real Aproximada (W)*	Tempo (min)	Rendimento Gravimétrico (%)*
MW60	352,40 ± 0,80 ^a	5 min e 26 s	51,86 ± 0,63 ^a
MW80	442,59 ± 20,03 ^b	3 min e 51 s	46,36 ± 1,86 ^a
MW90	517,29 ± 18,54 ^c	3 min e 34 s	49,70 ± 4,72 ^a

*Os valores de potência real aproximada e rendimento gravimétrico correspondem às médias e seus respectivos desvios – padrões. Médias com letras diferentes em uma mesma coluna indicam que os valores apresentam diferença significativa entre si pelo Teste de Tukey ($p < 0,05$).

O tempo para carbonização da amostra diminui com aumento da potência, em função do forno micro-ondas trabalhar no sistema *on-off*, ou seja, na potência maior o intervalo *on* apresenta maior tempo de incidência das micro-ondas, logo uma

temperatura maior será alcançada em menor espaço de tempo e conseqüentemente uma carbonização mais rápida da amostra.

As potências utilizadas no processamento térmico em forno micro-ondas foram significativamente diferentes entre si, mas o rendimento gravimétrico dos carvões obtidos não apresentou diferença significativa, logo a variação da potência não exerceu influência nesse parâmetro, entretanto o uso da maior potência resulta em menor tempo de carbonização.

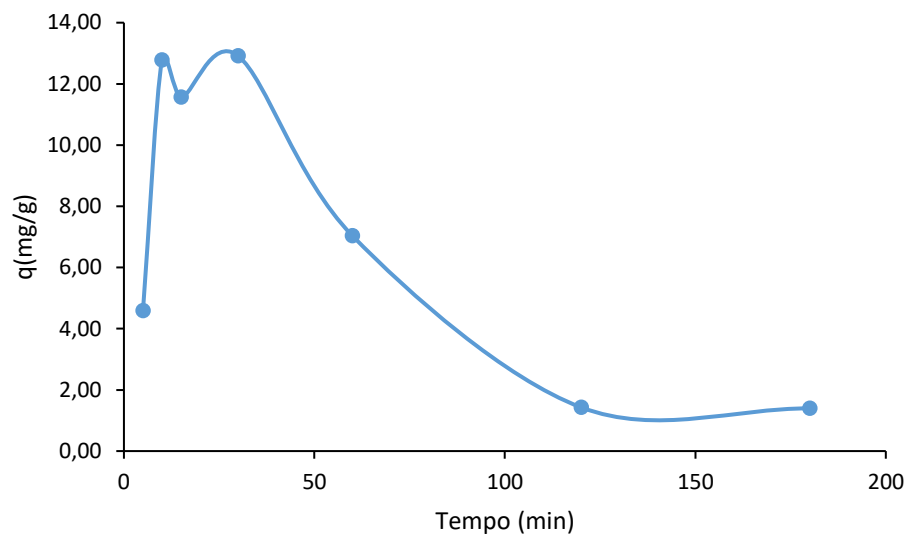
Morali *et al.* (2018) também produziu carvão ativo usando farelo de girassol como material precursor, entretanto, usou processamento térmico em forno convencional (mufla) e obteve rendimentos gravimétricos que variaram de 12,6 a 27,6%, ou seja, aproximadamente duas vezes menor que o obtido nesse trabalho.

Alves *et al.* (2015) obteve carvões ativos de diferentes resíduos agroindustriais utilizando processamento térmico em forno micro-ondas à uma potência de 800 W e usando diferentes substâncias químicas para a sua ativação, resultando em rendimentos gravimétricos de 25 a 40% ao usar borra de café, 11 a 29% com cascas de café e 4 a 12% com cascas de pequi.

Soares (2017) obteve rendimento gravimétrico médio de 29,6% ao processar casca de café em forno micro-ondas com diferentes potências, logo, ao analisar esse parâmetro, o carvão obtido pelo farelo de girassol em forno micro-ondas apresentou melhor desempenho que o rendimento gravimétrico dos demais resíduos agroindustriais citados acima.

3.3 Testes de Adsorção

Os testes de adsorção apresentaram oscilações na quantidade de fenilalanina adsorvida por grama de carvão (q_t) no intervalo de tempo estudado para os carvões produzidos em forno micro-ondas como pode ser visto no Gráfico 1.1 que representa a capacidade de adsorção do carvão MW90:

Gráfico 1.1: Capacidade de adsorção (q_t) do carvão MW90

Observou-se um aumento de q_t até o tempo de 10 minutos, entretanto entre o tempo de 10 e 30 minutos esses valores começaram a oscilar e após o tempo de 30 minutos observou a diminuição da quantidade de aminoácido adsorvida.

O resultado esperado em processos de adsorção é aumento do valor q_t com o passar do tempo até atingir o equilíbrio, ou seja, até atingir um valor de q_t que não variasse mais com o tempo.

A causa dos resultados obtidos pode estar no processo de lixiviação da matriz utilizada. Durante o processo de adsorção a solução apresentou a cor castanho claro, em função das substâncias que eram lixiviadas da matriz, possivelmente a fenilalanina adsorvida poderia estar sendo arrastada juntamente com o material lixiviado.

3.4 Determinação de substâncias solúveis presentes na matriz carbonácea e no carvão

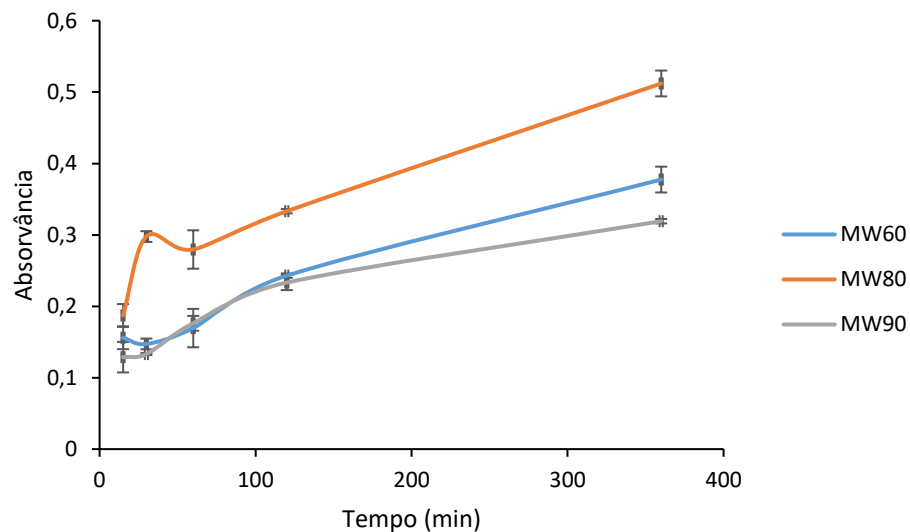
As oscilações nos resultados de adsorção obtidas anteriormente encaminharam o trabalho de pesquisa para a quantificação de substâncias solúveis da matriz carbonácea e do carvão (Tabela 1.3 e Gráfico 1.2).

Tabela 1.3: Valores de absorvância das substâncias lixiviadas na água em função do tempo de contato dos carvões

Processamento térmico em forno micro-ondas					
Tempo (min)					
Amostra	15	30	60	120	360
MW60	0,16 ± 0,02	0,15 ± 0,01	0,17 ± 0,03	0,24 ± 0,00	0,38 ± 0,02 ^a
MW80	0,19 ± 0,04	0,30 ± 0,06	0,28 ± 0,01	0,33 ± 0,02	0,51 ± 0,02 ^b
MW90	0,13 ± 0,02	0,13 ± 0,00	0,18 ± 0,01	0,23 ± 0,01	0,32 ± 0,00 ^c

*Os valores de absorvância correspondem às médias e seus respectivos desvios – padrões. O comprimento de onda utilizado para as leituras de absorvância foi de 257 nm. Médias do tempo de 360 minutos com letras diferentes indicam que os valores apresentam diferença significativa entre si pelo Teste de Tukey ($p < 0,05$).

Gráfico 1.2: Absorvância de luz no comprimento de onda 257nm das substâncias lixiviadas na água em função do tempo de contato dos carvões produzidos por processamento térmico em forno micro-ondas



*Os valores de absorvância (Tabela 1.4 correspondem às médias e seus respectivos desvios – padrões. O comprimento de onda utilizado para as leituras de absorvância foi de 257 nm. Médias do tempo de 360 minutos (Tabela 1.6) com letras diferentes em um mesmo grupo indicam que os valores apresentam diferença significativa entre si pelo Teste de Tukey ($p < 0,05$)

A quantidade de compostos lixiviados aumentou quando a potência passou de 60 para 80, levando a supor que o aumento da potência favorece uma maior

liberação de compostos solúveis em água presentes na matriz. Entretanto houve uma queda significativa de compostos lixiviados na potência de 90, sugerindo que a maior parte desses compostos solúveis em água, liberados em potências menores, podem ter se despreendido da matriz, como substâncias voláteis quando o processamento térmico é realizado em uma potência mais elevada.

Avaliando esses resultados, buscaram-se soluções para minimizar o processo de lixiviação, sendo testados procedimentos tanto com o farelo quanto com os carvões obtidos. O farelo de girassol foi carbonizado utilizando forno convencional (mufla) e também foi tratado com água quente antes do processamento térmico com forno micro-ondas, além dos carvões obtidos terem sido tratados com peróxido de hidrogênio, ácido cítrico e hidróxido de sódio.

3.5 Eliminação dos compostos solúveis presentes na matriz carbonácea e no carvão

3.5.1 *Processamento térmico em forno convencional*

A carbonização realizada em forno convencional (mufla) resultou em rendimentos gravimétricos distintos nas temperaturas de 300 °C, 400 °C, 500 °C e 550 °C (tabela 1.4). O aumento da temperatura promoveu maior volatilização de compostos, reduzindo a massa de carvão obtida.

Tabela 1.4: Rendimento gravimétrico da carbonização no forno convencional (mufla)

Amostra	Rendimento Gravimétrico(%)*
M300	65,37 ± 4,89 ^a
M400	39,21 ± 0,60 ^b
M500	30,23 ± 1,84 ^c
M550	28,74 ± 2,28 ^c

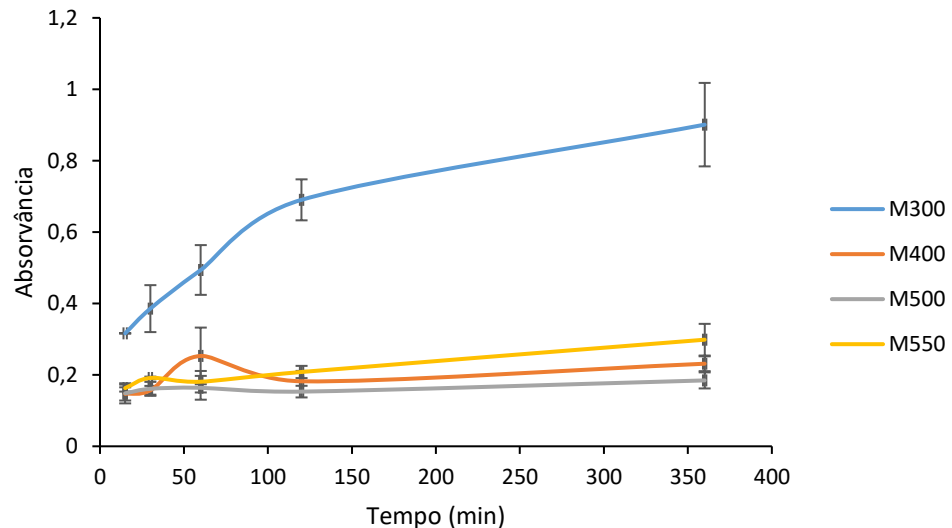
*Os valores de rendimento gravimétrico correspondem às médias e seus respectivos desvios – padrões. Médias com letras diferentes em uma mesma coluna indicam que os valores apresentam diferença significativa entre si pelo Teste de Tukey ($p < 0,05$).

Morali *et al.* (2018) também encontraram redução nos rendimentos gravimétricos de carvão ativo produzido a partir de farelo de girassol, quando houve aumento na temperatura do processamento térmico usando forno convencional (mufla).

Não houve diferença significativa no rendimento gravimétrico obtido entre as temperaturas de 500°C e 550°C, como observado entre as amostras de carvão MW60, MW80 e MW90, sugerindo que um intervalo pequeno de aumento de temperatura não é o suficiente para influenciar nesse parâmetro do processamento térmico.

A quantidade de compostos solúveis em água determinada diminuiu quando a temperatura de carbonização aumentou de 300°C para 400°C e de 400°C para 500°C (Gráfico 1.3). Entretanto, na temperatura de 550°C a quantidade de compostos solúveis em água foi maior quando comparado com as temperaturas de 400°C e 500°C. Até a temperatura de 500°C os compostos solúveis em água poderiam estar se desprendendo da matriz por serem mais voláteis, resultando em menor lixiviação, e na temperatura de 550°C, os compostos que não foram liberados em temperaturas menores estariam disponíveis para serem solubilizados em água, embora a temperatura não fosse o suficiente para promover a sua volatilização.

Gráfico 1.3: Absorvância de luz no comprimento de onda 257nm das substâncias lixiviadas na água em função do tempo de contato dos carvões produzidos por processamento térmico em forno convencional (mufla).



*Os valores de absorvância correspondem às médias e seus respectivos desvios – padrões. O comprimento de onda utilizado para as leituras de absorvância foi de 257 nm. Médias do tempo de 360 min (Tabela 1.6) com letras diferentes em um mesmo grupo indicam que os valores apresentam diferença significativa entre si pelo Teste de Tukey ($p < 0,05$)

3.5.2 Tratamento com água quente

O teste realizado com o farelo de girassol lavado com água quente e posteriormente carbonizado em forno micro-ondas na potência de 60 (MWA60) foi baseado nos resultados obtidos por Clark (2010), que ao lavar grãos defeituosos de café com água quente antes do processo de carbonização, eliminou grande parte do problema de lixiviação em seu trabalho.

Nesse trabalho, o carvão obtido após uso de água quente no material precursor resultou em uma lixiviação aproximadamente quatro vezes maior quando comparado com o carvão obtido na mesma potência utilizada e sem o uso inicial de água quente para lavar o farelo (Tabela 1.5).

Tabela 1.5: Valores de absorvância das substâncias lixiviadas na água em função do tempo de contato dos carvões

Tempo (min)	MW60	MWA60
15	0,16 ± 0,02 ^a	0,36 ± 0,01 ^b
30	0,15 ± 0,01 ^a	0,71 ± 0,23 ^b
60	0,17 ± 0,03 ^a	0,57 ± 0,07 ^b
120	0,24 ± 0,00 ^a	0,94 ± 0,12 ^b
360	0,38 ± 0,02 ^a	1,61 ± 0,26 ^b

*Os valores de absorvância correspondem às médias e seus respectivos desvios – padrões. O comprimento de onda utilizado para as leituras de absorvância foi de 257 nm. Médias do tempo com letras diferentes em uma mesma linha indicam que os valores apresentam diferença significativa entre si pelo Teste de Tukey ($p < 0,05$)

O uso de água quente promoveu maior formação de substâncias solúveis em água provenientes da superfície do carvão e que agravou ainda mais o problema de lixiviação encontrado nesse trabalho. Provavelmente, o procedimento utilizado expôs substâncias na matriz que ao serem carbonizadas potencializaram ainda mais a formação de substâncias hidrossolúveis, logo não foi realizada a carbonização da amostra lavada com água quente em outras potências.

3.5.3 Tratamento com peróxido de hidrogênio 30%

Os carvões obtidos nesse processo perderam sua cor negra inicial e apresentaram uma cor marrom claro. Em função dessa característica, que indica que houve uma maior exposição de grupos hidrossolúveis da matriz carbonácea, não foi realizado o teste de lixiviação para essas amostras.

3.5.4 Tratamento com ácido cítrico

O tratamento com ácido cítrico dos carvões obtidos por processamento térmico em forno micro-ondas resultou em valores de lixiviação que variaram de 13 a 49% menor quando comparados com os carvões não tratados com esse ácido (tabela 1.6).

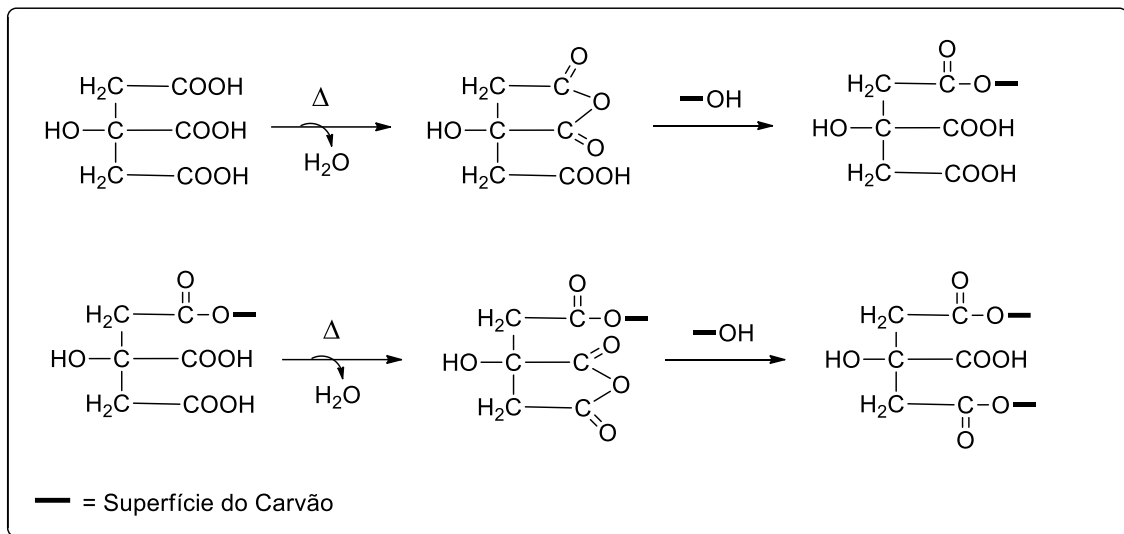
Tabela 1.6: Valores de absorvância das substâncias lixiviadas na água em função do tempo de contato dos carvões

Processamento térmico em forno convencional (mufla)					
Tempo (min)					
Amostra	15	30	60	120	360
M300	0,32 ± 0,00	0,39 ± 0,07	0,49 ± 0,07	0,69 ± 0,06	0,90 ± 0,12 ^a
M400	0,15 ± 0,02	0,16 ± 0,01	0,25 ± 0,08	0,18 ± 0,03	0,23 ± 0,02 ^b
M500	0,15 ± 0,03	0,16 ± 0,02	0,16 ± 0,03	0,15 ± 0,02	0,24 ± 0,00 ^b
M550	0,16 ± 0,01	0,19 ± 0,00	0,18 ± 0,03	0,21 ± 0,02	0,30 ± 0,04 ^b
Processamento térmico em forno micro-ondas das amostras tratadas com ácido cítrico					
Tempo (min)					
Amostra	15	30	60	120	360
MWC60	0,13 ± 0,02	0,13 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,17 ± 0,01	0,21 ± 0,01 ^a
MWC80	0,14 ± 0,02	0,17 ± 0,00	0,19 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,26 ± 0,03 ^a
MWC90	0,10 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,11 ± 0,00	0,14 ± 0,01	0,19 ± 0,06 ^a
Processamento térmico em forno convencional (mufla) das amostras tratadas com ácido cítrico					
Tempo (min)					
Amostra	15	30	60	120	360
MC300	0,12 ± 0,00	0,16 ± 0,02	0,15 ± 0,01	0,30 ± 0,02	0,39 ± 0,01 ^a
MC400	0,05 ± 0,00	0,08 ± 0,02	0,05 ± 0,00	0,11 ± 0,00	0,14 ± 0,00 ^b
MC500	0,08 ± 0,00	0,05 ± 0,00	0,06 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,10 ± 0,01 ^c
MC550	0,12 ± 0,00	0,11 ± 0,00	0,13 ± 0,02	0,14 ± 0,01	0,18 ± 0,02 ^b

*Os valores de absorvância correspondem às médias e seus respectivos desvios – padrões. O comprimento de onda utilizado para as leituras de absorvância foi de 257 nm. Médias do tempo de 360 minutos com letras diferentes indicam que os valores apresentam diferença significativa entre si pelo Teste de Tukey ($p < 0,05$).

A modificação química da superfície do carvão ativo ocorre através de uma reação termoquímica (figura 1.3), onde a condensação de ácidos carboxílicos adjacentes da molécula de ácido cítrico forma um anidrido que reagirá com o grupo hidroxila presente na matriz do carvão e com a formação de ligação éster entre essas estruturas (PITSARI *et al*, 2013).

Figura 1.3: Modificação química da superfície do carvão ativo com ácido cítrico



Fonte: Adaptado de Pitsari *et al.*, 2013.

O carvão modificado com ácido cítrico apresenta parte desses grupos hidroxilas indisponíveis, já que estão ocupados na ligação éster com a molécula de ácido cítrico para interação com a molécula de água da solução usada no processo de adsorção, diminuindo dessa forma a quantidade de compostos lixiviados.

A amostra não tratada com ácido cítrico, MW90, apresentou menor quantidade de substâncias lixiviadas quando comparadas com as outras amostras obtidas por esse processamento térmico (tabela 1.3). Entretanto, essa amostra ao ser tratada com ácido cítrico, originando a amostra MWC90, apresentou resultado de lixiviação estatisticamente semelhante às amostras MWC60 e MWC80 (tabela 1.6).

De acordo com os resultados obtidos, a amostra MW90 foi usada para os testes com diferentes concentrações de ácido cítrico em função de apresentar menor quantidade de compostos lixiviados.

Os resultados apresentados pelos carvões obtidos por processamento térmico em forno convencional (mufla) apresentaram valores de redução de 24 a 78% quando comparados com os carvões não tratados com esse ácido (tabela 1.6), logo esse tratamento foi aproximadamente duas vezes mais eficiente quando comparado aos carvões obtidos por forno micro-ondas.

As amostras M400, M500 e M550 são estatisticamente semelhantes e apresentaram a menor quantidade de compostos lixiviados quando comparado com a amostra M300 (tabela 1.6), entretanto somente a amostra M500 que ao ser tratada

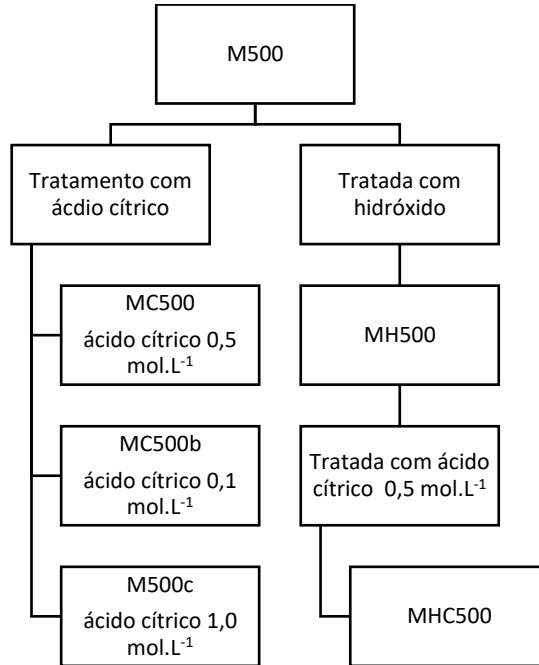
com ácido cítrico resultou em menor quantidade de lixiviação com valor estatisticamente diferente das demais (tabela 1.6).

No tratamento térmico com forno convencional (mufla), não foi a maior temperatura de carbonização que resultou em menores reduções de compostos lixiviados, como foi visto no tratamento térmico em forno micro-ondas, onde maior potência resultou em menor redução desses compostos. A associação de carbonização do farelo a 500°C e tratamento do carvão com ácido cítrico foram utilizados para os próximos testes.

As amostras obtidas do processamento térmico em forno convencional (mufla) foram identificadas como M500 (controle), MC500 (ácido cítrico 0,5 mol.L⁻¹), MC500b (ácido cítrico 0,1 mol.L⁻¹), MC500c (ácido cítrico 1 mol.L⁻¹), MH500 (hidróxido de sódio 0,1 mol.L⁻¹) e MHC500 (hidróxido de sódio 0,1 mol.L⁻¹ e ácido cítrico 0,5 mol.L⁻¹) e as amostras processadas em forno micro-ondas foram identificadas como MW90 (controle), MWC90 (ácido cítrico 0,5 mol.L⁻¹), MWC90b (ácido cítrico 0,1 mol.L⁻¹), MWC90c (ácido cítrico 1 mol.L⁻¹), MWH90 (hidróxido de sódio 0,1 mol.L⁻¹) e MWHC90 (hidróxido de sódio 0,1 mol.L⁻¹ e ácido cítrico 0,5 mol.L⁻¹) estão representadas no gráfico 1.4 e no figura 1.4 (A e B).

Figura 1.4: Fluxograma do tratamento com ácido cítrico e hidróxido para o carvão M500 e carvão MW90

A



B

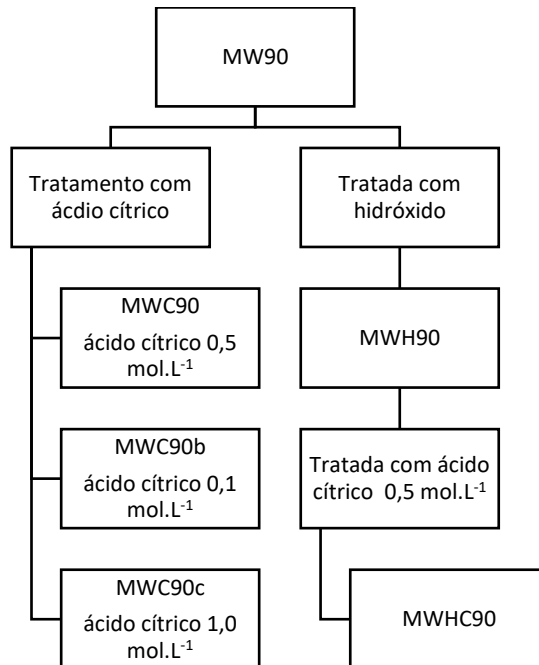
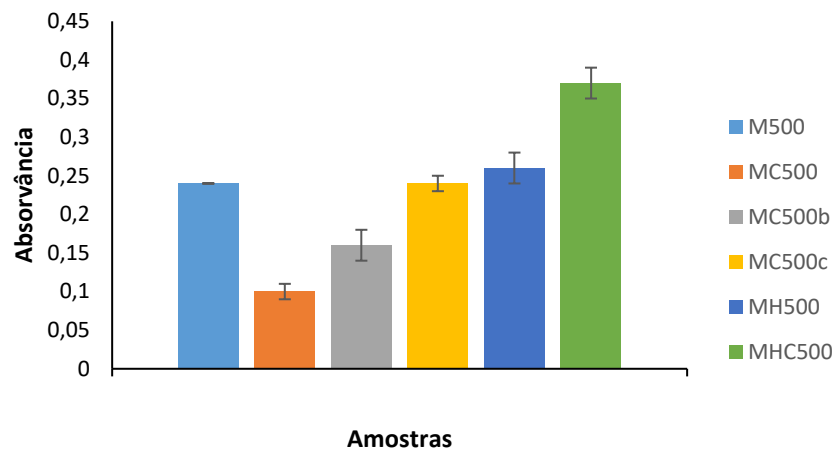


Gráfico 1.4: Absorbâncias das substâncias lixiviadas em água dos carvões otimizados com ácido cítrico e hidróxido de sódio após tempo de contato de 360 min.

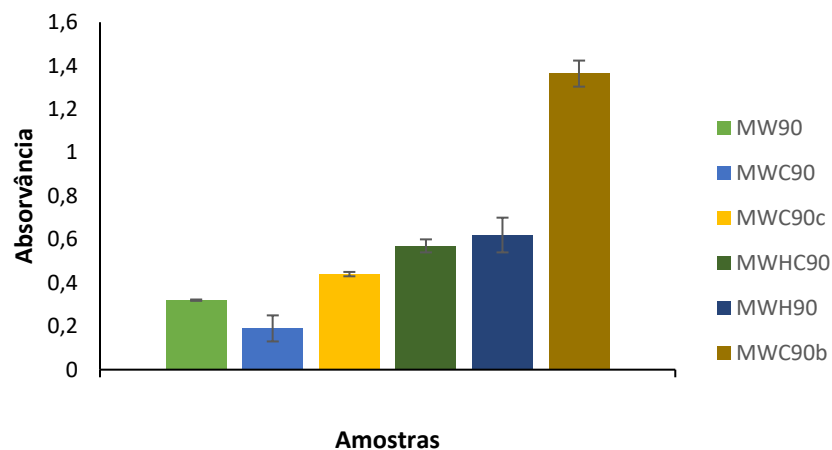
A) carvão obtido por processamento térmico em forno convencional (mufla) e B) carvão obtido por processamento térmico em forno micro-ondas.

A



*Os valores de absorbância correspondem às médias e seus respectivos desvios – padrões. O comprimento de onda utilizado para as leituras de absorbância foi de 257 nm. Médias com letras diferentes indicam que os valores apresentam diferença significativa entre si pelo Teste de Tukey ($p < 0,05$). Informação de grupos pelo teste de Tukey: A (MHC500), B (M500, MH500 e MC500c), C (MC500b) e D (MC500).

B



*Os valores de absorbância correspondem às médias e seus respectivos desvios – padrões. O comprimento de onda utilizado para as leituras de absorbância foi de 257 nm. Médias com letras diferentes indicam que os valores apresentam diferença significativa entre si pelo Teste de Tukey ($p < 0,05$). Informação de grupos pelo teste de Tukey: A (MWC90b), B (MWH90 e MWHC90), C (MWHC90 e MWC90c), D (MW90 e MWC90c) e E (MW90 e MWC90).

O tratamento com ácido cítrico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na amostra M500 resultou em diminuição da quantidade de substâncias lixiviadas (MC500 – Gráfico 1.4A), enquanto que a amostra MWC90 não resultou em diferença estatística com a amostra não tratada (Gráfico 1.4B).

Uma parte dos grupos hidrossolúveis do carvão ficaram indisponíveis para o processo de lixiviação ao reagiram com ácido cítrico formando ésteres cíclicos na matriz e que não foram lixiviados.

A amostra MHC500 apresentou maior quantidade de material lixiviado quando comparada a amostra MH500.

O teste realizado com ácido cítrico $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ teve o objetivo de verificar se uma concentração menor desse ácido seria eficiente para remoção desses grupos hidrossolúveis, entretanto, a quantidade de material lixiviado foi maior em ambas as amostras quando comparado esse resultado com o tratamento de ácido cítrico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, com um destaque para amostra MWC90b que foi aproximadamente sete vezes maior (Gráfico 1.4B).

O aumento da lixiviação com a diminuição da concentração de ácido cítrico nas amostras de carvão obtidas por ambos os processamentos térmicos era um resultado esperado, já que a reação de esterificação de grupos hidrossolúveis da matriz foi limitada pela menor concentração de ácido utilizada.

O teste do ácido cítrico com concentração de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ foi realizado para verificar se a quantidade de lixiviado poderia ser menor ao comparar com a amostra tratada com ácido cítrico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e, em ambos os casos, o material lixiviado foi maior.

Uma possível explicação é que condições reacionais mais severas, como aumento da concentração de ácido cítrico, podem expor compostos hidrossolúveis da matriz que não estavam disponíveis anteriormente para a lixiviação.

As amostras do processamento térmico em forno micro-ondas tratadas com NaOH resultaram em uma quantidade de compostos lixiviados duas vezes maior quando comparadas com as amostras não tratadas (Gráfico 1.4B).

A amostra MWHC90 não apresentou diferença estatística na redução da quantidade de material lixiviado quando comparada com a amostra MWH90 (Gráfico 1.4B) e essa redução não foi o suficiente para apresentar quantidade de material lixiviado menor que a amostra MWC90.

O tratamento das amostras MW90 e M500 mostraram que o tratamento com ácido cítrico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ foi o mais eficiente para redução de material lixiviado, logo as amostras MWC90 e MC500 foram utilizadas para o teste de capacidade de adsorção da fenilalanina bem como as amostras controles MW90 e M500 (tabela 1.7).

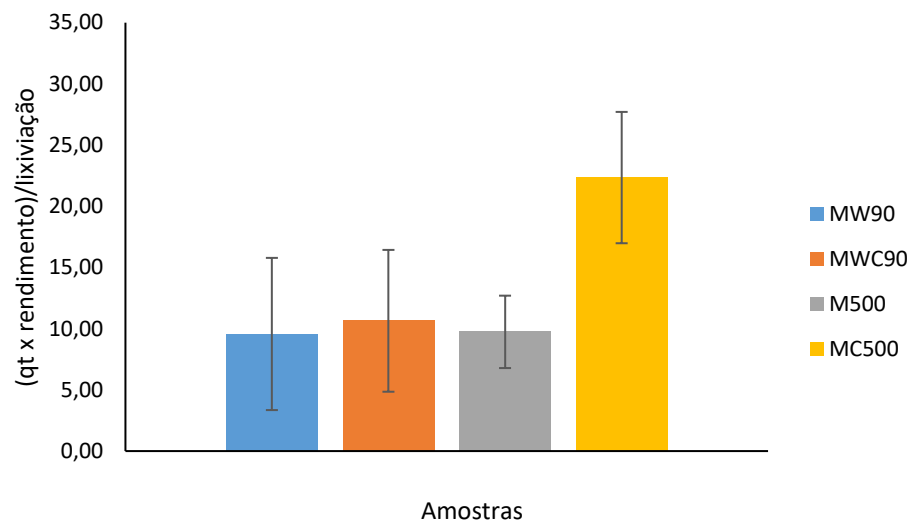
Tabela 1.7: Capacidade de adsorção (q_t), rendimento gravimétrico da carbonização e lixiviação das amostras MW90, MWC90, M500 e MC500

Amostra	q_t (mg.g^{-1})	Rendimento Gravimétrico(%)*	Lixiviação
MW90	$6,16 \pm 3,87^a$	$49,70 \pm 4,72^a$	$0,32 \pm 0,00^a$
MWC90	$4,75 \pm 1,90^a$	$42,57 \pm 8,14^{ab}$	$0,19 \pm 0,06^b$
M500	$7,28 \pm 1,83^a$	$30,23 \pm 1,84^{bc}$	$0,24 \pm 0,00^b$
MC500	$8,17 \pm 1,67^a$	$27,35 \pm 2,09^c$	$0,10 \pm 0,01^c$

*Os valores de q_t , rendimento gravimétrico e lixiviação correspondem às médias e seus respectivos desvios – padrões. Médias com letras diferentes em uma mesma coluna indicam que os valores apresentam diferença significativa entre si pelo Teste de Tukey ($p < 0,05$).

A seleção da amostra para a funcionalização química com grupos sulfônicos foi realizada com a avaliação conjunta de todos os parâmetros estudados de acordo com a equação 1.4. A capacidade de adsorção (q_t) e rendimento gravimétrico são parâmetros que influenciam positivamente, enquanto a lixiviação influencia negativamente (tabela 1.7). Dessa forma a amostra desejável é aquela que apresenta menores valores de lixiviação e maiores valores de q_t e rendimento gravimétrico (Gráfico 1.5).

Gráfico 1.5: Índice de desempenho das amostras controle (MW90 e M500) e das amostras modificadas com ácido cítrico (MWC90 e MC500).



*Os valores correspondem às médias e seus respectivos desvios – padrões, sendo incluído a propagação de erros de cada parâmetro utilizado para resolução da equação 1.4. Médias com letras diferentes indicam que os valores apresentam diferença significativa entre si pelo Teste de Tukey ($p < 0,05$). Informação de grupos pelo teste de Tukey: todas as amostras pertencem ao mesmo grupo.

As amostras não apresentaram diferenças na análise estatística ao analisar em conjunto os parâmetros q_t , rendimento gravimétrico e lixiviação.

Ao analisar cada parâmetro individualmente (tabela 1.7) e ao comparar a capacidade de adsorção (q_t) de cada amostra foi observado que não houve diferença significativa entre elas, entretanto podemos sugerir que o parâmetro que impulsionou a escolha do carvão MC500 foi sua menor lixiviação, mesmo sendo o rendimento gravimétrico, que tem influência positiva, o menor entre as amostras analisadas e não houve diferença na capacidade de adsorção.

3.6 Escolha do método para funcionalização química do carvão com grupos sulfônicos

O carvão MC500 foi funcionalizado com grupos sulfônicos por três métodos distintos descritos na metodologia dos itens 2.8 (método A, B e C). As principais

diferenças entre os métodos são: temperatura, tempo de reação, reagentes e suas proporções utilizadas.

A seleção do método a ser utilizado na produção do carvão em grande escala para estudos futuros também foi baseada na avaliação em conjunto dos parâmetros: capacidade de adsorção (q_t), rendimento gravimétrico e lixiviação (tabela 1.8 e equação 1.4).

Tabela 1.8: Capacidade de adsorção, rendimento gravimétrico da carbonização e lixiviação dos métodos A, B e C

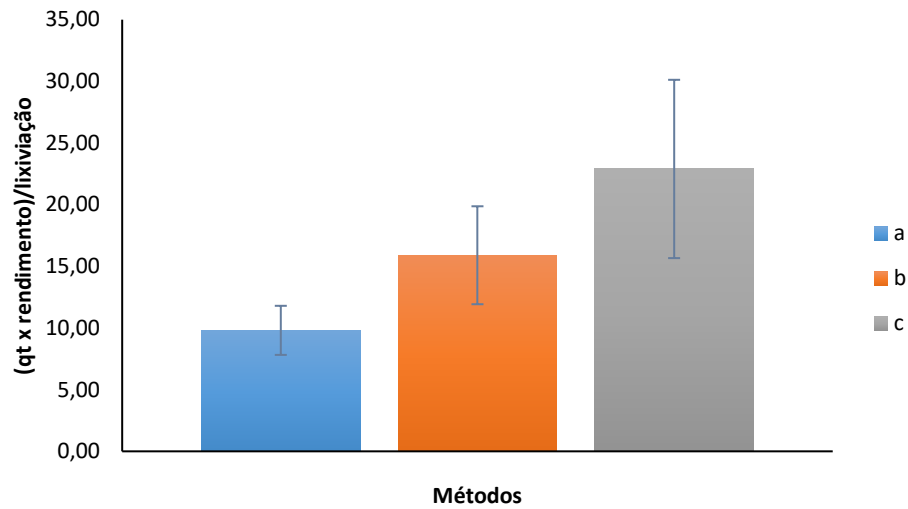
Método	q_t (mg.g ⁻¹)	Rendimento Gravimétrico(%)*	Lixiviação
A	7,03 ± 0,93 ^a	25,13 ± 2,68 ^a	0,18 ± 0,00 ^a
B	11,55 ± 2,26 ^a	25,29 ± 2,09 ^a	0,29 ± 0,01 ^b
C	13,08 ± 3,93 ^a	26,04 ± 2,09 ^a	0,13 ± 0,00 ^c

*Os valores de q_t , rendimento gravimétrico e lixiviação correspondem às médias e seus respectivos desvios – padrões. Médias com letras diferentes em uma mesma coluna indicam que os valores apresentam diferença significativa entre si pelo Teste de Tukey ($p < 0,05$).

O parâmetro lixiviação apresenta diferença significativa entre as três metodologias testadas, enquanto que os parâmetros capacidade de adsorção e rendimento gravimétrico foram semelhantes para todos os métodos.

O método selecionado, de acordo com a equação 4, apresentará menor valor de lixiviação e maiores valores de capacidade de adsorção (q_t) e rendimento gravimétrico (Gráfico 1.6).

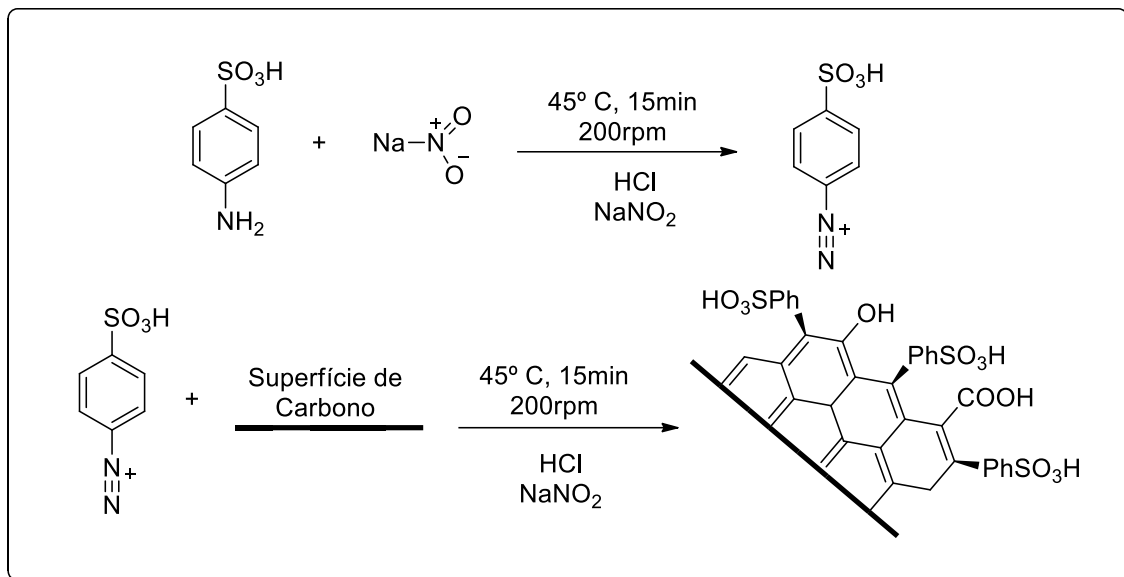
Gráfico 1.6: Capacidade de adsorção (q_t), rendimento gravimétrico e lixiviação das amostras MC500 funcionalizadas com grupos sulfônicos por três métodos diferentes



*Os valores correspondem às médias e seus respectivos desvios – padrões, sendo incluído a propagação de erros de cada parâmetro utilizado para resolução da equação 4. Médias com letras diferentes indicam que os valores apresentam diferença significativa entre si pelo Teste de Tukey ($p < 0,05$). Informação de grupos pelo teste de Tukey: Método A e B (grupo B), Método C (grupo A)

Os métodos A e B não apresentaram diferença significativa na avaliação conjunta de todos os parâmetros. Entretanto o método C (figura 1.5) se destacou das demais e apresentou melhor desempenho, sendo que sua lixiviação foi o parâmetro que mais influenciou para o destaque dessa metodologia.

Figura 1.5: Modificação química da superfície do carvão ativo com ácido sulfanílico



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

Outros fatores desvantajosos estão presentes na execução da metodologia A, como o tempo de reação que é dez vezes maior quando comparado com as demais; temperatura mais baixa usada no meio reacional que acaba promovendo maior gasto de energia e o uso de reagentes como etanol, ácido hipofosforoso e acetona que contribuem para o aumento de gastos na produção desse carvão.

3.7 Funcionalização química dos carvões com grupos sulfônicos

As amostras controles M500, MC500 e MP500 (tratada com ácido fosfórico) e as amostras funcionalizadas com grupos sulfônicos MS500, MSC500 (funcionalizada com grupo sulfônico e após tratada com ácido cítrico), MCS500 (tratada com ácido cítrico e após funcionalizada com grupo sulfônico) e MPS500 (tratada com ácido fosfórico e após funcionalizada com grupo sulfônico) foram comparadas em função dos resultados obtidos de capacidade de adsorção, rendimento gravimétrico e lixiviação obtidos (tabela 1.9).

Tabela 1.9: Capacidade de adsorção, rendimento gravimétrico da carbonização e lixiviação dos carvões controles e funcionalizados com grupos sulfônicos

Amostra	q_t (mg.g⁻¹)	Rendimento Gravimétrico(%)*	Lixiviação
M500	7,28 ± 1,83 ^c	30,23 ± 1,84 ^c	0,24 ± 0,00 ^a
MS500	11,80 ± 3,12 ^{bc}	26,74 ± 1,63 ^c	0,13 ± 0,00 ^c
MSC500	10,18 ± 2,02 ^c	30,14 ± 1,83 ^c	0,13 ± 0,01 ^c
MC500	8,17 ± 1,67 ^c	27,35 ± 2,09 ^c	0,10 ± 0,01 ^d
MCS500	13,08 ± 3,93 ^{bc}	26,04 ± 2,09 ^c	0,13 ± 0,00 ^c
MP500	17,50 ± 0,09 ^b	49,01 ± 3,99 ^a	0,08 ± 0,00 ^e
MPS500	25,75 ± 0,67 ^a	40,46 ± 3,29 ^b	0,18 ± 0,00 ^b

*Os valores de q_t , rendimento gravimétrico e lixiviação correspondem às médias e seus respectivos desvios – padrões. Médias com letras diferentes em uma mesma coluna indicam que os valores apresentam diferença significativa entre si pelo Teste de Tukey ($p < 0,05$).

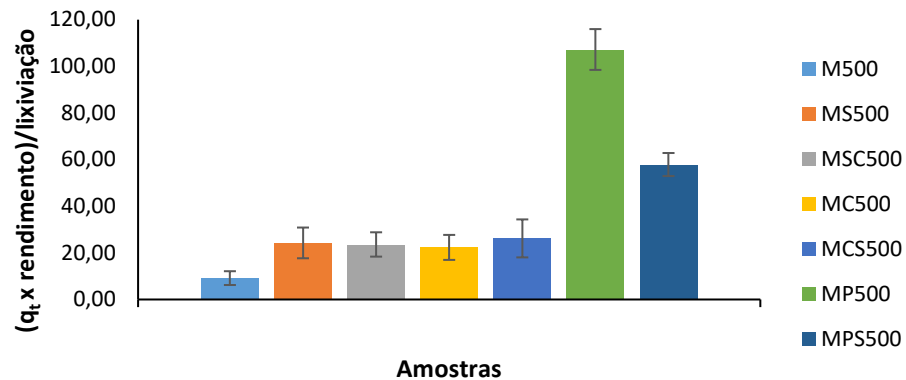
As amostras MS500, MSC500, MC500 e MCS500 apresentaram semelhanças com o controle M500 ao avaliar o parâmetro capacidade de adsorção (Tabela 1.6) e a amostra MPS500 apresentou o maior valor desse parâmetro quando comparado com as demais, além de ser estatisticamente diferente das demais.

O rendimento gravimétrico de MPS500 foi o único a apresentar diferença significativa quando comparado aos seus controles M500 e MP500 (Tabela 1.9). A amostra MP500 apresentou o maior valor desse parâmetro quando comparada com as demais, que pode ser explicado pela quimissorção do oxigênio em tratamento térmico sem controle de atmosfera e com alta taxa de impregnação de ácido fosfórico (OLIVEIRA e FRANCA, 2011).

A amostra MPS500 apresentou aumento no valor de lixiviação quando comparamos com a amostra MP500 que apresentou menor valor de lixiviação quando comparada com as demais (Tabela 1.9).

Ao analisar individualmente cada parâmetro não foi possível selecionar qual amostra será produzida em grande escala para estudos futuros, logo a escolha desse carvão também foi realizada de acordo com a equação 4, ou seja, baseada na avaliação em conjunto dos parâmetros capacidade de adsorção (q_t), rendimento gravimétrico e lixiviação (Gráfico 1.7).

Gráfico 1.7: Capacidade de adsorção (q_t), rendimento gravimétrico e lixiviação das amostras controles e funcionalizadas com grupos sulfônicos



*Os valores correspondem às médias e seus respectivos desvios – padrões, sendo incluído a propagação de erros de cada parâmetro utilizado para resolução da equação 4. Médias com letras diferentes indicam que os valores apresentam diferença significativa entre si pelo Teste de Tukey ($p < 0,05$). Informação de grupos pelo teste de Tukey: A (MP500), B (MPS500), C (M500, MS500, MSC500, MC500, MCS500).

As amostras MP500, e MPS500 apresentaram diferença significativa ao avaliar em conjuntos todos os parâmetros estudados com o controle M500 (Gráfico 1.7).

As amostras M500, MS500, MSC500, MC500 e MCS500 apresentaram semelhanças ao avaliar em conjunto os parâmetros estudados (Gráfico 1.7).

A amostra MP500 se destacou das demais na avaliação conjunta dos parâmetros estudados (Gráfico 1.7), entretanto essa amostra apresentou o segundo maior valor de capacidade de adsorção e o que impulsionou essa amostra para o melhor índice foi seu alto valor de rendimento gravimétrico e baixo valor de lixiviação.

A amostra MPS500 ficou em segundo lugar na avaliação conjunta dos parâmetros estudados e sua lixiviação foi o parâmetro responsável por essa posição, já que seu valor de índice de desempenho foi o segundo maior de todas as amostras analisadas (Gráfico 1.7).

3.8 Modificação química do adsorvente com quaternário de amônio

As amostras M500, MP500 e MPQ500 foram comparadas em função dos resultados obtidos de rendimento gravimétrico (R%), capacidade de adsorção (q_t) e índice de desempenho (I) (Tabela 1.10).

Tabela 1.10: Rendimento gravimétrico da carbonização, capacidade de adsorção e índice de desempenho dos carvões

Método	Rendimento (%)	q_t (mg.g ⁻¹ de carvão)	I (mg.g ⁻¹ de farelo)
M500	29,88 ± 3,24 ^c	27,85 ± 1,05 ^c	8,32 ± 0,96 ^c
MP500	36,18 ± 1,67 ^a	43,32 ± 0,99 ^b	15,67 ± 0,81 ^b
MPQ500	36,45 ± 5,86 ^b	10,54 ± 0,11 ^a	3,84 ± 0,11 ^a

*Os valores de rendimento gravimétrico, capacidade de adsorção e índice de desempenho correspondem às médias e seus respectivos desvios – padrões. Dosagem de carvão 10 g.L⁻¹, temperatura de 25 °C, concentração de fenilalanina 500 mg.L⁻¹ e pH = 6. Médias com letras diferentes em uma mesma coluna indicam que os valores apresentam diferença significativa entre si pelo Teste de Tukey (p < 0,05).

A ativação com ácido fosfórico apresentou efeito positivo ao aumentar a capacidade de adsorção da fenilalanina na amostra MP500 quando comparada com a M500 (Tabela 1.10), entretanto a modificação com quaternário de amônio apresentou um efeito negativo diminuindo a capacidade de adsorção do carvão MPQ500 aproximadamente 3 vezes quando comparamos com o M500.

Observou-se que não houve uma funcionalização com grupo amino com a metodologia usada e sim uma possível modificação superficial do carvão MP500 em função da impossibilidade de realização de uma ligação covalente do grupo amino do quaternário de amônio com a superfície do carvão, tal fato ocorreu por ter usado um brometo de quaternário de amônio e não um cloreto de quaternário de amônio. O íon brometo apresenta um tamanho relativamente grande, o que tornou-se um impedimento para formação de uma ligação covalente entre a superfície do carvão e o grupo amino do quaternário de amônio.

Diante desses resultados a caracterização do adsorvente foi realizada somente com o carvão MPS500 já que apresentou os melhores resultados para

adsorção da fenilalanina. A caracterização também foi realizada com o carvão M500 e MP500 para verificar como a superfície do carvão foi modificada após tratamento com grupo sulfônico.

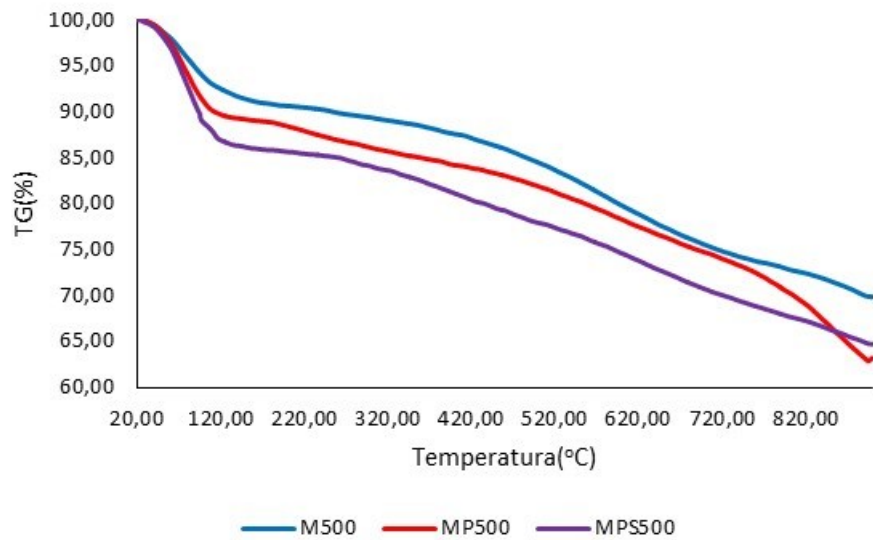
3.9 Caracterização do adsorvente

A caracterização do adsorvente na análise termogravimétrica (Gráfico 1.8) sugeriu uma perda de peso até 130°C para todas as amostras e que é atribuída a presença de água e umidade livre adsorvida na superfície do adsorvente (KONWAR *et al.*, 2015; MALINS *et al.*, 2016).

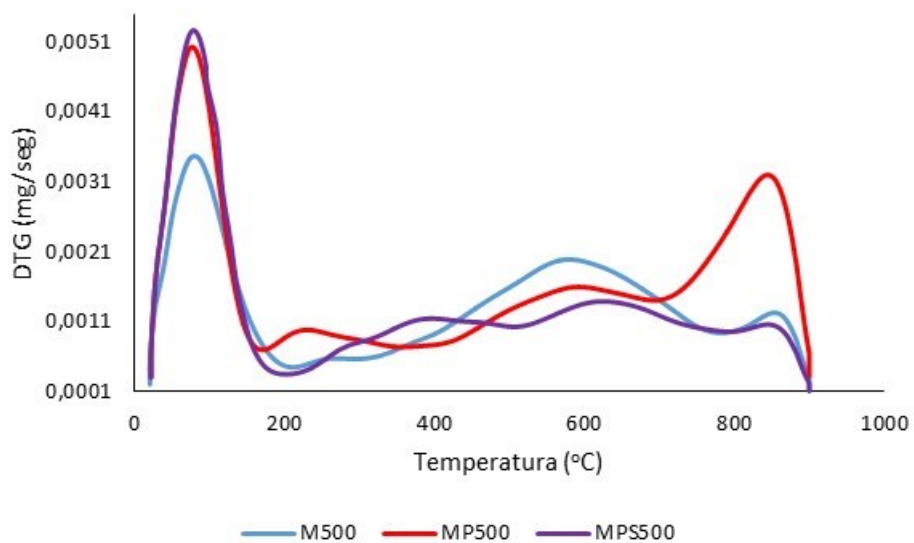
Uma maior quantidade de água estava presente na amostra MPS500 (13,44%) quando comparada com a amostra M500 (7,91%). Rocha *et al.* (2019) relataram uma maior quantidade de água em carvão ativo sulfonado por metodologia semelhante à usada nesse trabalho. Isso pode ter ocorrido devido a funcionalização da superfície do carvão ativo com grupos sulfônicos que podem fazer ligações de hidrogênio com as moléculas de água, resultando em uma maior quantidade de umidade nessa amostra quando comparamos com carvão M500.

Gráfico 1.8: Curvas de TG (A) e Curvas de DTG (B) em atmosfera inerte do carvão ativo controle (M500), carvão ativo tratado com ácido fosfórico (MP500) e do carvão ativo tratado com ácido fosfórico e posteriormente funcionalizado com grupo sulfônico (MPS500)

A



B



A perda de massa entre as temperaturas de 180 °C e 230 °C podem ser atribuídas ao oxigênio presentes nos grupos hidroxila, carboxila, epóxi e carbonila (ZHOU *et al.*, 2014). Nesse estudo podemos observar que os carvões M500 e MPS500 (Gráfico 1.8B) apresentaram comportamento semelhante para essa faixa de temperatura (redução de massa de aproximadamente 0,5%), enquanto que o carvão MP500 apresentou para nessa mesma região uma maior perda de massa (aproximadamente 1,2%).

A remoção de grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ pode estar atribuída à perda de massa que ocorreu na faixa de temperatura entre 240 °C e 380 °C (KONWAR *et al.*, 2015) e nesse trabalho o carvão MPS500 apresentou maior porcentagem de massa perdida para essa faixa de temperatura quando comparado com os demais, o que pode corroborar que a inserção dos grupos sulfônicos no carvão foi efetiva.

A modificação química do carvão promoveu a formação de um adsorvente com menor estabilidade térmica quando comparado com os demais. Essa diminuição da estabilidade térmica com a introdução de grupos sulfônicos também foi observada por Malins *et al.* (2015) ao obter carvão ativo usando uma metodologia similar à utilizada nesse trabalho.

A caracterização do farelo de girassol na análise termogravimétrica sugeriu uma diminuição de massa de 30,80% na faixa de temperatura de 225 °C a 325°C; 7,74% entre 325°C a 375°C e 51,72% entre 250°C a 500°C referente respectivamente à degradação da hemicelulose, celulose e lignina. (DE LUNA *et al.*, 2018).

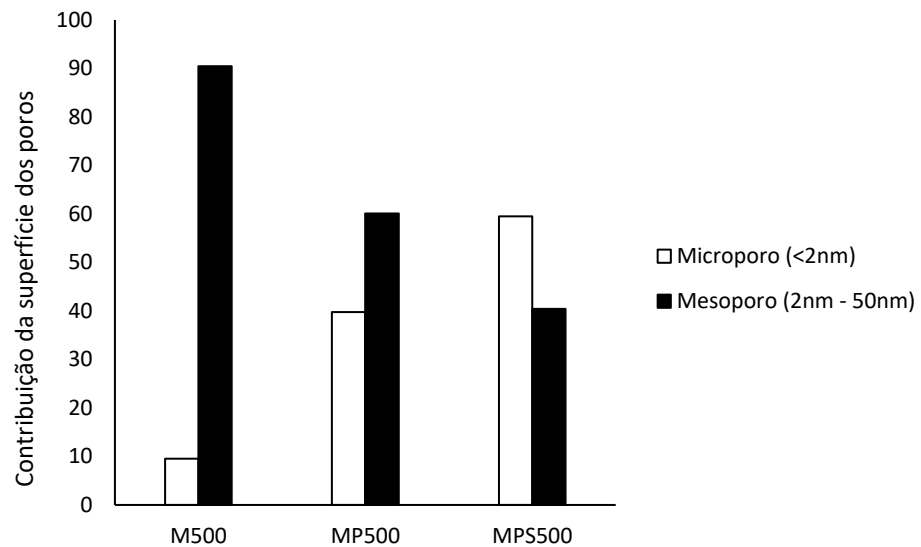
As propriedades texturais derivadas das isotermas de nitrogênio dos adsorventes preparados apresentaram alteração na composição percentual de mesoporos e microporos em função da modificação química realizada nos adsorventes (Tabela 1.11).

Tabela 1.11: Propriedades texturais dos adsorventes preparados em comparação com outros adsorventes de resíduos agroindustriais

Adsorvente	S_T ($m^2.g^{-1}$)	V_T ($cm^3.g^{-1}$)	Mesoporo				Microporo				Referência
			S_{me}		V_{me}		S_{mi}		V_{mi}		
			($m^2.g^{-1}$)	(%)	($cm^3.g^{-1}$)	(%)	($m^2.g^{-1}$)	(%)	($cm^3.g^{-1}$)	(%)	
M500	1,26	1,52E-03	1,14	90,43	1,41E-03	92,53	1,2E-01	9,56	1,13E-04	7,44	Este estudo
MP500	155,32	2,57E-01	93,39	60,13	2,24E-01	87,03	61,80	39,79	3,23E-02	12,58	
MPS500	317,31	3,82E-01	128,29	40,43	2,92E-01	76,51	188,86	59,52	8,85E-02	23,16	
CCAC	893,70	6,12E-01	192,40	21,53	2,48E-01	40,52	610,60	68,32	2,88E-01	47,06	Alves <i>et al.</i> , 2013a
ADC	490,80	2,77E-01	31,00	6,32	3,40E-02	12,27	421,49	85,88	2,00E-01	72,02	Clark <i>et al.</i> , 2012
A-H-2-500	727,14	4,03E-01	-	-	1,29E-01	32,01	-	-	2,74E-01	67,89	(Morali; Demiral; Sensöz, 2018)

A porcentagem da área de mesoporos foi aproximadamente duas vezes menor e porcentagem da área de microporos foi aproximadamente seis vezes maior quando comparamos o carvão MPS500 com o carvão M500 (Gráfico 1.9).

Gráfico 1.9: Distribuição de poros nos carvões M500, MP500, MPS500



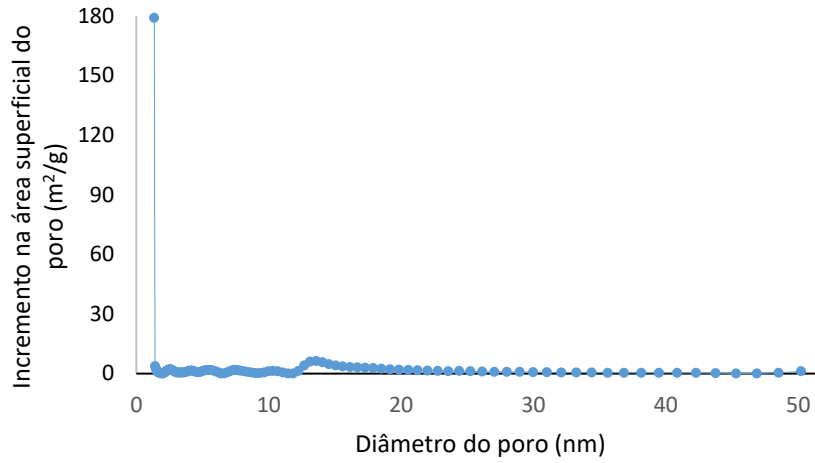
Morali; Demiral e Şensöz (2018) utilizou farelo de girassol e ácido fosfórico para obtenção de carvão ativo com área superficial aproximadamente cinco vezes maior que o adsorvente MP500. Os parâmetros tempo e temperatura de impregnação,

bem como a atmosfera de carbonização foram distintos dos usados em nosso trabalho e sugerem uma explicação para essa diferença.

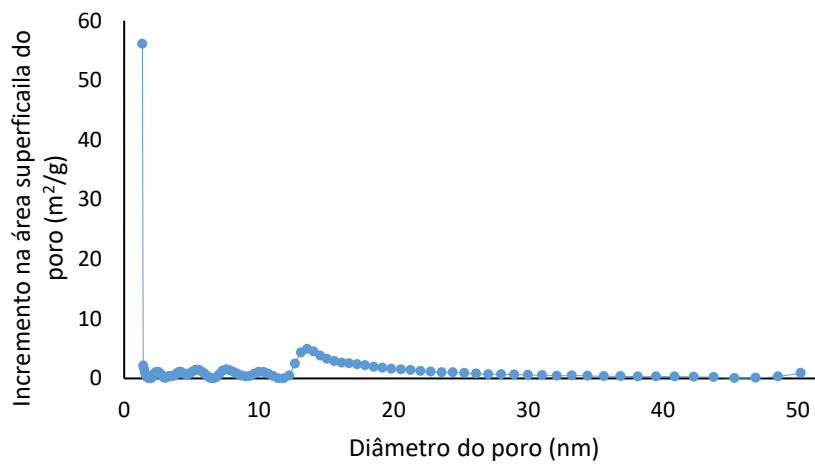
A contribuição de microporos no incremento do volume do adsorvente também foi maior no adsorvente MPS500 como podemos observar nos picos obtidos na distribuição dos poros nos adsorventes (Gráfico 1.10), logo a ativação química com ácido fosfórico e a introdução de grupos sulfônicos foi efetiva na alteração das propriedades texturais da superfície do adsorvente obtido.

Gráfico 1.10: Distribuição de poros nos carvões M500, MP500, MPS500

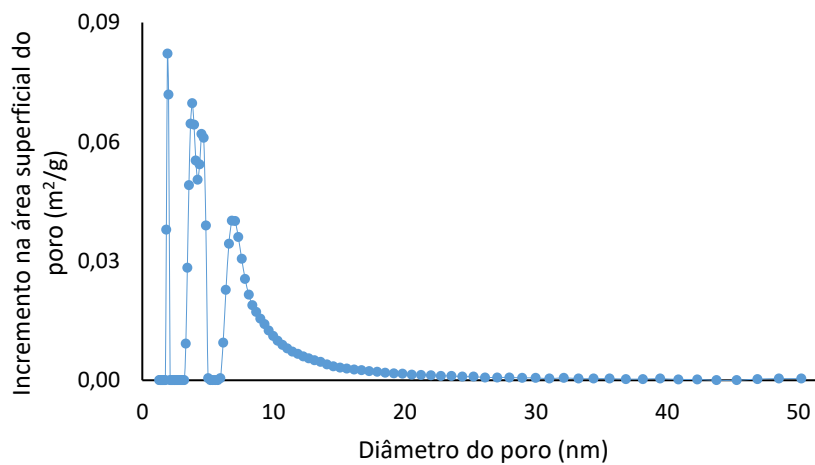
MPS500



MP500



M500



As características texturais também influenciam no mecanismo de adsorção. Adsorventes obtidos por grãos defeituosos de café (CLARK *et al*, 2012) e sabugo de milho (ALVES *et al*, 2013a) e ativado quimicamente com o mesmo ácido usado nesse trabalho resultaram em menor distribuição percentual de mesoporos e maior composição porcentual de microporos (Tabela 1.11).

O resultado obtido nesse trabalho apresentou uma vantagem no parâmetro tempo de contato usado para o processo de adsorção que foi de aproximadamente 29 vezes menor quando comparado ao tempo usando no trabalho de Alves *et al* (2013a) e aproximadamente 15 vezes menor que o de Clark *et al* (2012) (Tabela 1.12).

Tabela 1.12: Comparação da capacidade de adsorção experimental (q_e) da fenilalanina em carvão ativo produzido com outros resíduos agroindustriais

Adsorvente	q_e (mg.g ⁻¹)	Tempo de contato (min)	Referência
Sabugo de milho*	32,92	720	Alves <i>et al</i> . (2013a)
Grão defeituoso de café*	28,74	360	Clark <i>et al</i> . (2012)
Farelo de Girassol*	29,22	25	Esse estudo

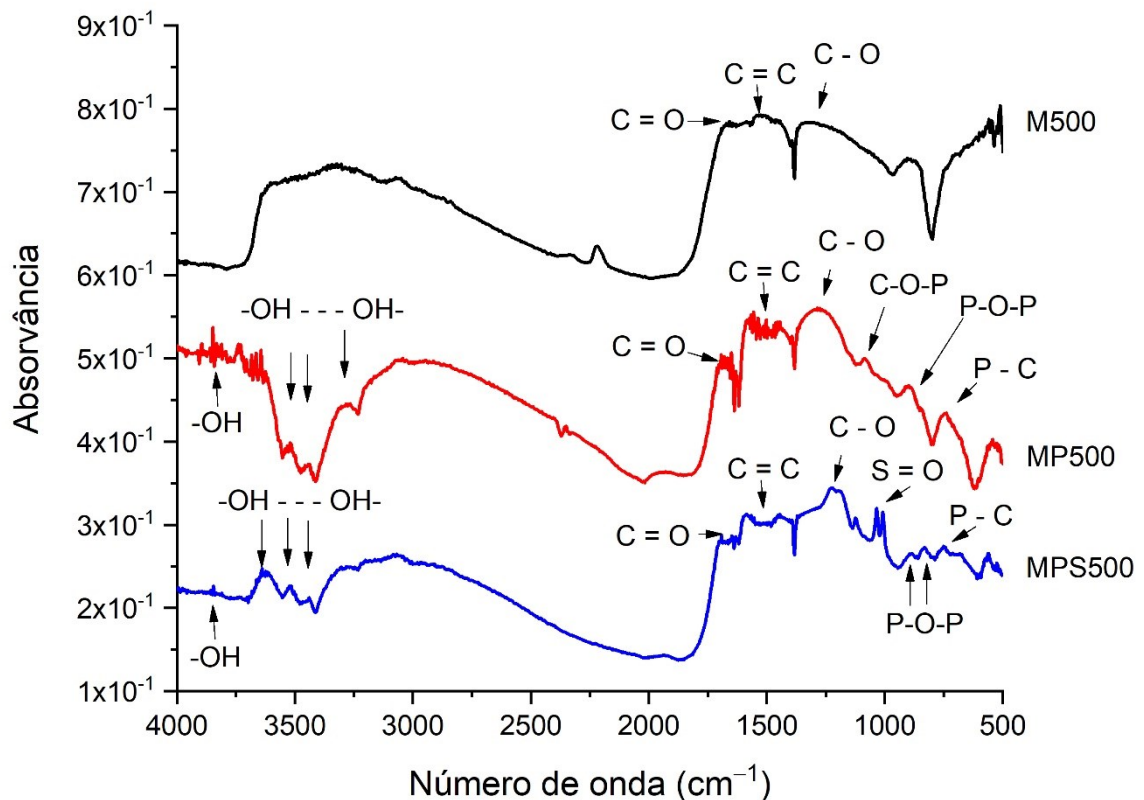
*Experimentos realizados à temperatura de 25 °C, concentração inicial de fenilalanina de 500 mg.L⁻¹ e concentração de adsorvente de 10 g.L⁻¹

Mesoporos diminuem a distância percorrida pelo aminoácido para dentro dos poros, contribuindo para aumentar a velocidade de difusão e aumentar a cobertura de equilíbrio na superfície dos microporos, logo as características texturais do MPS500 (Tabela 1.11) corroboram com o menor tempo de contato necessário para a fenilalanina entrar em equilíbrio com adsorvente produzido nesse trabalho (Tabela 1.12).

Os espectros de FTIR dos carvões M500, MP500 e MPS500 (Gráfico 1.11) apresentaram bandas de absorção entre 1150-1400 cm⁻¹, 1400-1600 cm⁻¹ e 1650-1800 cm⁻¹ e são, respectivamente, referentes às vibrações de estiramento da ligação C-O presente em ácidos, álcoois, fenóis, ésteres e éteres; da ligação C=C de compostos aromáticos e da ligação C=O em ácido carboxílico e lactona (ALVES *et al*.,

2013a; BELHAMDI *et al.*, 2016; BELHAMDI *et al.*, 2019 e ROCHA; OLIVEIRA e FRANCA, 2019).

Gráfico 1.11: Espectros de FTIR do carvão ativo controle (M500), carvão ativo tratado com ácido fosfórico (MP500) e carvão ativo tratado com ácido fosfórico e posteriormente funcionalizado com grupo sulfônico (MPS500)



Os carvões MP500 e MPS500 apresentaram bandas de absorção entre 3700-3584 cm^{-1} (estiramento do grupo O-H em fenóis) e 3550-3200 cm^{-1} (alteração do estiramento do grupo O-H em fenóis associados com ligação de hidrogênio intermolecular) e esses grupamentos químicos na superfície do adsorvente tem grande potencial para a adsorção da L-fenilalanina pela possibilidade de fazerem interação do tipo de ligação de hidrogênio (BELHAMDI *et al* 2016 e BELHAMDI *et al* 2019). Em nosso estudo, observamos que essas bandas estavam presentes nas amostras com a maior capacidade de adsorção (MP500 e MPS500), sugerindo que a

presença desses grupos hidroxilas podem ter contribuído para esse aumento (Tabela 1.9).

As bandas de absorção das regiões entre 1025-870 cm^{-1} e 800-650 cm^{-1} presentes nos adsorventes MP500 e MPS500 são referentes, respectivamente, ao estiramento da ligação P-O-P (FURTADO *et al.*, 2018; LAKSHMIKANTHA *et al.*, 2012) e P-C (ALVES *et al.*, 2013a; JENSEN, 2005). A região entre 1120-1020 cm^{-1} presente somente no carvão MP500 corresponde ao estiramento da ligação C-O-P que são observadas quando ocorrem reações de esterificação entre as cadeias de celulose e hemicelulose da matriz do carvão com os grupos fosfatos (KONWAR *et al.*, 2015; MAHMOOD *et al.*, 2017a e ROCHA *et al.*, 2019). Essas três regiões citadas anteriormente corroboram com a ativação do ácido fosfórico durante o processo de carbonização

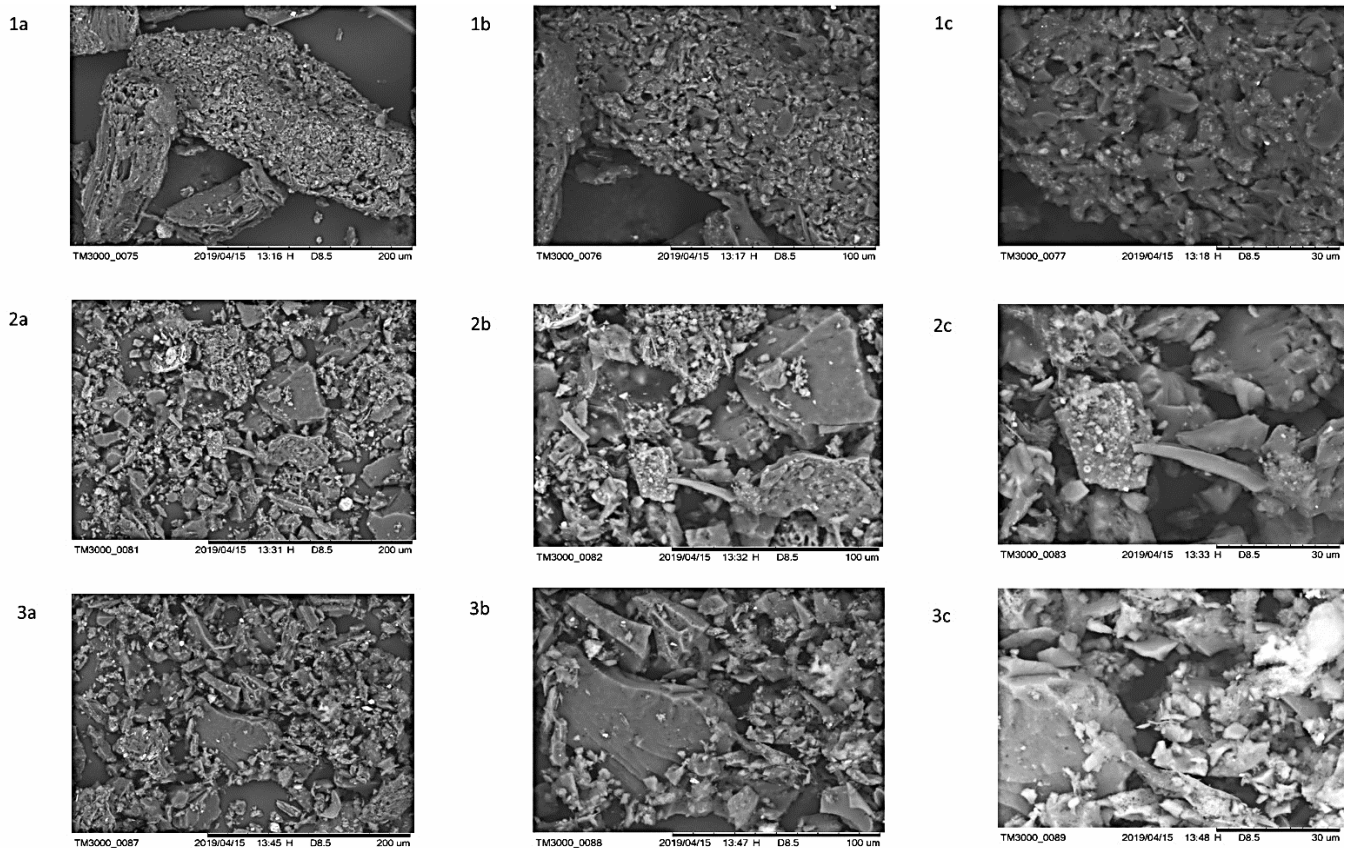
A funcionalização do carvão com grupo sulfônico foi confirmada com as bandas de estiramento da ligação S=O na região entre 1051 – 1001 cm^{-1} (KONWAR *et al.*, 2015; LIN *et al.*, 2019; MALINS *et al.*, 2016; YANG *et al.*, 2015).

As bandas de absorção identificadas no espectro de IV do adsorvente MPS500 foram confirmadas com a quantificação dos grupos funcionais presentes em sua superfície pelo método de Boehm e pela metodologia descrita por Nata *et al.* (2015), resultando em 91,49% de grupos ácidos, distribuídos como sulfônicos (0,43 mmol/g), carboxílicos (3,77 mmol/g), lactônicos (5,53 mmol/g) e fenólicos (5,54 mmol/g)

A predominância de grupamentos ácidos também está de acordo com o pH_{PCZ} de 1,98 desse adsorvente e esses grupos, com exceção dos grupos sulfônicos, podem ser derivados da reação entre o ácido fosfórico e material lignocelulósico (MAHMOOD *et al.*, 2017b). Outros adsorventes preparados com ácido fosfórico também foram relatados na literatura com predominância de grupos ácidos (ALVES *et al.*, 2013a; CLARK *et al.*, 2012; MAHMOOD *et al.*, 2017b)

A morfologia dos adsorventes M500, MP500 e MPS500 foram investigadas pela microscopia de varredura eletrônica (figura 1.6).

Figura 1.6: Fotomicrografias dos carvões M500 (1), MP500 (2) e MPS500 (3) nos aumentos de a) 500x, b) 1000x e c) 2000x



As imagens do carvão M500 (figura 1.6: 1a-1c) evidenciaram uma amostra com aglomerados de partículas com pequena diversificação estrutural e a observação de reentrâncias (figura 1.6: 1c) em função dessas aglomerações.

As imagens do carvão MP500 e MPS500 (figura 1.6: 2a-2c e 3a-3c) revelaram uma amostra com maior quantidade de material fragmentado quando comparado com carvão controle (M500), logo o tratamento químico alterou a estrutura do carvão promovendo sua maior fragmentação.

Morali *et al.* (2018) observaram que a interação entre o ácido fosfórico e o farelo de girassol pode enfraquecer as ligações presentes dentro da estrutura ao produzir carvão ativo usando o mesmo material precursor e agente ativante, portanto, sugere-se que a fragmentação observada nesse trabalho pode ter ocorrido por esse tratamento químico.

As cavidades presentes em adsorventes preparados com ativação química usando ácido fosfórico podem ser resultados de sua evaporação durante o processo

de carbonização que liberam o espaço anteriormente ocupado por esse agente químico (BELHAMDI *et al.*, 2019 e DEMIRAL; GÜNGÖR, 2016a).

A amostra MPS500 apresentou uma estrutura mais fragmentada (figura 1.6: 3c) quando comparada com as demais, logo, a funcionalização com grupos sulfônicos após a ativação com ácido fosfórico pode ter fragilizado ainda mais as ligações presentes na estrutura do carvão produzido.

A análise de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia das amostras M500, MP500 e MPS500 indicaram a presença de átomos de carbono, oxigênio, potássio, fósforo, magnésio, cálcio, alumínio, enxofre, sódio e silício (tabela 1.13).

Tabela 1.13: Porcentagem em massa e porcentagem em número de átomos dos carvões M500, MP500 e MPS500

Elementos	M500		MP500		MPS500	
	% M*	% A*	% M*	% A*	% M*	% A*
Carbono	63,28	74,19	57,59	71,59	73,11	79,71
Oxigênio	22,87	20,13	18,24	17,02	22,34	18,29
Potássio	7,11	2,56	2,54	0,97	0	0
Fósforo	3,57	1,62	20,36	9,81	1,23	0,52
Magnésio	1,48	0,86	0,20	0,13	0,06	0,03
Cálcio	1,38	0,48	0,57	0,21	0	0
Alumínio	0,27	0,14	0,33	0,18	0,24	0,12
Enxofre	0,04	0,02	0,00	0,00	1,51	0,62
Sódio	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,04
Silício	0,00	0,00	0,17	0,09	1,44	0,67

*% M = porcentagem em massa do elemento e % A = porcentagem em número de átomos do elemento

A amostra M500 não apresentou os átomos de sódio e silício, enquanto na amostra MP500 os átomos de enxofre e sódio não estavam presentes. Na amostra MPS500 não foram encontrados átomos de cálcio e potássio.

O aumento na porcentagem de átomos de carbono da amostra MPS500 pode ter ocorrido em função da funcionalização com grupos sulfônicos usando ácido sulfanílico ocorrer via mecanismo de reação envolvendo a arilação da estrutura do carvão (ABBASABADI *et al.*, 2016).

A quantidade de fósforo aumentou na amostra MP500 em relação à amostra M500, evidenciando o sucesso da impregnação com esse ácido. Interessante notar que após a funcionalização com grupos sulfônicos houve uma redução na quantidade de fósforo.

Essa redução pode ter ocorrido em função do aumento da proporção de outros átomos que entraram na estrutura do carvão ou ainda pela saída dos átomos de fósforo na solução usada como meio reacional.

4 Conclusão

A adsorção de L -fenilalanina usando farelo girassol como material precursor para produção de carvão ativo foi investigada nesse trabalho.

O rendimento gravimétrico do processamento térmico em forno micro-ondas apresentou melhores resultados quando comparados com outros trabalhos, entretanto o processamento térmico em forno convencional mufla foi escolhido em função da menor lixiviação das suas amostras.

O tratamento com ácido cítrico foi eficiente para redução do material lixiviado pela amostra e conseqüentemente aumentou a capacidade de adsorção da fenilalanina.

A funcionalização com grupos sulfônicos melhorou a capacidade de adsorção do carvão produzido em relação ao controle e foi observado que a ativação com ácido fosfórico pode ter atuado positivamente na reação de sulfonação.

A ativação com ácido fosfórico produz materiais carbonáceos com estrutura mesoporosa que de alguma forma pode ter interferido positivamente na funcionalização com grupo sulfônico.

A capacidade de adsorção apresentada pelo carvão sulfonado (MPS 500) foi mais efetiva quando comparado com os outros carvões preparados nesse estudo e o tempo de adsorção menor que se destacou em relação aos outros carvões citados na literatura.

A produção de carvão ativo modificado com quaternário de amônio foi investigada nesse trabalho e apresentou um efeito negativo diminuindo a capacidade de adsorção do carvão MPQ500 aproximadamente três vezes quando comparamos com o M500, logo foi verificado a inviabilidade de seu uso como adsorvente para a adsorção de L- fenilalanina já que a modificação resultou em diminuição na sua capacidade de adsorção.

A metodologia adaptada para funcionalização do adsorvente com grupos sulfônicos apresentou vantagens no tempo de execução, gasto energético, na quantidade de reagentes utilizadas e de aminoácido adsorvido, além de promover com eficiência alterações nos grupamentos químicos, na estabilidade térmica e nas propriedades texturais.

Conclui-se que o farelo de girassol pode ser usado como material precursor na produção de carvão ativo para remoção de fenilalanina, uma vez que a carbonização desse material com ácido fosfórico em forno mufla a 500 °C e sua funcionalização com grupos sulfônicos produziu um adsorvente com capacidade de adsorção de aproximadamente 26mg de fenilalanina por grama de carvão.

CAPÍTULO II: ADSORÇÃO DE FENILALANINA DE SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO CARVÃO ATIVO DE FARELO DE GIRASSOL FUNCIONALIZADO COM GRUPOS SULFÔNICOS

RESUMO

Esse capítulo tem como objetivo investigar a aplicabilidade do farelo de girassol como material para precursor para produção de carvão ativo usado na adsorção da L - fenilalanina. O carvão ativo MPS 500 foi avaliado variando os parâmetros: granulometria (1,0-0,75mm), dosagem do carvão (5-40g.L⁻¹), pH inicial da solução (2-8), temperatura (25-45°C) e concentração inicial de fenilalanina (100-500 mg.L⁻¹). Os dados dos equilíbrios de adsorção da L – fenilalanina nas temperaturas 25, 35 e 45 °C foram analisados e melhor ajuste ocorreu para o modelo de isoterma de Freundlich, indicando que o processo de adsorção ocorreu em uma superfície energeticamente heterogênea. A cinética de adsorção que descreveu bem os dados experimentais foi o modelo de pseudo-segunda ordem indicando um tempo de contato de equilíbrio curto que foi confirmado pelos dados experimentais. Os parâmetros termodinâmicos indicam um processo espontâneo, exotérmico, com maior aleatoriedade do sistema e sugerem uma adsorção física. A análise dos espectros de FTIR do carvão MPS500 antes e após o contato com L -fenilalanina nos leva acreditar que o mecanismo de adsorção ocorre através das ligações de hidrogênio dipolo – dipolo, ligações de hidrogênio de Yoshida, interações n - π e interações apolares.

Palavras chaves: resíduo da agroindústria; ácido sulfanílico; aminoácido; sulfonação; fenilcetonúria.

1. INTRODUÇÃO

Adsorção é a transferência de massa de uma substância (adsorvato) que se move de um fluido, líquido ou gás para se ligarem às superfícies externas e internas de um material sólido chamado adsorvente (CRINI *et al.*, 2019). Essa transferência de massa pode ocorrer por adsorção física através das forças de atração de Van der Waals ou por adsorção química com a participação de uma ligação química (GOPALAN *et al.*, 2022).

O desempenho do processo de adsorção é influenciado por parâmetros físico-químicos como interação adsorvente/adsorvato, química da superfície e estrutura dos poros do adsorvente, tamanho de partícula, natureza do adsorvente, pH, temperatura, tempo de contato, tamanho da partícula do adsorvente, dosagem do adsorvente, concentração inicial do adsorvato (RÁPÓ e TONK, 2021).

Experimentos de adsorção com várias concentrações de adsorvato são conduzidos na interface líquido-sólido para estudo da cinética de adsorção que é usado para prever a taxa de remoção do adsorbato, revelar os mecanismos envolvidos no processo de adsorção (RÁPÓ e TONK, 2021) e na construção de uma isoterma de adsorção que pode ser modelada matematicamente. O mecanismo de adsorção e as interações entre o adsorvente e o adsorvato são informações obtidas através dessas isotermas (KALAM *et al.*, 2021).

O presente trabalho teve como objetivo investigar o desempenho do adsorvente na adsorção da fenilalanina quanto à cinética de adsorção, dinâmica de adsorção, efeito da concentração do adsorvato e do adsorvente, efeito do pH, temperatura e equilíbrio de adsorção e comparar a capacidade máxima de adsorção da fenilalanina, bem como o desempenho e as características do adsorvente elaborado a partir do farelo de girassol com outros adsorventes preparados com a mesma finalidade.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

O farelo de girassol utilizado nesse trabalho foi doado pela Indústria Parecis SA. Ácido fosfórico (85% m/m) e ácido clorídrico foram comprados da VETEC (Brasil), ácido sulfanílico e nitrito de sódio foram comprados da Neon (Brasil).

2.2. Métodos

2.2.1. Testes de adsorção

O carvão MPS500 foi testado quanto à sua capacidade de adsorção, de acordo com a metodologia descrita por Alves *et al.* (2013a) com modificações. Os efeitos da variação de parâmetros, como granulometria (1,0-0,75mm), dosagem do carvão (5-40g.L⁻¹), pH inicial da solução (2-8), temperatura (25-45°C) e concentração inicial de fenilalanina (100-500 mg.L⁻¹) foram avaliados. Os carvões foram adicionados em frascos de erlenmeyer contendo soluções de fenilalanina de concentração conhecida em incubadora com agitação orbital (Quimis, modelo Q816M28) a 100 rpm e no intervalo de tempo de 25 min foi retirada uma alíquota para medida da absorbância em espectrofotômetro (Spectrumlab, modelo Gold S53), utilizando o comprimento de onda característico da fenilalanina (257 nm). A concentração da alíquota foi calculada por meio das curvas de calibração. A quantidade adsorvida por grama de adsorvente (q_t) em função do tempo foi determinada pela equação 2.2, onde C_i e C_t são concentração inicial e no tempo t do adsorvato na solução (mg.L⁻¹), respectivamente; V é o volume da solução (L) e m a massa do adsorvente utilizada (g).

$$q_t = \frac{(C_i - C_t) \cdot V}{m} \quad (2.2)$$

O pH da solução de fenilalanina antes e após o processo de adsorção foi medido utilizando pHmetro microprocessado (marca Quimis, modelo Q400MT).

A eficiência do carvão produzido se baseou na avaliação conjunta da capacidade de adsorção (q_t) e do rendimento gravimétrico (ALVES, 2012), onde a multiplicação desses dois parâmetros estudados foi realizada de acordo com a Equação 2.3, onde I = índice de desempenho (mg de fenilalanina.g⁻¹ de farelo); q_t = capacidade de adsorção (mg de fenilalanina.g⁻¹ de carvão); r = rendimento gravimétrico (g de carvão.g⁻¹ de farelo).

$$I = q_t . r \quad (2.3)$$

2.2.2. Equilíbrio de adsorção

Os dados dos equilíbrios de adsorção do fenilalanina nas temperaturas 25, 35 e 45 °C foram analisados e ajustados pelos modelos de isotermas de dois parâmetros de Langmuir e Freundlich (AHMAD *et al.*, 2019), Temkim (SAEED, 2021), Dubinin-Radushkevich (DEMIRAL; GÜNGÖR, 2016) e de três parâmetros de Langmuir-Freundlich (ABU-ALSOUUD *et al.*, 2020) e suas expressões estão listadas na tabela 2.1.

Tabela 2.1: Equações dos modelos de equilíbrio avaliados na modelagem dos dados experimentais de adsorção

Modelo	Equação	Referência
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ (2.4)	AHMAD <i>et al.</i> , 2019
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$ (2.5)	AHMAD <i>et al.</i> , 2019
Temkin	$q_e = (RT/b) \ln(K_T C_e)$ (2.6)	SAEED, 2021
Langmuir-Freundlich	$q_e = \frac{K_{LF} q_m C_e^n}{1 + K_{LF} C_e^n}$ (2.7)	ABU-ALSOUD <i>et al.</i> , 2020
Dubinin-Radushkevich (D-R)	$q_e = q_m \exp(-B e^2)$ (2.8)	DEMIRAL; GÜNGÖR, 2016
	$e = RT \ln(1 + 1/C_e)$ (2.9)	
	$E = 1/\sqrt{2B}$ (2.10)	

O modelo de isoterma foi selecionado pela qualidade dos ajustes em termos do maior coeficiente de determinação R^2 (KUMAR e SIVANESAN, 2006) e do menor coeficiente qui-quadrado χ^2 (HO, 2004).

2.2.3. Cinética de adsorção

A taxa de remoção do fenilalanina foi investigada para auxiliar o entendimento do mecanismo de adsorção e os ajustes dos modelos cinéticos de

pseudo - primeira ordem, pseudo - segunda ordem e difusão intra - partícula usados neste estudo são dados por (GOLMOHAMMADI *et al.*, 2019):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (2.11)$$

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.12)$$

$$q_t = K_p t^{1/2} + C \quad (2.13)$$

Onde q_e (mg g^{-1}) e q_t (mg g^{-1}) são as quantidades adsorvidas de fenilalanina no equilíbrio e no tempo t (min), K_1 (min^{-1}) é a constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo - primeira ordem, K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo - segunda ordem, K_p ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) é o coeficiente de difusão intrapartícula e C (mg g^{-1}) é a constante que representa a espessura da camada limite.

O modelo cinético foi selecionado pela sua capacidade de prever os dados experimentais em termos do maior coeficiente de determinação R^2 (KUMAR E SIVANESAN, 2006) e do menor coeficiente qui-quadrado χ^2 (HO, 2004).

2.2.4. Caracterização termodinâmica da adsorção

Os aspectos termodinâmicos da adsorção determinados nesse trabalho foram calculados pelas equações 2.14 (BOUGUETTOUCHA *et al.*, 2016), 2.15, 2.16 e 2.17 (TRAN *et al.*, 2017):

$$K_C = \frac{q_e}{C_e} \quad (2.14)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(\rho K_C) \quad (2.15)$$

$$\ln(\rho K_C) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (2.16)$$

$$E_a = \frac{R \ln \frac{K_C(313K)}{K_C(298K)}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (2.17)$$

Onde K_C é a constante de equilíbrio; q_e e C_e são, respectivamente, a concentração de equilíbrio na fase sólida (mg/L) e a concentração de equilíbrio em solução (mg/L) de fenilalanina; ΔG° é a variação de energia de Gibbs (KJ. mol⁻¹), R é a constante universal dos gases (8,314 J. mol⁻¹. k⁻¹), T é a temperatura absoluta em K e ρ é a densidade da água (g. L⁻¹), enquanto K_C e ΔG° são determinados diretamente por suas equações, ΔH° (variação de entalpia) e ΔS° (variação de entropia) foram calculados a partir da inclinação e interceptação do gráfico $\ln \rho K_C \times 1/T$. A energia de ativação (E_a ; KJ.mol⁻¹) foi obtida diretamente pela equação 2.16.

2.2.5. Análise de dados

Os experimentos foram realizados em triplicata e foram calculados a média e o desvio-padrão. As médias foram comparadas pelo Teste de Tukey a 5% de significância e a análise de variância (ANOVA) no software Minitab Professional versão 16.1.

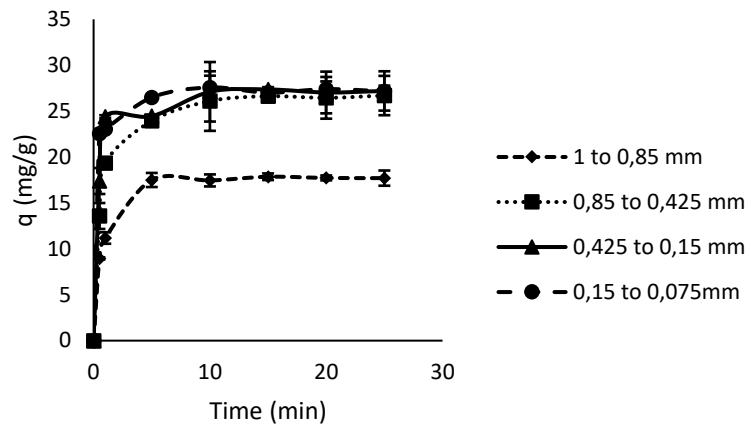
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Influência do tamanho da partícula, dosagem de adsorvente e pH inicial da solução

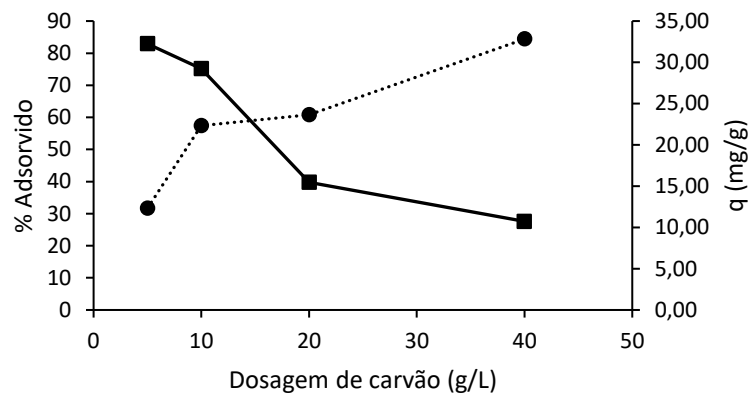
A adsorção de fenilalanina aumentou com a diminuição do tamanho da partícula (Gráfico 2.1A). Esse resultado também foi relatado por Alves *et al.* (2013a) e pode ser explicado pela melhor acessibilidade aos poros em granulometrias menores. As menores faixas usadas nesse trabalho não apresentaram diferença estatística entre elas e a escolha do intervalo a ser usado para continuação dos experimentos levou em consideração o rendimento obtido, entretanto em testes preliminares concluímos que poderíamos usar o adsorvente após a modificação química com grupos sulfônicos sem realizar essa separação (dados não mostrados).

Gráfico 2.1: Efeitos da variação dos parâmetros: (A) tamanho da partícula do adsorvente; (B) dosagem do adsorvente e (C) pH na adsorção da fenilalanina (25°C e concentração inicial de Phe de 500mg.L⁻¹).

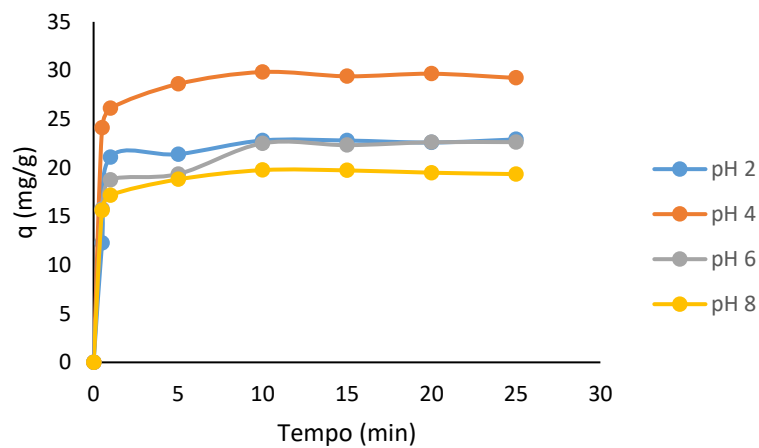
A



B



C



A variação na dosagem do adsorvente influenciou no processo de adsorção da fenilalanina (Gráfico 2.1B). O aumento da dosagem aumentou a porcentagem de remoção em função de uma maior disponibilidade de sítios de adsorção, entretanto a capacidade de adsorção diminuiu com o aumento da dosagem devido à diminuição da razão adsorvato/adsorvente. Em função desses resultados, escolhemos a dosagem de 10g.L^{-1} , pois dosagens superiores apresentaram uma redução da capacidade de adsorção em 50% e em dosagens inferiores a eficiência da remoção é insatisfatória. Resultados semelhantes foram encontrados em adsorventes produzidos com sabugo de milho e grãos defeituosos de café (ALVES *et. al.* 2013a e CLARK *et al.* 2012).

O pH é um parâmetro importante para a elucidação do mecanismo de adsorção em soluções aquosas contendo moléculas de L – fenilalanina que apresentam cargas elétricas que variam de acordo com o seu ponto isoelétrico e com o pH utilizado no processo.

É importante salientar que o pH também influencia na carga apresentada pela superfície do adsorvente, logo interações atrativas ou repulsivas de Coulomb estão presentes nesse mecanismo e a variação da capacidade de adsorção com o pH pode ser explicado pelo sinergismo existente entre as interações adsorvato-adsorvato e adsorvato-adsorvente.

Na faixa de pH utilizada nesse trabalho, a molécula de L-fenilalanina apresenta-se com predominância da espécie com carga positiva em $\text{pH} = 2$ e $\text{pH} = 4$; predominância da sua forma zwitteriônica em $\text{pH} = 6$ (OLSZTYNSKA *et al.*, 2001) e predominância da espécie carga negativa em $\text{pH} = 8$.

O adsorvente MPS 500 apresentou carga negativa em quase toda faixa de pH utilizada, com exceção do $\text{pH} = 2$, que é igual ao pH_{PCZ} desse adsorvente, logo sua superfície se apresenta eletricamente neutra nesse valor de pH.

As interações repulsivas de Coulomb entre as moléculas do adsorvato variaram quando comparamos o $\text{pH} = 6$ e o $\text{pH} = 8$. Em $\text{pH} = 6$ (figura 2.1C) observamos um aumento na capacidade de adsorção quando comparamos com $\text{pH} = 8$, ou seja, a interação repulsiva de Coulomb adsorvato-adsorvato em $\text{pH} = 6$ é menor em função da proximidade desse pH ao pI da molécula de L-fenilalanina e conseqüentemente menor interação repulsiva de Coulomb entre adsorvato-adsorvente, o que nos leva a acreditar que uma sinergia entre as interações repulsivas de Coulomb adsorvato-adsorvato e adsorvato-adsorvente influenciaram na capacidade de adsorção. A diminuição de adsorção pela sinergia das interações

repulsivas de Coulomb entre adsorvato-adsorvato e adsorvato-adsorvente também foi observado na utilização de adsorventes produzidos com semente de palmeira (BELHAMDI *et al.*, 2016), grãos defeituosos de café (CLARK *et al.*, 2012) e sabugo de milho (ALVES *et al.*, 2013a) e todos foram utilizados para adsorção de L-fenilalanina.

As interações repulsivas de Coulomb, entre as moléculas do adsorvato, também estão presentes em pH = 4; entretanto a interação atrativa de Coulomb entre adsorvato-adsorvente foi somente observada nesse valor de pH, o que poderia justificar uma capacidade de adsorção quase 27%, 30% e 50% maior quando comparamos com a capacidade de adsorção dos valores de pH =2, pH =6 e pH =8, respectivamente. Alguns estudos também reportaram o favorecimento da adsorção de L – fenilalanina em função da presença de interação atrativa de Coulomb em pH = 5,7 (BELHAMDI *et al.*, 2016); pH =4 e pH =6 ((ALVES *et al.*, 2013a; CLARK *et al.*, 2012).

O resultado da capacidade de adsorção em solução de L – fenilalanina de pH =2 permitiu observações importantes para elucidação do mecanismo de adsorção. Nesse valor de pH, a superfície do adsorvente apresentou carga igual a zero, em razão desse valor ser igual ao pH_{PCZ} , logo interações repulsivas de Coulomb só estavam presentes entre as moléculas de adsorvato, o que pode explicar uma maior capacidade de adsorção quando comparamos com o pH =8, onde foi observado interações repulsivas de Coulomb entre adsorvato-adsorvato e adsorvato-adsorvente.

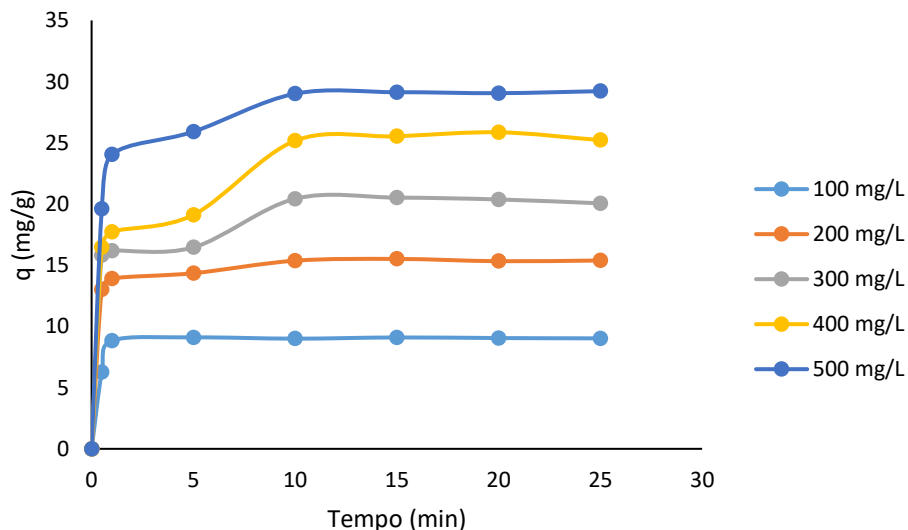
O pH da solução de L-fenilalanina também foi medido após o processo de adsorção e a solução de pH = 2 foi a única que não alterou seu valor após o processo de adsorção, o que nos leva a inferir que o processo de adsorção nesse pH ocorreu por interações hidrofóbicas, ou seja, interações do tipo π - π entre os anéis benzênicos do adsorvente e da molécula de L-fenilalanina. Resultado semelhante foi encontrado ao estudar o mecanismo de adsorção desse aminoácido utilizando adsorvente produzido de grão defeituoso de café (CLARK *et al.*, 2012) e sabugo de milho (ALVES *et al.*, 2013a).

Em função desses resultados (figura 2.6C), o pH =4 foi escolhido como pH inicial da solução de L-fenilalanina a ser utilizado na execução dos próximos experimentos.

3.2 Efeito da concentração inicial de fenilalanina e tempo de contato

O aumento da concentração inicial de L – fenilalanina de 100mg.L^{-1} para 500mg.L^{-1} resultou em uma capacidade de adsorção aproximadamente três vezes maior (Gráfico 2.2).

Gráfico 2.2: Efeitos da variação da concentração inicial de L – fenilalanina (25°C , dosagem do adsorvente 10g.L^{-1} e $\text{pH} = 4,0$)



Esse aumento ocorreu em função do aumento na força motriz (gradiente de concentração) da L –fenilalanina. Ao compararmos esse comportamento com o resultado obtido ao variar a dosagem do carvão podemos observar que em ambos os casos, o aumento da razão adsorvato/adsorvente influencia positivamente na capacidade de adsorção do adsorvente utilizado. Clark *et al.* (2012) e Alves *et al.* (2013a) também relataram aumento da capacidade de adsorção dos adsorventes produzidos de resíduos agroindustriais ao aumentarem a concentração de L – fenilalanina.

O comportamento cinético desse adsorvente apresentou duas etapas distintas de adsorção. Uma etapa inicial de rápida adsorção, onde o contato de 30 segundos, resultou em uma remoção de $62,7\text{mg}$ de L – fenilalanina por g de adsorvente para a concentração inicial da solução de 100mg.L^{-1} e 196mg para a

concentração inicial da solução de 500 mg.L⁻¹. A segunda etapa de lenta adsorção, onde até tempo de contato de 10 minutos, resultou em uma remoção de 27,3mg de L – fenilalanina por g de adsorvente para a concentração inicial de solução de 100 mg.L⁻¹ e 94,01mg para a concentração inicial da solução de 500 mg.L⁻¹. Em temperaturas mais elevadas foi observado o mesmo comportamento qualitativo do processo de adsorção.

O tempo de contato de 10 minutos foi o suficiente para garantir o alcance das condições de equilíbrio para todas as concentrações iniciais de L – fenilalanina avaliadas (Gráfico 2.2).

A rápida adsorção de L – fenilalanina pelo carvão ativo produzido nesse trabalho é uma vantagem quando comparamos com os adsorventes obtidos de sabugo de milho (ALVES *et al.*, 2013a) e grãos defeituosos de café (CLARK *et al.*, 2012), onde o tempo para alcance do equilíbrio foi de 180 e 240 minutos, respectivamente.

Alves *et al.* (2013a) apontou que essa diferença poderia ser explicada pela textura mesoporosa do seu adsorvente ser maior que a do adsorvente produzido por Clark *et al.* (2012). Os dados obtidos nesse trabalho corroboram com a explicação citada anteriormente, já que o adsorvente produzido nesse trabalho apresentou uma estrutura mesoporosa duas vezes maior que o adsorvente obtido a partir de sabugo de milho (ALVES *et al.*, 2013a) e seis vezes maior que o adsorvente obtido por grãos defeituosos de café (CLARK *et al.*, 2012), além do adsorvente produzido nesse trabalho apresentar uma estrutura microporosa menor quando comparamos com os mesmos adsorventes citados anteriormente.

3.3 Equilíbrio de adsorção em função da temperatura

Os dados dos equilíbrios de adsorção da L – fenilalanina nas temperaturas 25, 35 e 45 °C foram analisados e ajustados pelos modelos de isotermas de dois parâmetros de Langmuir e Freundlich (AHMAD *et al.*, 2019), Temkim (SAEED, 2021), Dubinin-Radushkevich (DEMIRAL; GÜNGÖR, 2016) e de três parâmetros de Langmuir-Freundlich (ABU-ALSOUUD *et al.*, 2020) e suas expressões estão listadas na tabela 2.2.

Tabela 2.2: Modelos de isotermas de adsorção e parâmetros de ajuste

Modelo	Equação	Valores dos parâmetros			R ²			χ ²		
		25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	K _L = 0,0122 q _m = 39,62	K _L = 0,0247 q _m = 29,02	K _L = 0,0954 q _m = 21,27	0,9925	0,9997	0,9999	44,56	3,57	13,89
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	K _F = 2,853 n = 2,308	K _F = 2,717 n = 2,381	K _F = 5,290 n = 3,597	0,9989	0,9997	1,0000	6,39	3,81	6,10
Temkin	$q_e = (RT/b) \ln(K_T C_e)$	K _T = 0,2516 RT/b = 6,93 b = 0,3578	K _T = 0,2269 RT/b = 6,43 b = 0,3981	K _T = 1,3645 RT/b = 3,90 b = 0,6789	0,9919	0,9998	1,0000	48,52	2,15	8,21
Langmuir-Freundlich	$q_e = \frac{K_{LF} q_m C_e^n}{1 + K_{LF} C_e^n}$	K _{LF} = 9,04 × 10 ⁻⁵ q _m = 39,64 n = 7,40 × 10 ⁻³	K _{LF} = 5,14 × 10 ⁻⁶ q _m = 29,02 n = 2,08 × 10 ⁻⁴	K _{LF} = 8,51 × 10 ⁻⁶ q _m = 21,27 n = 8,92 × 10 ⁻⁵	0,9925	0,9997	0,9999	59,42	4,75	18,52
Dubinin-Radushkevich (D-R)	$q_e = q_m \exp(-Be^2)$ $e = RT \ln(1 + 1/C_e)$ $E = 1/\sqrt{2B}$	E = 10,38 q _m = 101,93	E = 11,14 q _m = 82,19	E = 14,56 q _m = 47,22	0,9741	0,9939	0,9311	13,62	3,06	7,24

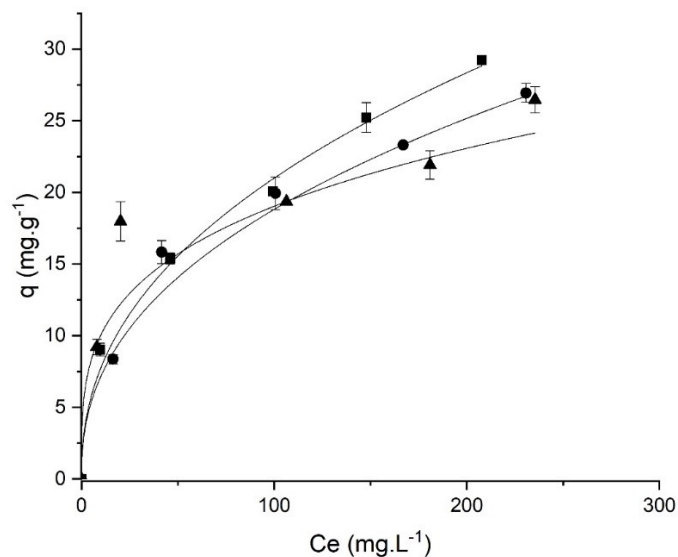
q_e (mg.g⁻¹) é a capacidade de adsorção no equilíbrio; C_e (mg. L⁻¹) é a concentração de soluto na solução aquosa após o equilíbrio; q_m (mg.g⁻¹) é a capacidade máxima de adsorção; R é a constante universal dos gases (8,314 × 10⁻³ KJ mol⁻¹ k⁻¹); T (K) é a temperatura absoluta; E (kJ.mol⁻¹) é a energia livre média; as constantes restantes são parâmetros empíricos associados a cada modelo específico.

O modelo de isoterma foi selecionado pela qualidade dos ajustes em termos do maior coeficiente de determinação R^2 (KUMAR e SIVANESAN, 2006) e do menor coeficiente qui-quadrado χ^2 (HO, 2004), sendo que para esse estudo o modelo de isoterma de Freundlich foi caracterizado com o melhor ajuste em todas as temperaturas, logo podemos sugerir que o processo de adsorção ocorreu em uma superfície energeticamente heterogênea que corrobora com os dados obtidos pelos espectros de IV e com a quantificação dos grupos funcionais pelo método de Boehm que apresentaram grupos funcionais variados.

Os valores dos parâmetros K_{LF} (constante de afinidade de adsorção) e n (índice de heterogeneidade) obtidos do modelo de isoterma Langmuir-Freundlich desse trabalho confirmam o melhor ajuste para o modelo de isoterma de Freundlich nas temperaturas estudadas, já que esses parâmetros quando apresentam valores baixos indicam melhor aproximação ao modelo de Freundlich.

A característica favorável do processo adsorptivo está indicada nas formas das curvas de isotermas do gráfico da capacidade de adsorção no equilíbrio (Gráfico 2.3) e os valores do parâmetro n (característico do modelo de Freundlich) entre 1 e 10 (tabela 2.2) corroboram com a indicação gráfica favorável desse processo em todas as temperaturas.

Gráfico 2.3: Isotermas de adsorção (■ 25 °C; ● 35 °C; ▲ 45 °C – linhas sólidas representam o ajuste do modelo de Freundlich).



Um aumento na temperatura provocou uma diminuição na quantidade adsorvida indicando um processo de adsorção exotérmico, o que também foi comprovado pela diminuição do calor de adsorção (constante RT/b) e pelo valor positivo da constante b ligada à natureza da adsorção ambas obtidas do modelo de isoterma de Temkin (tabela 2.2). Resultados similares do caráter exotérmico do processo de adsorção da L – fenilalanina também foram encontrados em carvão ativo produzido a partir de grãos defeituosos de café e sabugo de milho (CLARK *et al.*, 2012 e ALVES *et al.*, 2013a).

A mudança desse comportamento adsorptivo com a temperatura pode ser explicado pela maior força das interações hidrofóbicas entre as moléculas do adsorvato em temperaturas levadas (CLARK *et al.*, 2012; EL SHAFEI; MOUSSA, 2001) e conseqüentemente, menos moléculas deixarão a solução para serem adsorvidas pela superfície do adsorvente.

3.4 Cinética de adsorção

Ao observar esses resultados na tabela 2.3 podemos verificar que o modelo de pseudo – segunda ordem descreveu bem os dados experimentais, pois apresentou os maiores valores de R^2 , os menores valores de χ^2 e boa concordância entre a capacidade de adsorção experimental e calculada para todas as temperaturas e concentrações estudadas. O modelo cinético de pseudo segunda -ordem é mais adequado para adsorção de moléculas menores e tempo de contato de equilíbrio curto (TAN e ISMAIL, 2018), o que corrobora com os dados encontrados nesse trabalho já que o equilíbrio foi atingido com 10 minutos e com o tamanho da molécula de fenilalanina de $0,7 \times 0,5 \times 0,5$ nm (Alves *et al.*, 2013).

Tabela 2.3: Parâmetros cinéticos da adsorção de L – fenilalanina

	Concentração inicial de fenilalanina (mgL ⁻¹)				
	100	200	300	400	500
25 °C					
q _e (experimental)	9,02	15,39	20,06	25,22	29,22
Pseudo-first-order					
k ₁ (min ⁻¹)	2,528	3,747	2,930	1,848	2,184
q _e (estimado) (mgg ⁻¹)	9,10	15,07	19,32	24,00	28,37
r ²	0,9959	0,9913	0,9461	0,9202	0,9856
χ ²	0,0490	0,2810	2,9790	7,1030	1,6750
Pseudo-secon-order					
k ₂ (gmg ⁻¹ min ⁻¹)	2,058	0,565	0,172	0,076	0,136
q _e (estimado) (mgg ⁻¹)	9,07	15,46	20,48	26,00	29,47
h (mgg ⁻¹ min ⁻¹)	169,30	135,09	72,02	51,21	117,84
r ²	0,9999	0,9998	0,9981	0,9965	0,9996
χ ²	0,0001	0,0001	0,0005	0,0006	0,0001
Difusão intra partícula					
k _p (mgg ⁻¹ min ^{-1/2})	0,09	0,66	1,87	3,31	2,25
C	8,80	13,14	13,71	13,60	21,52
r ²	0,4659	0,9078	0,7269	0,8258	0,9495
35 °C					
q _e (experimental)	8,36	15,83	19,93	23,3	26,93
Pseudo-first-order					
k ₁ (min ⁻¹)	5,548	2,980	2,343	1,582	1,714
q _e (estimado) (mgg ⁻¹)	8,09	15,13	19,00	21,94	25,77
r ²	0,9905	0,9835	0,9446	0,9194	0,9507
χ ²	0,090	0,5405	2,9775	6,1203	4,9748
Pseudo-secon-order					
k ₂ (gmg ⁻¹ min ⁻¹)	1,006	0,238	0,128	0,074	0,085
q _e (estimado) (mgg ⁻¹)	8,33	15,87	20,32	23,83	27,48
h (mgg ⁻¹ min ⁻¹)	69,79	59,94	52,89	42,09	64,03
r ²	0,9996	0,9994	0,9979	0,9966	0,9983
χ ²	0,0006	0,0003	0,0005	0,0006	0,0002
Difusão intra partícula					
k _p (mgg ⁻¹ min ^{-1/2})	0,30	0,71	1,94	3,62	3,57
C	7,25	12,71	12,94	10,90	14,93
r ²	0,6355	0,8238	0,7427	0,8827	0,9311
45 °C					
q _e (experimental)	9,21	17,97	19,36	21,91	26,46
Pseudo-first-order					
k ₁ (min ⁻¹)	3,728	1,741	1,761	1,170	1,213
q _e (estimado) (mgg ⁻¹)	9,07	16,45	18,69	20,26	24,75
r ²	0,9908	0,9029	0,9379	0,8667	0,8947
χ ²	0,1075	4,1496	3,3344	9,7289	10,9571
Pseudo-secon-order					
k ₂ (gmg ⁻¹ min ⁻¹)	2,091	0,082	0,114	0,047	0,048
q _e (estimado) (mgg ⁻¹)	9,19	18,20	19,98	22,79	27,33
h (mgg ⁻¹ min ⁻¹)	176,62	27,05	45,67	24,41	35,75
r ²	0,9999	0,9954	0,9969	0,9891	0,9938
χ ²	0,0001	0,0015	0,0008	0,0023	0,0009
Difusão intra partícula					
k _p (mgg ⁻¹ min ^{-1/2})	0,54	2,58	2,52	4,10	5,03
C	7,72	8,46	10,92	7,32	9,23
r ²	0,8381	0,8309	0,8374	0,7721	0,8825

A remoção de L -fenilalanina utilizando carvão ativo obtido por grão defeituoso de café (CLARK *et al.*, 2012) e sabugo de milho (ALVES *et al.*, 2013a) também apresentou o modelo de pseudo – segunda ordem como o mais adequado para descrever o processo de adsorção.

O modelo de difusão intra – partícula foi utilizado para explicar o mecanismo de difusão e as etapas da cinética de adsorção. De acordo com os dados da tabela 2.3 e os gráficos da gráfico 2.4 a difusão intra-partícula nesse estudo foi a etapa controle apenas para a concentração inicial de L – fenilalanina de 100 mg L⁻¹ e temperatura de 25 °C, para as demais concentrações e temperaturas a difusão pelo filme é também uma etapa importante já que os valores de C são diferentes de zero e resultaram em um gráfico $q_t \times t^{1/2}$ que não passa pela origem (QIU *et al.*, 2009).

O comportamento relatado acima apenas para a temperatura de 25°C, onde o mecanismo de adsorção alterou com o aumento da concentração pode ser explicado pela maior possibilidade de formação de ligações hidrofóbicas entre as moléculas de L- fenilalanina em solução nas maiores concentrações, o que diminuiria a ligação dessas moléculas com o adsorvente.

O caráter exotérmico do processo de adsorção comprovado pelos dados obtidos do modelo de isoterma de Temkin (tabela 2.3 e gráfico 2.4) pode explicar a alteração do mecanismo controle de adsorção com o aumento da temperatura para a concentração de 100 mg L⁻¹, já que em temperaturas elevadas as interações hidrofóbicas entre as moléculas do adsorvato apresentam maior força (CLARK *et al.*, 2012; EL SHAFEI; MOUSSA, 2001)

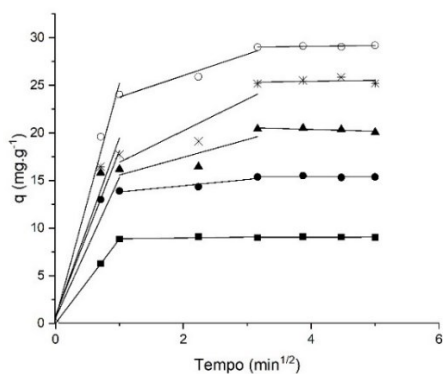
A identificação de três linhas ajustadas distintas para todas as concentrações e temperaturas estudadas (gráfico 2.4) são referentes, respectivamente, à difusão em mesoporos, microporos e equilíbrio.

O aumento dos valores de inclinação para as duas primeiras linhas com o aumento da concentração inicial de 100 mg L⁻¹ para 300 mg L⁻¹ de L – fenilalanina pode ter ocorrido em razão do aumento da força motriz para transferência de massa entre solução e o adsorvente (ALVES *et al.*, 2013a e CLARK *et al.*, 2012).

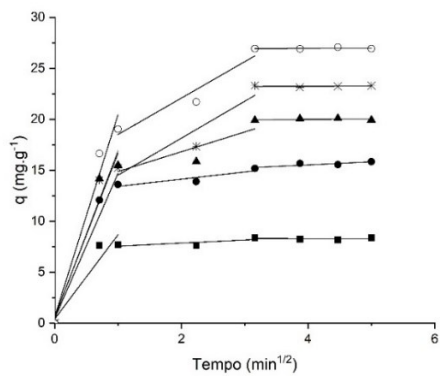
Os resultados indicados acima sugerem que a difusão em micro e mesoporos são os mecanismos de controle.

Gráfico 2.4: Ajuste do modelo de difusão intra – partícula para adsorção de PHE (a) 25 °C, (b) 35 °C, (c) 45 °C (dosagem do adsorvente 10 g.L⁻¹; pH = 4,0; concentração inicial de PHE: ■ 100 mg L⁻¹; ● 200 mg L⁻¹; ▲ 300 mg L⁻¹; * 400 mg L⁻¹; ○ 500 mg L⁻¹).

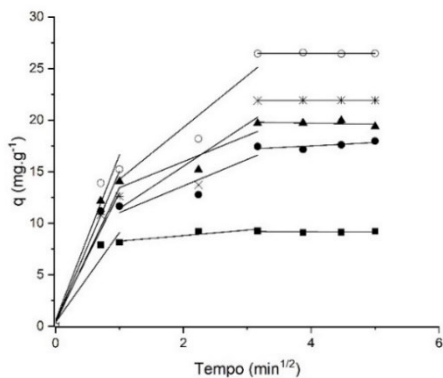
a



b



c



3.5 Caracterização termodinâmica da adsorção

O mecanismo de adsorção pode ocorrer por processo físico ou químico e a avaliação dos parâmetros termodinâmicos podem sugerir a presença ou a predominância de um deles e os dados termodinâmicos encontrados estão na tabela 2.4:

Tabela 2.4: Parâmetros termodinâmicos da adsorção de L – fenilalanina

T(K)	Van't Hoff equation	K_c	ΔG° (KJ.mol ⁻¹)	ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS° (KJ.k ⁻¹)	E_a (KJ.mol ⁻¹)
298	$y = 1627,5x + 1,9556$ $R^2 = 0,9935$	1,71	-18,45			
308		1,4	-18,55	-13,53	0,02	-13,50
318		1,21	-18,78			

O valor de $\Delta G^\circ < 0$ sugere um processo de adsorção favorável e espontâneo em todas as temperaturas estudadas. Esse resultado está de acordo com os valores do parâmetro n (característico do modelo de Freundlich) entre 1 e 10 (tabela 2.2) e a indicação gráfica favorável desse processo em todas as temperaturas (gráfico 2.3).

A magnitude do ΔH° entre 2,1 e 20,9 KJ. mol⁻¹ (tabela 2.4) sugere um processo de adsorção físico (LIU, 2009), além do valor negativo indicar um processo exotérmico que foi confirmado com a diminuição da capacidade de adsorção (tabela 2.2 e 2.3, gráfico 2.3) e da constante de equilíbrio (tabela 2.4) com o aumento da temperatura; com a diminuição do calor de adsorção e pelo valor positivo da constante ligada a natureza da adsorção (ambos parâmetros da isoterma de Temkim – tabela 2.2).

O valor de $\Delta S^\circ > 0$ indica que no processo de adsorção a organização das moléculas de L – fenilalanina na interface sólido/solução torna-se mais aleatória.

A $E_a < 0$ (tabela 2.4) indica um processo físico de adsorção, já que a magnitude encontrada é inferior a 42KJ. mol⁻¹ (AL-GHOUTI *et al.*, 2005). O valor negativo encontrado nesse trabalho pode provocar dúvidas em muitos leitores, mas é um conceito emprestado das descrições de físico-química e biofísica, onde é usado rotineiramente para explicar a diminuição das taxas de reações com aumento da temperatura (BHUNIA *et al.*, 2016; CHEN *et al.*, 2021) e esse dado corrobora com a

diminuição da quantidade de L -fenilalanina adsorvida com o aumento da temperatura, ou seja, esse achado confirma o caráter exotérmico da adsorção.

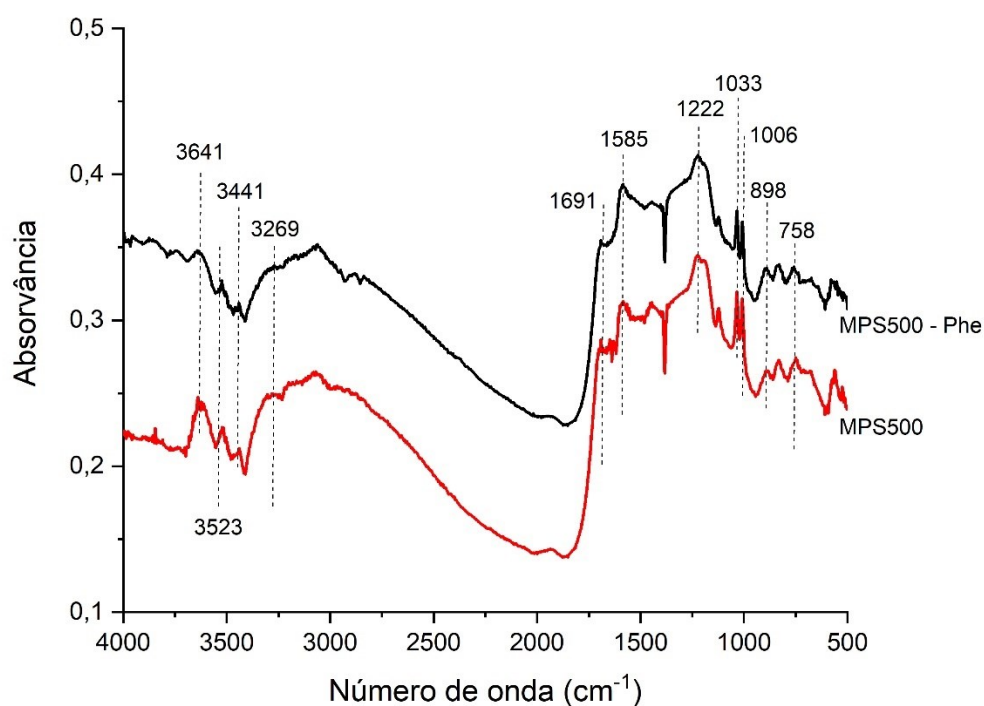
Diante desses resultados, sugere-se que pode estar ocorrendo adsorção física durante o processo de adsorção, já que os parâmetros termodinâmicos indicaram a ocorrência de processos físicos.

Adsorção física também foi encontrada em adsorventes produzidos com semente de palmeira utilizados para adsorção de L-fenilalanina (BELHAMDI *et al.*, 2016).

3.6 Mecanismo da adsorção

Os grupos funcionais envolvidos no mecanismo de adsorção foram detectados pela análise dos espectros FTIR do adsorvente antes e após a adsorção de L – fenilalanina (Gráfico 2.5).

Gráfico 2.5: Espectros de FTIR do carvão ativo antes (MPS500) e após a adsorção (MPS500 – Phe)



As alterações das intensidades das bandas (gráfico 2.5) nos leva a inferir que ligações de hidrogênio dipolo – dipolo, ligações de hidrogênio de Yoshida, interações $n - \pi$ e interações apolares desses grupamentos presentes na superfície do carvão MPS500 e a molécula de L – fenilalanina pode estar envolvidas no mecanismo de adsorção.

Além de alteração na intensidade das bandas também foi observado um deslocamento das bandas 3641, 3523, 3441 cm^{-1} e 3269, sendo a primeira banda relacionada ao estiramento do grupo O-H em fenóis e as demais bandas relacionadas ao estiramento do grupo O-H em fenóis associados com ligação de hidrogênio intermolecular. A presença dessas bandas por FTIR são confirmadas com a quantidade de grupos fenólicos na superfície do MPS500 determinado pelo método de Boehm (5,54 mmol.g^{-1}).

Os dados obtidos pelo método de Boehm e FTIR nos leva a sugerir que dois tipos de interações de ligações de hidrogênio podem estar ocorrendo entre o adsorvente MPS500 e a fenilalanina: a primeira interação conhecida como ligação de hidrogênio dipolo-dipolo entre os grupos hidroxila doador de H na superfície do MPS500 e átomos aceptores de H na L-fenilalanina (como nitrogênio e oxigênio) e a segunda interação chamada de ligação de hidrogênio de Yoshida entre os grupos hidroxila na superfície do MPS500 e anéis aromáticos da L- fenilalanina (BLACKBURN, 2004).

Deslocamento de bandas relacionados ao estiramento de grupo OH também foi observado após a adsorção de L – triptofano em carvão ativo produzido de sementes de tâmaras (BELHAMDI *et al.*, 2019) e na adsorção de verde de metileno em carvão ativo comercial (TRAN *et al.*, 2017).

O deslocamento das bandas 1222 (vibrações de estiramento da ligação C-O presente em ácidos, álcoois, fenóis, ésteres e éteres); 1006 (vibrações de estiramento da ligação S=O); 898 (vibração de estiramento da ligação P-O-P); 758 cm^{-1} (vibração de estiramento da ligação P-C) e o aumento da intensidade das bandas 1691 (vibrações de estiramento da ligação C=O em ácido carboxílico e lactona) e 1033 (vibrações de estiramento da ligação S=O) sugere possíveis interações $n - \pi$ entre esses grupamentos e a molécula de L – fenilalanina.

As interações $n - \pi$ ou interações entre doadores e aceptores de elétrons (MATTSON *et al.*, 1969) podem ocorrer entre os grupos contendo oxigênio que atuam

como doadores de elétrons na superfície do MPS500 e os anéis aromáticos da L-fenilalanina que atuam como receptores de elétrons, logo podemos inferir que essas interações aumentaram a intensidade ou promoveram o deslocamento dessas bandas após o contato da L-fenilalanina com o adsorvente e comportamento semelhante foi apresentado na adsorção de L – triptofano em carvão de sementes de tâmaras ativado com ácido fosfórico (TRAN *et al.*, 2017).

O aumento da intensidade da banda 1585 referente à ligação C=C de compostos aromáticos pode nos levar a inferir a existência da interação $\pi - \pi$ entre a superfície do adsorvente e a molécula de L-fenilalanina. Alves *et al.* (2013a) também observou interações $\pi - \pi$ após a adsorção L-fenilalanina usando carvão ativo obtido de sabugo de milho.

O carvão MPS500 obtido nesse estudo apresenta um mecanismo de adsorção que alcança o equilíbrio rapidamente (Gráfico 2.3 e 2.4), sendo que esse comportamento pode ser explicado pelo sinergismo de dois fatores: quantidade de mesoporos e diferentes grupamentos químicos na superfície do carvão que podem estabelecer ligações de hidrogênio dipolo – dipolo, ligações de hidrogênio de Yoshida, interações $n - \pi$ e interações apolares com a molécula de L – fenilalanina.

3.7 Comparação com a literatura

A capacidade máxima de adsorção do carvão produzido nesse estudo foi comparado com outros adsorventes da literature (Tabela 2.5) e foi maior quando comparado com material mesoporoso, membrana orgânicas-inorgânicas híbridas, resina mesoporosa e sílica mesoporosa, sugerindo que o uso desse resíduo da agroindústria mostrou se promissor para adsorção de L-fenilalanina.

Tabela 2.5: Comparação da capacidade máxima de adsorção (Q_m) da L -fenilalanina para vários adsorventes

Adsorvente	Q_m (mg g ⁻¹)	Referência
Materiais mesoporosos C _{SBA-15} , C _{SBA-16} and C _{KIT-6}	0,27 – 0,30	GOSCIANSKA; OLEJNIK; PIETRZAK (2013a)
Membranas orgânicas-inorgânicas híbridas	1,2	WU <i>et al.</i> (2009)
Resinas macroporosas NKA-9, HD-2, HP-20, NKA-2 e S-8	12,8 – 26,9	MEI; MIN; LÜ (2009)
Sílica mesoporosa SBA-3	37,33	GOSCIANSKA; OLEJNIK; PIETRZAK, (2013b)
Carvão ativo de farelo de girassol	39,64	This study
Hidróxidos duplos em camadas de CuZnAl - CO ₃ calcinado	46,4	JIAO <i>et al.</i> (2012)
Carvão ativo de grãos defeituosos de café	47,9 – 69,5	CLARK <i>et al.</i> (2012)
Carvão ativo de sabugo de milho	109,2	ALVES <i>et al.</i> (2013a)
Carvão ativo de sementes de tâmara	133,3 – 188,3	BELHAMDI <i>et al.</i> (2016)

4. Conclusão

Os ensaios de adsorção realizados indicaram que a menor granulometria provocou um aumento na capacidade de adsorção, entretanto o rendimento para obtenção da menor granulometria impulsionou nossa escolha pelo carvão MPS500 obtido sem a separação das partículas menores das maiores.

A dosagem de carvão de 10 g.L^{-1} foi escolhida pela eficiência de remoção e capacidade de adsorção satisfatória quando comparamos com as dosagens inferiores que apresentam eficiência de remoção baixa e com as dosagens superiores que apresentam uma capacidade de adsorção reduzida em 50%.

O pH =4 foi escolhido para ensaios de adsorção de cinética química e equilíbrio químico, pois somente nesse valor de pH foi observado interação atrativa de Coulomb entre adsorvato-adsorvente.

O aumento da concentração de fenilalanina provocou um aumento na capacidade de adsorção do carvão ativo produzido em função do aumento na força motriz (gradiente de concentração da fenilalanina).

O processo de adsorção ocorreu em uma superfície energeticamente heterogênea já que o modelo de isoterma de Freundlich foi caracterizado como o melhor ajuste e esse resultado corrobora com a diversidade de grupamentos químicos encontrados nos espectros de FTIR e na metodologia de Boehm. O modelo de pseudo – segunda ordem descreveu bem os dados experimentais indicando um tempo de contato de equilíbrio curto que foi confirmado pelos dados experimentais.

Os parâmetros termodinâmicos indicam um processo espontâneo ($\Delta G^0 < 0$), exotérmico ($\Delta H^0 < 0$), maior aleatoriedade do sistema ($\Delta S^0 > 0$) e adsorção física.

O mecanismo de adsorção pode ser explicado pelo sinergismo das propriedades texturais e das interações químicas como ligação de hidrogênio dipolo – dipolo, ligações de hidrogênio de Yoshida, interações $n - \pi$ e interações apolares.

O trabalho realizado contribuiu para a compreensão da adsorção de L-fenilalanina em superfícies funcionalizadas com grupos sulfônicos. Estudos futuros podem ser realizados utilizando esse trabalho como guia para outras modificações químicas nas superfícies de adsorventes com o objetivo de elucidar o mecanismo de adsorção desse aminoácido ou de outros adsorvatos com estruturas químicas semelhantes.

CAPÍTULO III: ADSORÇÃO DE TRIPTOFANO, TIROSINA E DE SOLUÇÕES MULTICOMPONENTES AQUOSAS UTILIZANDO CARVÃO ATIVO DE FARELO DE GIRASSOL FUNCIONALIZADO COM GRUPOS SULFÔNICOS

Resumo

O objetivo desse capítulo foi investigar a aplicabilidade do carvão ativo de farelo de girassol na adsorção do triptofano, da tirosina e nas soluções binárias contendo fenilalanina e tirosina. Os efeitos da concentração inicial dos aminoácidos triptofano ($100\text{-}500\text{ mg.L}^{-1}$) e tirosina ($20\text{-}100\text{ mg.L}^{-1}$) foram avaliados. As soluções binárias foram avaliados em dois sistemas, sendo um com fenilalanina como aminoácido primário com concentração variando de 100 a 500 mg.L^{-1} e tirosina como interferente com concentração de 50 mg.L^{-1} e o outro com solução de tirosina como aminoácido primário com concentração variando de 20 a 100 mg.L^{-1} e fenilalanina como interferente com concentração de 500 mg.L^{-1} . Os dados dos equilíbrios de adsorção do triptofano nas temperaturas 25 e $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ e da tirosina em todas as faixas de temperaturas estudadas sugeriu o melhor ajuste para o modelo de isoterma de Freundlich e para a adsorção do triptofano na temperatura de $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ o melhor ajuste ocorreu para o modelo de isoterma de Temkim. A cinética de adsorção que descreveu bem os dados experimentais para ambos os aminoácidos foi o modelo de pseudo-segunda ordem. Os parâmetros termodinâmicos indicam para ambos aminoácidos um processo espontâneo, exotérmico e sugerem uma adsorção física. Uma maior aleatoriedade do sistema para adsorção do triptofano quando comparado com a tirosina. Em sistemas binários o carvão ativo produzido foi mais seletivo para adsorção da fenilalanina e com menor adsorção da tirosina.

Palavras chaves: L – triptofano; L – tirosina; sistema binário; aminoácido; fenilcetonúria.

1. INTRODUÇÃO

Aminoácidos são moléculas que apresentam em sua constituição os grupos funcionais amino (-NH₂) e carboxílicos (-COOH) ligados ao mesmo átomo de carbono. Em soluções aquosas, podem se apresentar como íon dipolar (*zwitterion*) em função da protonação do grupo amino pelo grupo carboxílico (RIVERA; RIVERA, 2020). Apresentam uma ampla e diversificada utilização na síntese de compostos farmacêuticos e agroquímicos (BELHAMDI *et al.*, 2016).

A fenilalanina é um aminoácido essencial que seu excesso pode levar a um comprometimento no desenvolvimento cognitivo pós-natal caso não for diagnosticado (EL-METWALLY *et al.*, 2018) e ocorrer a ingestão dessa substância por indivíduos com fenilcetonúria (PKU), que é um distúrbio metabólico caracterizado por uma deficiência na enzima fenilalanina hidroxilase que catalisa a hidroxilação da fenilalanina em tirosina (BLAU; VAN SPRONSEN; LEVY, 2010).

O tratamento de indivíduos com PKU é uma dieta alimentar com restrição de fontes de proteínas, levando ao consumo de baixas concentrações de fenilalanina e que deve ser mantida por toda a vida, logo os indivíduos com PKU necessitam consumir substitutos proteicos como fonte complementar de aminoácidos (DALY *et al.*, 2021).

A produção de substitutos proteicos ocorre com a remoção da fenilalanina usando carvão ativo, entretanto aminoácidos aromáticos como a tirosina e triptofano também são removidos, surgindo a necessidade de suplementação desses aminoácidos ao hidrolisado proteico após esse processo (DALY *et al.*, 2021), logo um adsorvente seletivo para fenilalanina diminuiria parte da necessidade dessa suplementação da tirosina e do triptofano.

O presente trabalho teve como objetivo investigar a cinética de adsorção e equilíbrio de adsorção para os aminoácidos triptofano e tirosina em soluções aquosas e como o processo de adsorção da fenilalanina pelo adsorvente é controlado em uma mistura binária com a presença de tirosina.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Materiais

O farelo de girassol utilizado nesse trabalho foi doado pela Indústria Parecis SA. Ácido fosfórico (85% m/m) e ácido clorídrico foram comprados da VETEC (Brasil), ácido sulfanílico e nitrito de sódio foram comprados da Neon (Brasil).

2.2 Métodos

2.2.1 Preparação do carvão ativo

O farelo de girassol foi ativado quimicamente pela impregnação com ácido fosfórico (85 %) na proporção 1:1 (m/V), agitado por 3 minutos à temperatura ambiente (ALVES *et al.*, 2013a) e carbonizado em forno convencional mufla (EDG, modelo EDG3P-S) de acordo com a metodologia de (ZABANIOTOU *et al.*, 2018) com modificações. Utilizou-se 7 g de farelo de girassol em cadinhos de porcelana semi-fechados que foram aquecidos da temperatura ambiente até a 500 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, com tempo de permanência de 10 minutos e sem controle de atmosfera.

Os carvões obtidos foram lavados com água destilada suficiente para remoção de resíduos de matéria orgânica e mineral (NAMANE *et al.*, 2005) e foram secos em estufa convectiva (Nova Ética, modelo 420) à temperatura de 105 °C por 4 horas (CLARK *et al.*, 2012) e identificados como M500 (sem ativação química) e MP500 (ativação com ácido fosfórico).

A funcionalização com grupos sulfônicos foi realizada com junção das metodologias de Konwar *et al.* (2014), Malins *et al.* (2015) e Shengli *et al.* (2018) com adaptações: 5,2 g de ácido sulfanílico e 3 g de carvão MP500 foram adicionados em um erlenmeyer contendo 300 mL de solução aquosa de ácido clorídrico 1 mol.L⁻¹ com agitação constante e adição gota a gota de 33 mL de nitrito de sódio (1 mol.L⁻¹) durante tempo máximo de 5 minutos. A reação ocorreu por mais 15 minutos em incubadora com agitação orbital a 200 rpm e temperatura de 45 °C. O carvão foi filtrado a vácuo,

lavado com água até pH neutro e seco em estufa convectiva à temperatura de 105 °C por 4 horas (CLARK *et al.*, 2012) e identificado como MPS500.

2.2.2 Testes de adsorção

Os carvões foram testados quanto à sua capacidade de adsorção, de acordo com a metodologia descrita por Alves *et al.* (2013a e b) com modificações. Os carvões foram adicionados em frascos de erlenmeyer contendo soluções aquosas monocomponentes de triptofano (Trp) e tirosina (Tyr) e com soluções multicomponentes de Phe/Tyr de concentração conhecida em incubadora com agitação orbital (Quimis, modelo Q816M28) a 100 rpm e nos intervalos de tempo de 0,5; 1; 5; 10; 15; 20 e 25 min foram retiradas alíquotas para medida da absorbância em espectrofotômetro (Spectrumlab, modelo Gold S53), utilizando o comprimento de onda característico da fenilalanina (257 nm), triptofano (270nm) e tirosina (277nm).

Os ensaios foram conduzidos com uma dosagem de adsorvente de 10g. L⁻¹ nas temperaturas de 25, 35 e 35 °C para as soluções puras e a 25 °C para as misturas binárias.

Os valores de concentração inicial variaram de 100, 200, 300, 400 e 500 mg. L⁻¹ para Trp e 20, 30, 50, 75 e 100 mg.L⁻¹ para Tyr e para avaliação dos sistemas binários a concentração do aminoácido interferente foi fixada e variando a concentração do aminoácido primário da seguinte forma: a) Phe como aminoácido primário com concentração variando de 100 a 500 mg.L⁻¹ e Tyr como interferente com concentração de 50 mg.L⁻¹; b) Tyr como aminoácido primário com concentração variando de 20 a 100 mg.L⁻¹ e Phe como interferente com concentração de 500 mg.L⁻¹. Todas as soluções dos ensaios de adsorção foram usadas com pH = 4.

A concentração da alíquota foi calculada por meio das curvas de calibração. A quantidade adsorvida por grama de adsorvente (q_t) em função do tempo foi determinada pela equação 3.1, onde C_i e C_t são concentração inicial e no tempo t do adsorvato na solução (mg.L⁻¹), respectivamente; V é o volume da solução (L) e m a massa do adsorvente utilizada (g).

$$q_t = \frac{(C_i - C_t) \times V}{m} \quad (3.1)$$

2.2.3 Equilíbrio de adsorção

Os dados dos equilíbrios de adsorção do triptofano e tirosina nas temperaturas 25, 35 e 45 °C foram analisados e ajustados pelos modelos de isotermas de dois parâmetros de Langmuir e Freundlich (AHMAD *et al.*, 2019), Temkin (SAEED, 2021), Dubinin-Radushkevich (DEMIRAL; GÜNGÖR, 2016) e de três parâmetros de Langmuir-Freundlich (ABU-ALSOUD *et al.*, 2020) e suas expressões estão listadas na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Equações dos modelos de equilíbrio avaliados na modelagem dos dados experimentais de adsorção

Modelo	Equação	Referência
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ (3.2)	AHMAD <i>et al.</i> , 2019
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$ (3.3)	AHMAD <i>et al.</i> , 2019
Temkin	$q_e = (RT/b) \ln(K_T C_e)$ (3.4)	SAEED, 2021
Langmuir-Freundlich	$q_e = \frac{K_{LF} q_m C_e^n}{1 + K_{LF} C_e^n}$ (3.5)	ABU-ALSOUD <i>et al.</i> , 2020
Dubinin-Radushkevich (D-R)	$q_e = q_m \exp(-B e^2)$ (3.6)	DEMIRAL; GÜNGÖR, 2016
	$e = RT \ln(1 + 1/C_e)$ (3.7)	
	$E = 1/\sqrt{2B}$ (3.8)	

O modelo de isoterma foi selecionado pela qualidade dos ajustes em termos do maior coeficiente de determinação R^2 (KUMAR e SIVANESAN, 2006), do menor coeficiente qui-quadrado χ^2 (HO, 2004) e pelo NRMS (Normalized Root Mean Square), conforme equação 3.9:

$$NRMS(\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum [(q_{texp} - q_{tcalc})/q_{texp}]^2}{N}} \quad (3.9)$$

Onde o q_t , calculado e experimental, é a capacidade de adsorção em função do tempo, e o N é o número de pontos experimentais. O gráfico R^2 versus NRMS (%) foi plotado para facilitar a avaliação do modelo de isoterma que forneceu o melhor ajuste aos dados experimentais. Os valores de R^2 superior a 0,95 e com valor de NRMS (%) abaixo de 5 são indicativos de bons ajustes.

2.2.4 Cinética de adsorção

A taxa de remoção do triptofano e da tirosina foi investigada para auxiliar o entendimento do mecanismo de adsorção e os ajustes dos modelos cinéticos de pseudo - primeira ordem, pseudo - segunda ordem e difusão intra - partícula usados neste estudo são dados por (GOLMOHAMMADI *et al.*, 2019):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (3.10)$$

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.11)$$

$$q_t = K_p t^{1/2} + C \quad (3.12)$$

Onde q_e (mg g^{-1}) e q_t (mg g^{-1}) são as quantidades adsorvidas de triptofano e tirosina no equilíbrio e no tempo t (min), K_1 (min^{-1}) é a constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo - primeira ordem, K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo - segunda ordem, K_p ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) é o coeficiente de difusão intrapartícula e C (mg g^{-1}) é a constante que representa a espessura da camada limite.

O modelo cinético foi selecionado pela sua capacidade de prever os dados experimentais em termos do maior coeficiente de determinação R^2 (KUMAR E SIVANESAN, 2006) e do menor coeficiente qui-quadrado χ^2 (HO, 2004).

2.2.5 Caracterização termodinâmica da adsorção

O mecanismo de adsorção pode ocorrer por processo físico ou químico e a avaliação dos parâmetros termodinâmicos podem sugerir a presença ou a predominância de um deles.

Os aspectos termodinâmicos da adsorção determinados nesse trabalho podem ser calculados pelas equações 3.13 (BOUGUETTOUCHA *et al.*, 2016), 3.14, 3.15 e 3.16 (TRAN *et al.*, 2017):

$$K_C = \frac{q_e}{C_e} \quad (3.13)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(\rho K_C) \quad (3.14)$$

$$\ln(\rho K_C) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (3.15)$$

$$E_a = \frac{R \ln \frac{K_C(313K)}{K_C(298K)}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (3.16)$$

Onde K_C é a constante de equilíbrio; q_e e C_e são, respectivamente, a concentração de equilíbrio na fase sólida (mg/L) e a concentração de equilíbrio em solução (mg/L) do triptofano e tirosina; ΔG° é a variação de energia de Gibbs (KJ. mol⁻¹), R é a constante universal dos gases (8,314 J. mol⁻¹. k⁻¹), T é a temperatura absoluta em K e ρ é a densidade da água (g. L⁻¹), enquanto K_C e ΔG° são determinados diretamente por suas equações, ΔH° (variação de entalpia) e ΔS° (variação de entropia) foram calculados a partir da inclinação e interceptação do gráfico $\ln \rho K_C \times 1/T$. A energia de ativação (E_a ; KJ.mol⁻¹) foi obtida diretamente pela equação 3.16.

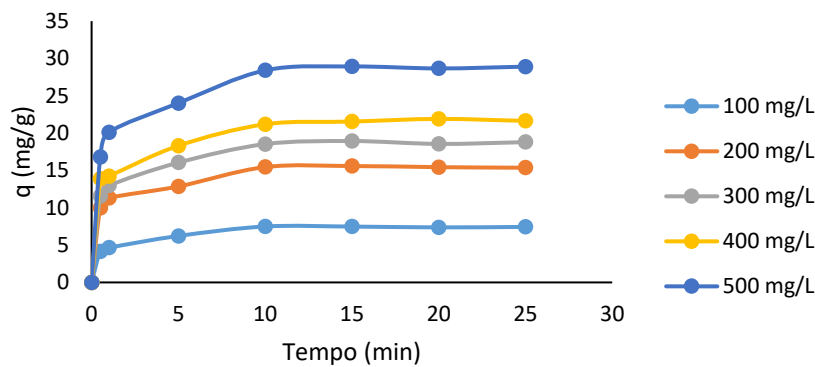
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Efeito da concentração inicial de tirosina e triptofano e tempo de contato

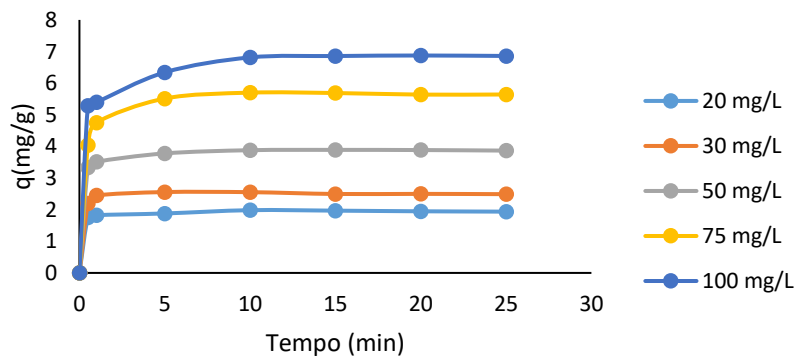
O aumento da concentração inicial de L – triptofano de 100 mg.L^{-1} para 500 mg.L^{-1} e da L – tirosina de 20 mg.L^{-1} para 100 mg.L^{-1} resultou em uma capacidade de adsorção aproximadamente três vezes maior (Gráfico 3.1 A e B) e esse aumento ocorreu em função do aumento na força motriz (gradiente de concentração) de ambos os aminoácidos.

Gráfico 3.1: A) Efeitos da variação da concentração inicial de L – triptofano e B) Efeitos da variação da concentração inicial de L – tirosina ambos a 25°C , dosagem do adsorvente 10 g.L^{-1} e $\text{pH} = 4,0$)

A



B



O comportamento cinético desse adsorvente apresentou duas etapas distintas de adsorção tanto para a adsorção do L – triptofano quanto para a adsorção de L- tirosina.

Para o L - triptofano uma etapa inicial de rápida adsorção, onde o contato de 30 segundos, resultou em uma remoção de 50,8mg de L – triptofano por g de adsorvente para a concentração inicial da solução de 100 mg.L⁻¹ e 154,3 mg para a concentração inicial da solução de 500 mg.L⁻¹. A segunda etapa de lenta adsorção, onde até tempo de contato de 10 minutos, resultou em uma remoção de 27,5mg de L –triptofano por g de adsorvente para a concentração inicial de solução de 100 mg.L⁻¹ e 106,4 mg para a concentração inicial da solução de 500 mg.L⁻¹. Em temperaturas mais elevadas foi observado o mesmo comportamento qualitativo do processo de adsorção.

Para a L - tirosina uma etapa inicial de rápida adsorção, onde o contato de 30 segundos, resultou em uma remoção de 17,6 mg de L – tirosina por g de adsorvente para a concentração inicial da solução de 20 mg.L⁻¹ e 52,9 mg para a concentração inicial da solução de 100 mg.L⁻¹. A segunda etapa de lenta adsorção, onde até tempo de contato de 10 minutos, resultou em uma remoção de 2,2mg de L –tirosina por g de adsorvente para a concentração inicial de solução de 20 mg.L⁻¹ e 15,2 mg para a concentração inicial da solução de 100 mg.L⁻¹. Em temperaturas mais elevadas foi observado o mesmo comportamento qualitativo do processo de adsorção.

O tempo de contato de 10 minutos foi o suficiente para garantir o alcance das condições de equilíbrio para todas as concentrações iniciais de L – triptofano e L – tirosina avaliadas (Gráfico 3.1 A e B).

A rápida adsorção da L – tirosina e do L - triptofano pelo carvão ativo produzido nesse trabalho é uma vantagem quando comparamos com os adsorventes obtidos de sabugo de milho (ALVES, 2012), onde o tempo para alcance do equilíbrio foi de 180 minutos,

Alves *et al.* (2013a) observou que seu tempo de equilíbrio para adsorção de L -fenilalanina com o adsorvente obtido de sabugo de milho foi menor quando comparado com a adsorção de L-fenilalanina com o adsorvente obtido de grãos defeituosos de café (CLARCK *et al.*, 2012) e essa diferença poderia ser explicada pela textura mesoporosa do seu adsorvente ser maior que a do adsorvente produzido por Clark *et al.* (2012).

Os dados obtidos nesse trabalho corroboram com a explicação citada anteriormente, já que o adsorvente produzido nesse trabalho apresentou uma estrutura mesoporosa duas vezes maior que o adsorvente obtido a partir de sabugo de milho (ALVES *et al.*, 2013a) e seis vezes maior que o adsorvente obtido por grãos defeituosos de café (CLARK *et al.*, 2012), além do adsorvente produzido nesse trabalho apresentar uma estrutura microporosa menor quando comparamos com os mesmos adsorventes citados anteriormente.

3.2 Equilíbrio de Adsorção

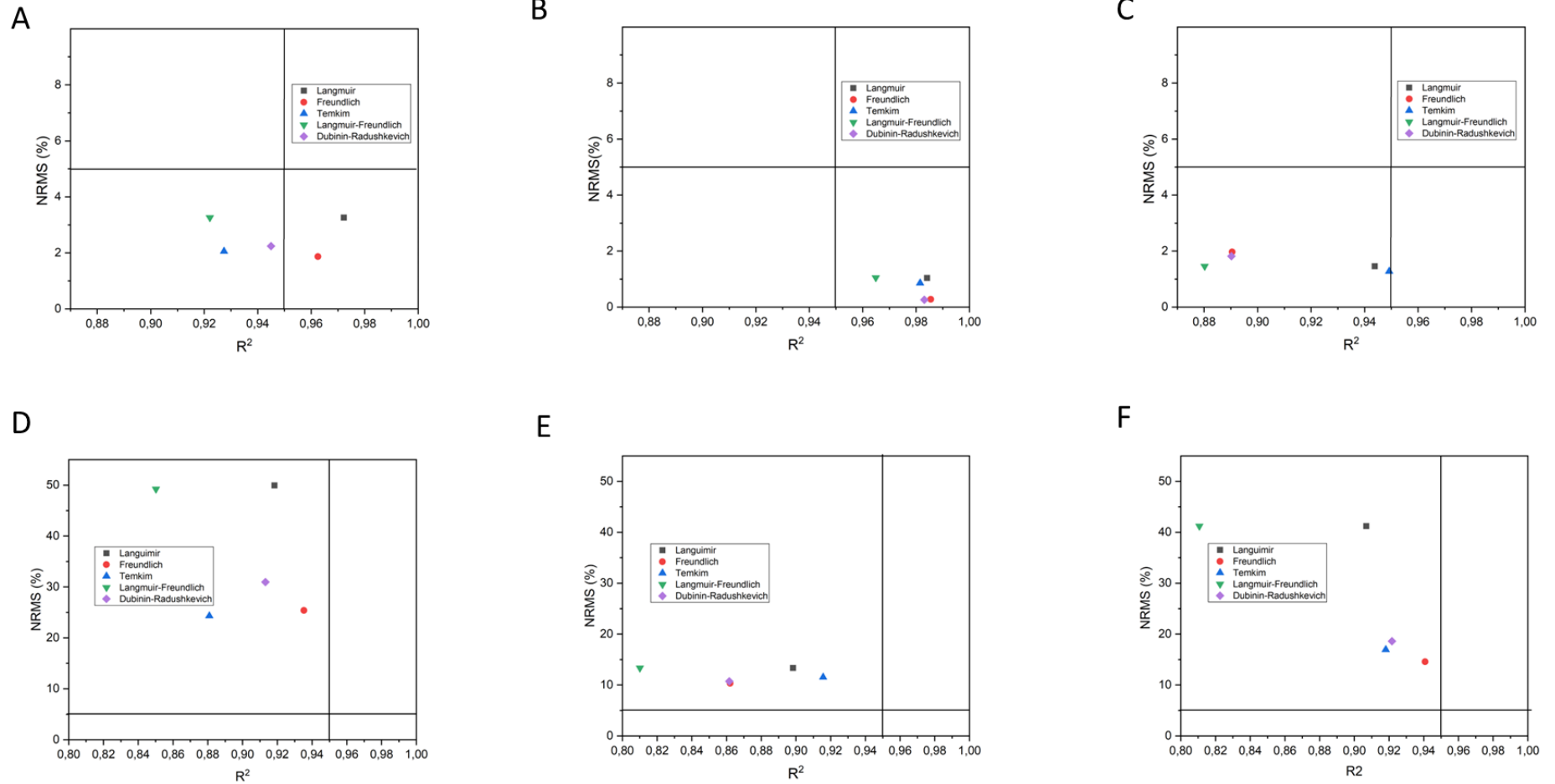
O modelo de isoterma foi selecionado pela qualidade dos ajustes em termos do maior coeficiente de determinação R^2 (Kumar e Sivanesan, 2006), do menor coeficiente qui-quadrado χ^2 (HO, 2004) e pelo NRMS (Normalized Root Mean Square).

A adsorção do triptofano nas temperaturas de 25 e 35 °C e da tirosina em todas as faixas de temperaturas estudadas sugeriu o melhor ajuste para o modelo de isoterma de Freundlich (Tabela 3.2 e Gráfico 3.2), logo podemos inferir que o processo de adsorção ocorreu em uma superfície energeticamente heterogênea. Esse resultado está de acordo com a diversidade de grupos funcionais encontrados na superfície do carvão a partir dos dados obtidos pelos espectros de IV (Gráfico 2.4) e da quantificação dos grupos funcionais pelo método de Boehm.

Tabela 3.2: Modelos de isotermas de adsorção e parâmetros de ajuste para adsorção de Triptofano e Tirosina

Modelo de Equilíbrio monocomponente	Trp			Tyr		
	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C
Langmuir						
k_L (L.mg ⁻¹)	0,0034	0,009	0,012	0,0654	0,2413	0,1103
q_m (mg.g ⁻¹)	57,40	36,43	35,46	10,07	7,11	7,20
R^2	0,9722	0,9841	0,9438	0,9184	0,8983	0,9069
χ^2	3,52	1,86	7,49	0,65	0,83	0,57
NRMS (%)	3,26	1,04	1,46	49,93	13,34	41,21
Freundlich						
K_F [mg.g ⁻¹ (mg.L ⁻¹) ^{-1/n}]	0,769	1,553	1,885	1,433	1,960	1,634
n	1,558	1,941	2,028	2,221	2,775	2,832
R^2	0,9625	0,9855	0,8905	0,9353	0,8621	0,9408
χ^2	2,82	1,02	9,14	0,37	0,81	0,24
NRMS (%)	1,87	0,28	1,97	25,40	10,35	14,56
Temkin						
K_T (L.mg ⁻¹)	0,0952	0,1039	0,1070	4,4022	2,9790	5,5715
RT/b	7,48	7,70	8,25	1,20	1,43	1,01
b	0,3315	0,3327	0,3208	2,0647	1,7975	2,6151
R^2	0,9274	0,9815	0,9492	0,8809	0,9157	0,9181
χ^2	8,41	2,16	6,76	0,94	0,69	0,51
NRMS (%)	2,06	0,86	1,28	24,31	11,54	16,96
Langmuir-Freundlich						
K_{LF} (L.mg ⁻¹)	1,84x10 ⁻⁶	6,55x10 ⁻⁶	5,32x10 ⁻⁶	8,03x10 ⁻⁵	7,44x10 ⁻⁴	1,52x10 ⁻⁴
q_m (mg.g ⁻¹)	57,44	36,44	35,48	10,08	7,12	7,20
n	5,38x10 ⁻⁴	7,01x10 ⁻⁴	4,34x10 ⁻⁴	0,0012	0,0031	0,0014
R^2	0,9221	0,9649	0,8802	0,8502	0,8101	0,8107
χ^2	8,80	3,72	14,99	1,29	1,67	1,15
NRMS (%)	3,26	1,05	1,46	49,93	13,34	41,21
Dubinín-Radushkevich						
E (KJ/mol)	8,54	9,90	10,52	11,56	13,48	13,98
q_m (mg.g ⁻¹)	173,43	118,67	116,75	37,38	25,97	29,78
R^2	0,9450	0,9831	0,8902	0,9132	0,8616	0,9217
χ^2	9,93x10 ⁻¹¹	2,68x10 ⁻¹¹	2,20x10 ⁻¹⁰	1,52x10 ⁻¹¹	2,47x10 ⁻¹¹	9,66x10 ⁻¹²
NRMS (%)	2,24	0,26	1,82	30,95	10,72	18,62

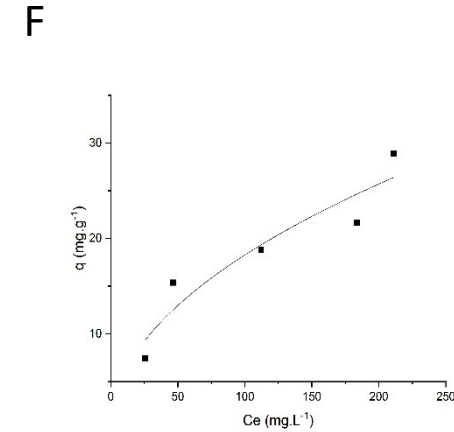
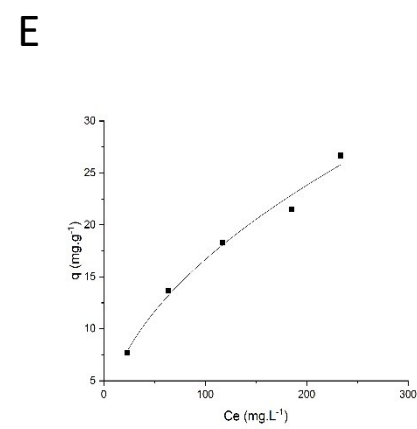
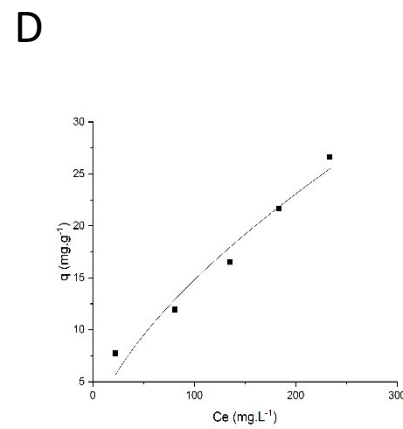
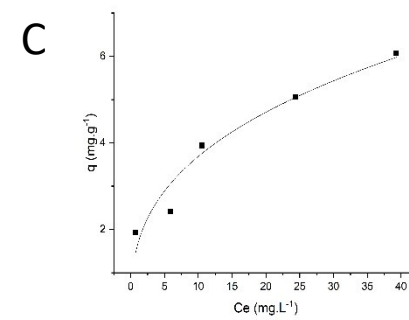
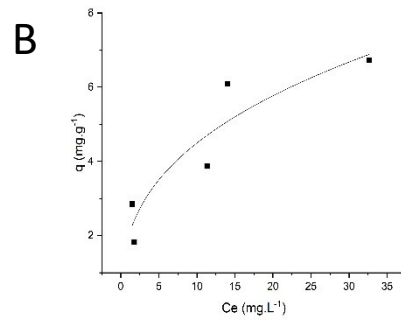
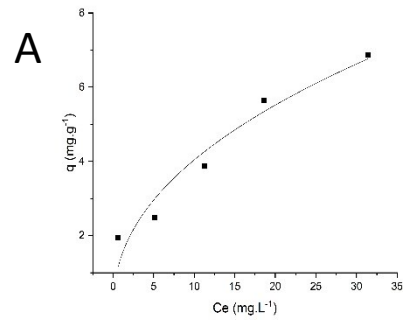
Gráfico 3.2: Relação entre R^2 e NRMS (%) dos dados experimentais da adsorção de triptofano nas temperaturas de 25°C (A), 35°C (B), 45°C (C) e da adsorção de tirosina nas temperaturas de 25°C (D), 35°C (E) e 45°C (F)



Os parâmetros K_{LF} (constante de afinidade de adsorção) e n (índice de heterogeneidade) obtidos do modelo de isoterma Langmuir-Freundlich quando apresentam valores baixos indicam uma melhor aproximação ao modelo de Freundlich, logo podemos observar na tabela 3.2, que esses dados contribuem para confirmar o melhor ajuste para o modelo de isoterma de Freundlich para o triptofano nas temperaturas 25 e 35°C e para a tirosina em todas as temperaturas estudadas.

As formas das curvas de isotermas do gráfico da capacidade de adsorção no equilíbrio (Gráfico 3.3) indicam um processo de adsorção favorável, o que também pode ser confirmado com os valores do parâmetro n (característico do modelo de Freundlich) que quando estão entre 1 e 10 (tabela 3.2) reforçam a indicação gráfica favorável do processo em todas as temperaturas.

Gráfico 3.3: Isotermas de adsorção (linhas sólidas representam o ajuste do modelo de Freundlich) para a tirosina nas temperaturas de 25 °C (A), 35°C (B), 45°C (C) e para o triptofano nas temperaturas de 25°C (D), 35°C (E) e 45°C (F).



A adsorção de triptofano e tirosina foi caracterizado como um processo exotérmico já que com o aumento da temperatura a quantidade adsorvida diminui (Tabela 3.2) e resultado semelhante do caráter exotérmico do processo de adsorção desses dois aminoácidos também foram encontrados em carvão ativo produzido a partir de sabugo de milho (ALVES *et al.*, 2013a e b).

Esse comportamento pode ser explicado pelo aumento das forças das interações hidrofóbicas entre as moléculas do adsorvato em temperaturas elevadas (CLARK *et al.*, 2012; EL SHAFEI; MOUSSA, 2001), dessa forma, um número menor de moléculas deixarão a solução para serem adsorvidas pela superfície do adsorvente.

É interessante observar uma mudança no processo adsorvativo do triptofano na temperatura de 45°C já que o modelo de isoterma de Temkin foi melhor ajustado, sugerindo que nessa temperatura a distribuição de sítios de energia de ligação são uniformes, enquanto que nas temperaturas de 25 e 35°C o melhor ajuste de modelo ocorreu para a isoterma de Freundlich indicando que os sítios de adsorção possuem diferentes energias adsorvativas, como citado anteriormente as temperaturas elevadas favorecem interações hidrofóbicas entre as moléculas do adsorvato (CLARK *et al.*, 2012; EL SHAFEI; MOUSSA, 2001), logo esse comportamento pode ter contribuído para uniformização dos sítios de energia de ligação.

3.3 Cinética de Adsorção

A seleção do modelo cinético foi realizada pela sua capacidade de prever os dados experimentais em termos do maior coeficiente de determinação R^2 (KUMAR e SIVANESAN, 2006) e do menor coeficiente qui-quadrado χ^2 (HO, 2004) e os resultados nas tabelas 3.3, 3.4 e 3.5 sugeriu para o L – triptofano e para a L – tirosina que o modelo de pseudo - segunda ordem descreveu bem os dados experimentais, pois apresentou os maiores valores de R^2 e os menores valores de χ^2 .

Tabela 3.3: Parâmetros cinéticos da adsorção de Triptofano e Tirosina na temperatura de 25 °C

	Concentração inicial de Triptofano (mgL ⁻¹) na T = 25 °C				
	100	200	300	400	500
q _e (experimental)	7,75	11,93	16,50	21,68	26,62
Pseudo-primeira ordem					
k ₁ (min ⁻¹)	1,859	1,714	1,549	1,800	1,521
q _e (estimado) (mgg ⁻¹)	7,58	11,43	15,87	20,62	25,55
r ²	0,9811	0,9387	0,9550	0,9746	0,9630
c ²	0,1585	1,2144	1,7191	2,2791	3,6918
Pseudo-segunda ordem					
k ₂ (gmg ⁻¹ min ⁻¹)	0,560	0,201	0,137	0,103	0,084
q _e (estimado) (mgg ⁻¹)	7,82	12,16	16,86	22,04	27,14
r ²	0,9997	0,9985	0,9991	0,9987	0,9989
c ²	0,0005	0,0011	0,0003	0,0003	0,0002
Difusão Intrapartícula					
k _P (mgg ⁻¹ min ^{-1/2})	6,04	8,52	11,39	16,21	18,74
C	0,18	0,40	0,49	0,48	0,49
r ²	0,9686	0,9284	0,9387	0,9697	0,9764
	Concentração inicial de Tirosina (mgL ⁻¹) na T = 25 °C				
	20	30	50	75	100
q _e (experimental)	1,94	2,49	3,87	5,64	6,86
Pseudo-primeira ordem					
k ₁ (min ⁻¹)	4,657	4,115	3,825	2,326	2,617
q _e (estimado) (mgg ⁻¹)	1,93	2,52	3,83	5,61	6,67
r ²	0,9953	0,9990	0,9943	0,9942	0,9729
c ²	0,0025	0,0008	0,0119	0,0260	0,1730
Pseudo-segunda ordem					
k ₂ (gmg ⁻¹ min ⁻¹)	21,484	3,2x10 ¹⁸	3,993	1,694	0,733
q _e (estimado) (mgg ⁻¹)	1,95	2,50	3,89	5,68	6,92
r ²	0,9998	0,9999	1,0000	0,9999	0,9998
c ²	0,0050	0,0019	0,0003	0,0004	0,0004
Difusão Intrapartícula					
k _P (mgg ⁻¹ min ^{-1/2})	1,95	2,57	3,73	4,93	5,77
C	0,09	0,09	0,16	0,13	0,27
r ²	0,9357	0,9618	0,9424	0,9775	0,9281

Tabela 3.4: Parâmetros cinéticos da adsorção de Triptofano e Tirosina na temperatura de 35 °C

	Concentração inicial de Triptofano (mgL ⁻¹) na T = 35 °C				
	100	200	300	400	500
q _e (experimental)	7,67	13,65	18,28	21,48	26,67
Pseudo-primeira ordem					
k ₁ (min ⁻¹)	2,586	2,677	1,209	1,863	1,308
q _e (estimado) (mgg ⁻¹)	7,64	13,15	17,36	20,73	26,10
r ²	0,9968	0,9754	0,9459	0,9702	0,9910
c ²	0,0267	0,6106	2,6256	1,8750	0,9620
Pseudo-segunda ordem					
k ₂ (gmg ⁻¹ min ⁻¹)	1,276	0,302	0,090	0,158	0,108
q _e (estimado) (mgg ⁻¹)	7,74	13,76	18,71	21,63	27,03
r ²	0,9998	0,9997	0,9982	0,9996	0,9994
c ²	0,0003	0,0002	0,0005	8,8x10 ⁻⁵	8,2x10 ⁻⁵
Difusão Intrapartícula					
k _P (mgg ⁻¹ min ^{-1/2})	7,09	11,61	11,20	16,22	18,49
C	0,36	0,50	0,40	0,64	0,03
r ²	0,9867	0,9394	0,9578	0,9482	0,9999
	Concentração inicial de Tirosina (mgL ⁻¹) na T = 35 °C				
	20	30	50	75	100
q _e (experimental)	1,82	2,85	3,87	6,09	6,73
Pseudo-primeira ordem					
k ₁ (min ⁻¹)	6,229	4,030	3,821	4,262	2,900
q _e (estimado) (mgg ⁻¹)	1,81	2,80	3,75	6,11	6,56
r ²	0,9989	0,9983	0,9880	0,9997	0,9819
c ²	0,0005	0,0019	0,0241	0,0017	0,1116
Pseudo-segunda ordem					
k ₂ (gmg ⁻¹ min ⁻¹)	8,6x10 ¹⁷	4,061	1,865	9,375	0,736
q _e (estimado) (mgg ⁻¹)	1,81	2,84	3,87	6,12	6,81
r ²	0,9999	0,9999	0,9998	0,9999	0,9994
c ²	0,0033	0,0011	0,0012	0,0001	0,0013
Difusão Intrapartícula					
k _P (mgg ⁻¹ min ^{-1/2})	1,90	2,83	3,62	6,30	6,14
C	0,09	0,10	0,16	0,21	0,19
r ²	0,9290	0,9582	0,9340	0,9617	0,9684

Tabela 3.5: Parâmetros cinéticos da adsorção de Triptofano e Tirosina na temperatura de 45 °C

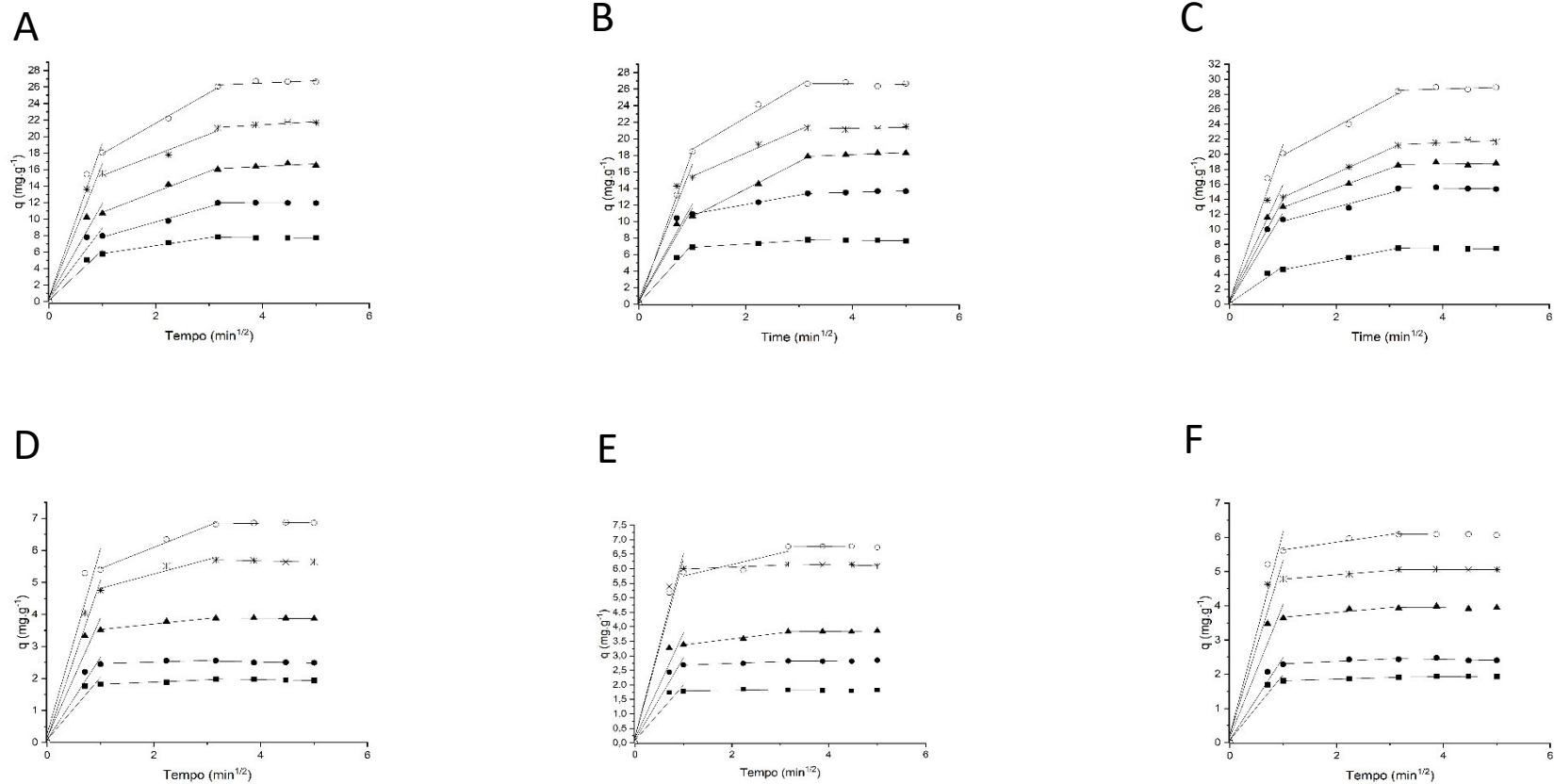
	Concentração inicial de Triptofano (mgL ⁻¹) na T = 45 °C				
	100	200	300	400	500
q _e (experimental)	7,43	15,36	18,79	21,63	28,90
Pseudo-primeira ordem					
k ₁ (min ⁻¹)	1,326	1,868	1,645	1,648	1,577
q _e (estimado) (mgg ⁻¹)	7,17	14,85	18,07	20,76	27,68
r ²	0,9580	0,9593	0,9645	0,9482	0,9654
c ²	0,3382	1,3366	1,7387	3,3702	4,0340
Pseudo-segunda ordem					
k ₂ (gmg ⁻¹ min ⁻¹)	0,306	0,187	0,143	0,107	0,081
q _e (estimado) (mgg ⁻¹)	7,57	15,66	19,04	22,09	29,35
r ²	0,9987	0,9987	0,9991	0,9989	0,9989
c ²	0,0024	0,0006	0,0003	0,0002	0,0001
Difusão Intrapartícula					
k _P (mgg ⁻¹ min ^{-1/2})	4,87	11,83	13,59	15,23	20,78
C	0,16	0,37	0,44	0,70	0,48
r ²	0,9636	0,9670	0,9643	0,9304	0,9819
	Concentração inicial de Tirosina (mgL ⁻¹) na T = 45 °C				
	20	30	50	75	100
q _e (experimental)	1,93	2,41	3,94	5,06	6,07
Pseudo-primeira ordem					
k ₁ (min ⁻¹)	4,189	3,755	4,198	5,031	3,822
q _e (estimado) (mgg ⁻¹)	1,91	2,42	3,91	5,00	6,02
r ²	0,9970	0,9979	0,9959	0,9974	0,9966
c ²	0,0016	0,0017	0,0090	0,0091	0,0173
Pseudo-segunda ordem					
k ₂ (gmg ⁻¹ min ⁻¹)	6,439	1,2x10 ¹⁶	6,53	3,948	3,018
q _e (estimado) (mgg ⁻¹)	1,94	2,42	3,95	5,07	6,10
r ²	0,9999	0,9997	0,9999	1,0000	1,0000
c ²	0,0020	0,0053	0,0006	0,0001	6,9x10 ⁻⁵
Difusão Intrapartícula					
k _P (mgg ⁻¹ min ^{-1/2})	1,92	2,41	3,88	5,11	5,94
C	0,11	0,08	0,17	0,23	0,23
r ²	0,8955	0,9594	0,9392	0,9337	0,9502

A capacidade de adsorção experimental e calculada para todas as temperaturas e concentrações estudadas de triptofano e tirosina apresentaram boa concordância com o modelo cinético de pseudo segunda ordem, sugerindo um tempo de contato de equilíbrio curto que foi confirmado pelos dados experimentais.

A remoção de tirosina e de triptofano utilizando carvão ativo obtido por sabugo de milho (Alves, 2012; ALVES *et al.*, 2013a e b) e a remoção de triptofano utilizando carvão ativo obtido por sementes de tâmaras (BELHAMDI *et al.*, 2019) também apresentaram o modelo de pseudo – segunda ordem como o mais adequado para descrever o processo de adsorção.

O modelo de difusão intra-partícula explica o mecanismo de difusão e as etapas da cinética de adsorção. De acordo com os dados das tabelas 3.3, 3.4 e 3.5 e os gráficos da gráfico 3.4 é possível inferir que a difusão intra-partícula não é o único mecanismo de adsorção do triptofano e da tirosina presente no processo já que o coeficiente linear das curvas ajustadas nas primeiras etapas não é nulo, ou seja, a curva não passa pela origem (NASCIMENTO *et al.*, 2014; TAN *et al.*, 2016; BASU *et al.*, 2017), logo podemos inferir uma multilinearidade na etapa controle da adsorção e resultado semelhante foi observado na adsorção do triptofano utilizando carvão ativo obtido por sementes de tâmaras (BELHAMDI *et al.*, 2019).

Gráfico 3.4: Ajuste do modelo de difusão intra - partícula para adsorção de triptofano (A) 25 °C, (B) 35 °C, (C) 45 °C (dosagem do adsorvente 10 g.L⁻¹; pH = 4,0; concentração inicial de triptofano: ■ 100 mg L⁻¹; ● 200 mg L⁻¹; ▲ 300 mg L⁻¹; * 400 mg L⁻¹; ○ 500 mg L⁻¹) e para a adsorção de tirosina (D) 25 °C, (E) 35 °C, (F) 45 °C (dosagem do adsorvente 10 g.L⁻¹; pH = 4,0; concentração inicial de triptofano: ■ 20 mg L⁻¹; ● 30 mg L⁻¹; ▲ 50 mg L⁻¹; * 75 mg L⁻¹; ○ 100 mg L⁻¹)



A três linhas ajustadas distintas para todas as concentrações e temperaturas estudadas (Gráfico 3.4) são referentes, respectivamente, à difusão na camada limite; difusão intrapartícula em microporos, mesoporos, macroporos e a linha horizontal representando o equilíbrio do sistema.

O efeito da camada limite é mais pronunciado na adsorção da tirosina e do triptofano em concentrações mais elevadas para todas as temperaturas estudadas e o aumento da força motriz para transferência de massa entre solução e o adsorvente pode explicar esse comportamento (ALVES; FRANCA; OLIVEIRA, 2013a e CLARK *et al.*, 2012).

Os resultados indicados acima sugerem que a difusão pelo filme e a difusão em micro e mesoporos são os mecanismos de controle.

3.4 Aspectos Termodinâmicos da Adsorção

Os aspectos termodinâmicos da adsorção foram avaliados para elucidar a presença ou predominância de um processo físico ou químico no mecanismo de adsorção.

O processo de adsorção favorável e espontâneo em todas as temperaturas estudadas para o triptofano e tirosina foi confirmado pelo valor de $\Delta G^{\circ} < 0$ (Tabela 3.3), corroborando com os valores do parâmetro n (característico do modelo de Freundlich) entre 1 e 10 (Tabela 3.2) e a indicação gráfica favorável desse processo em todas as temperaturas (Gráfico 3.3). A diminuição do valor de ΔG° com o aumento da temperatura indica que o processo de adsorção é menos favorável em altas temperaturas, corroborando com os dados encontrados da diminuição da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura (tabela 3.2).

Tabela 3.3: Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Triptofano e Tirosina

Adsorvato	T(K)	Van't Hoff equation	K_F^* e K_c^*	ΔG° (KJ.mol ⁻¹)	ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS° (KJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	Ea (KJ.mol ⁻¹)
Triptofano	298	$y = -4277x + 27,975$ $R^2 = 0,9138$	0,77	-33,60	-35,56	0,23	35,36
	308		1,55	-36,52			
	318		1,88	-38,22			
Tirosina	298	$y = 1630,9x + 2,2578$ $R^2 = 0,8608$	2,18	-19,06	-13,56	0,02	-13,66
	308		2,06	-19,55			
	318		1,54	-19,42			

* K_F para triptofano e K_c para tirosina

A magnitude do ΔH° abaixo de 40 KJ. mol⁻¹ (Tabela 3.3) sugere um processo de adsorção físico (BELHAMDI *et al.*, 2019), além do processo ser caracterizado como exotérmico já que apresentou um valor negativo e que foi confirmado com a diminuição da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura (Tabela 3.2).

A organização das moléculas de triptofano e tirosina na interface sólido/solução apresenta uma característica mais aleatória já que o valor de $\Delta S^\circ > 0$ (Tabela 3.3), entretanto para adsorção do triptofano essa aleatoriedade da organização das moléculas na interface sólido/solução é mais pronunciada.

A Ea da adsorção do triptofano e tirosina apresentaram valores inferiores a a 42KJ. mol⁻¹ (Tabela 3.3), logo o processo de adsorção pode ser caracterizado como físico (AL-GHOUTI *et al.*, 2005) e corroborando com os dados obtidos de ΔH° .

A adsorção de L – triptofano em carvão ativo produzido de sementes de tâmaras (BELHAMDI *et al.*, 2019) e em carvão ativo produzido a partir de sabugo de milho (ALVES, 2012) apresentaram similaridade nos aspectos termodinâmicos encontrados, tais como espontaneidade, característica exotérmica e aleatoriedade no processo de adsorção.

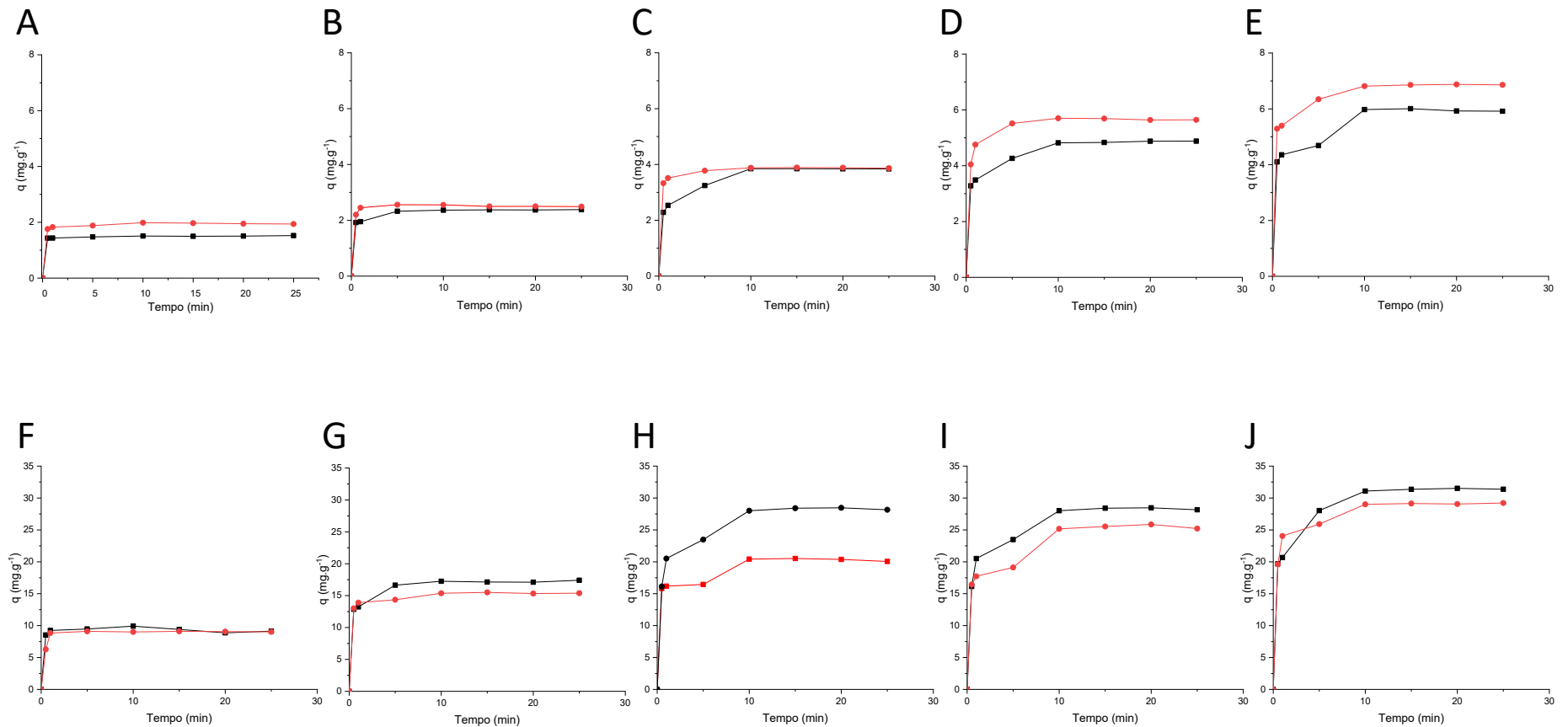
Analisando os resultados pode-se sugerir que o mecanismo de adsorção do triptofano e da tirosina pode ser um processo físico.

3.5 Adsorção em soluções multicomponentes

O estudo do equilíbrio de adsorção foi realizado para o sistema binário fenilalanina – tirosina e a dinâmica de adsorção foi avaliada pela razão q_e'/q_e , sendo q_e' a capacidade de adsorção do componente primário em um sistema binário e q_e a capacidade de adsorção do componente primário em sistema unitário ou monocomponente ambas obtidas experimentalmente. Os comportamentos possíveis são: sinergismo ($q_e'/q_e > 1$, onde o efeito da mistura é maior que dos adsorvatos individuais), antagonismo ($q_e'/q_e < 1$, indicando que o efeito da mistura é menor do que de cada um dos adsorvatos individuais) e não há interação ($q_e'/q_e = 1$, inferindo que a mistura não tem nenhum efeito sobre a adsorção de cada componente na mistura (MAHAMADI & NHARINGO, 2010).

No sistema binário tirosina como aminoácido primário e fenilalanina como interferente houve antagonismo, ou seja, o processo de adsorção da tirosina na presença do interferente fenilalanina foi comprometido e ocorreu a diminuição da adsorção de tirosina (Gráfico 3.5 A → E).

Gráfico 3.5: Dinâmica da capacidade adsorção no sistema binário fenilalanina – tirosina: A – E (● - solução monocomponente de Tyr 50 mg.L⁻¹ e ● solução multicomponente Tyr (50 mg.L⁻¹⁻¹; (B) 200 mg.L⁻¹; (C) 300 mg.L⁻¹; (D) 400 mg.L⁻¹; (E) 500 mg.L⁻¹) e F- J (● - solução monocomponente Phe 500 mg.L⁻¹ e ● solução multicomponente Phe (500 mg.L⁻¹) – Tyr (F) 20 mg.L⁻¹; (G) 30 mg.L⁻¹; (H) 50 mg.L⁻¹; (I) 75 mg.L⁻¹; (J) 100 mg.L⁻¹).



No sistema binário fenilalanina como aminoácido primário e tirosina como interferente houve sinergismo, ou seja, o processo de adsorção da fenilalanina na presença do interferente tirosina ocorreu com aumento da adsorção da fenilalanina (figura 3.5 F → J). Esse dado revela uma importante vantagem no carvão utilizado, já que esse foi mais seletivo para adsorção da fenilalanina e com menor adsorção da tirosina em um sistema competitivo

A adsorção em solução binária contendo L – fenilalanina e L – tirosina usando carvão ativo obtido de sabugo de milho também resultou em sinergismo para adsorção da L -fenilalanina e antangonismo para a adsorção de L – tirosina (ALVES *et al.*, 2013b).

4. CONCLUSÃO

A adsorção de L -triptofano, L – tirosina e de soluções binárias contendo L – fenilalanina e L – tirosina usando farelo girassol como material precursor para produção de carvão ativo foi investigada nesse trabalho.

O processo de adsorção do L - triptofano nas temperaturas 25 e 35 °C e da L - tirosina em todas as faixas de temperaturas ocorreu em uma superfície energeticamente heterogênea já que o modelo de isoterma de Freundlich foi caracterizado como o melhor ajuste e esse resultado corrobora com a diversidade de grupamentos químicos encontrados nos espectros de FTIR e na metodologia de Boehm. A adsorção do L - triptofano na temperatura de 45 °C teve o melhor ajuste para o modelo de isoterma de Temkim sugerindo uma mudança no processo adsorativo, ou seja, a distribuição de sítios de energia de ligação são uniformes nessa temperatura enquanto que nas temperaturas de 25 e 35 °C o melhor ajuste de modelo indicou que os sítios de adsorção possuem diferentes energias adsorativas.

O modelo de pseudo – segunda ordem descreveu bem os dados experimentais sugerindo um tempo de contato de equilíbrio curto que foi confirmado pelos dados experimentais.

Os parâmetros termodinâmicos indicam para ambos aminoácidos um processo espontâneo, exotérmico e sugerem uma adsorção física. Uma maior aleatoriedade do sistema para adsorção do triptofano quando comparado com a tirosina.

Em sistemas binários o carvão ativo produzido foi mais seletivo para adsorção da fenilalanina e com menor adsorção da tirosina.

O trabalho realizado contribuiu para a compreensão da adsorção de L-fenilalanina, L – triptofano e L – tirosina em superfícies funcionalizadas com grupos sulfônicos. Estudos futuros podem ser realizados utilizando esse trabalho como guia com o objetivo de verificar a aplicabilidade desse carvão ativo para produção de hidrolisados protéicos sem a presença de L -fenilalanina.

5 CONCLUSÕES GERAIS

Os experimentos realizados investigaram o uso de farelo de girassol como material precursor para produção de carvão ativo modificado quimicamente com grupos sulfônicos e com quaternário de amônio para sua aplicação na adsorção de L-fenilalanina, L – triptofano, L – tirosina e soluções binárias de L -fenilalanina e L – tirosina.

As variáveis usadas nesse trabalho mostraram maior eficiência para produção desse carvão ativo ao usar o processamento térmico em forno convencional mufla a 500 °C.

A metodologia adaptada para funcionalização do adsorvente com grupos sulfônicos apresentou vantagens no tempo de execução, gasto energético, na quantidade de reagentes utilizadas e de aminoácido adsorvido, além de promover com eficiência alterações nos grupamentos químicos, na estabilidade térmica e nas propriedades texturais e foi observado que a ativação com ácido fosfórico pode ter atuado positivamente na reação de sulfonação.

A capacidade de adsorção apresentada pelo carvão sulfonado foi mais efetiva quando comparado aos outros carvões preparados nesse estudo e o tempo de adsorção menor que se destacou em relação aos outros carvões citados na literatura.

O processo de adsorção ocorreu em uma superfície energeticamente heterogênea já que o modelo de isoterma de Freundlich foi caracterizado como o melhor ajuste para L -fenilalanina e L – tirosina em todas as temperaturas e esse resultado corrobora com a diversidade de grupamentos químicos encontrados nos espectros de FTIR e na metodologia de Boehm. O modelo de pseudo – segunda ordem descreveu bem os dados experimentais para todos os aminoácidos usados nesse estudo sugerindo um tempo de contato de equilíbrio curto que foi confirmado pelos dados experimentais.

A adsorção do L - triptofano nas temperaturas 25 e 35 ocorreu em uma superfície energeticamente heterogênea já que o modelo de isoterma de Freundlich foi caracterizado como o melhor ajuste e a adsorção do L - triptofano na temperatura de 45 °C teve o melhor ajuste para o modelo de isoterma de Temkim sugerindo uma mudança no processo adsorptivo, ou seja, a distribuição de sítios de energia de ligação são uniformes nessa temperatura enquanto que nas temperaturas de 25 e 35 °C o

melhor ajuste de modelo indicou que os sítios de adsorção possuem diferentes energias adsorptivas.

Os parâmetros termodinâmicos indicam um processo espontâneo ($\Delta G^{\circ} < 0$), exotérmico ($\Delta H^{\circ} < 0$), maior aleatoriedade do sistema ($\Delta S^{\circ} > 0$) e adsorção física para todos os aminoácidos estudados e uma maior aleatoriedade do sistema para adsorção do triptofano quando comparado com a tirosina e fenilalanina.

Em sistemas binários o carvão ativo produzido foi mais seletivo para adsorção da fenilalanina e com menor adsorção da tirosina.

A inviabilidade do uso adsorvente modificado com quaternário de amônio para a adsorção de L- fenilalanina foi observada nesse trabalho, já que a modificação resultou em diminuição na sua capacidade de adsorção

O mecanismo de adsorção pode ser explicado pelo sinergismo das propriedades texturais e das interações químicas como ligação de hidrogênio dipolo – dipolo, ligações de hidrogênio de Yoshida, interações $n - \pi$ e interações apolares.

O trabalho realizado contribuiu para a compreensão da adsorção de L- fenilalanina em superfícies funcionalizadas com grupos sulfônicos e conclui-se que o farelo de girassol pode ser usado como material precursor na produção de carvão ativo para remoção de fenilalanina.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBASABADI, M. K.; RASHIDI, A.; KHODABAKHSHI, S. Benzenesulfonic acid-grafted graphene as a new and green nanoadsorbent in hydrogen sulfide removal. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 28, p. 87-94, 2016.

ABU-ALSOUD, G. F.; HAWBOLDT, K. A.; BOTTARO, C. S. Comparison of Four Adsorption Isotherm Models for Characterizing Molecular Recognition of Individual Phenolic Compounds in Porous Tailor-Made Molecularly Imprinted Polymer Films. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 12, n. 10, p. 11998–12009, 11 mar. 2020.

AHMAD, M. A.; PUAD, N. A. A.; BELLO, O. S. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of synthetic dye removal using pomegranate peel activated carbon prepared by microwave-induced KOH activation. **Water Resources and Industry**, v. 6, p. 18-35, 2014.

ALI, I.; GUPTA, V. K. Advances in water treatment by adsorption technology. **Nature Protocols**, v. 1, n. 6, p. 2661-2667, 2006.

ALI, I.; ASSIM, M.; KHAN, T. A. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 113, p. 170-183, 2012.

AL-GHOUTI, M.; KHRAISHEH, M. A. M.; AHMAD, M. N. M.; ALLEN, S. Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, n. 1, p. 6–13, 1 jul. 2005.

ALTUNDOGAN, H. S.; TOPDEMIR, A.; ÇAKMAK, M.; BAHAR, N. Hardness removal from waters by using citric acid modified pine cone. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 58, p. 219-225, 2016.

ALVES, C. C. O. **Remoção de aminoácidos aromáticos de soluções aquosas por adsorbente preparado de resíduo agrícola**. Orientadora: Adriana Silva Franca. 2012. 209f. Tese (Doutorado em Ciências dos Alimentos) – Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

ALVES, C. C. O.; FRANCA, A. S. E OLIVEIRA, L. S. Comparison of Microwave assisted thermo-chemical procedures in the production of adsorbents for wastewater treatment. **International Journal of Environmental Science and Development**, v. 6(12), p. 888 – 894, 2015.

ALVES, C. C. O.; FRANCA, A. S. E OLIVEIRA, L. S. Removal of phenylalanine from aqueous solutions with thermo-chemically modified corn cobs as adsorbents, **LWT - Food Science and Technology**, v. 51, p. 1-8, 2013a.

ALVES, C. C. O.; FRANCA, A. S. E OLIVEIRA, L. S. Evaluation of an Adsorbent Based on Agricultural Waste (Corn Cobs) for Removal of Tyrosine and Phenylalanine from Aqueous Solutions, **BioMed Research International**, v. 2013, p. 1-8, 2013b.

BANSAL, R.C. e GOVAL, M. Activated carbon adsorption. **Boca Raton: Taylor & Francis**, 470p. 2005.

BELHAMDI, B.; MERZOUGUI, Z.; LAKSACI, H.; TRARI, M.; The removal and adsorption mechanisms of free amino acid L-tryptophan from aqueous solution by biomass-based activated carbon by H₃PO₄ activation: Regeneration study. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 114, p. 1–10, 2019.

BELHAMDI, B.; MERZOUGUI, Z.; TRARI, M.; ADDOUN, A. A kinetic, equilibrium and thermodynamic study of L-phenylalanine adsorption using activated carbon based on agricultural waste (date stones). **Journal of Applied Research and Technology**, v. 14, n. 5, p. 354–366, 2016.

BHUNIA, A.; BANSAL, K.; HENINI, M.; ALSHAMMARI, M. S.; DATTA, S. Negative activation energy and dielectric signatures of excitons and excitonic Mott transitions in quantum confined laser structures. **Journal of Applied Physics**, v. 120, n. 14, 14 out. 2016.

BIZZOTTO, C.S.; CAPOBIANGO, M.; BIASUTTI, E.A.R.; SILVA, V.D.M.; JUNQUEIRA, R.G.; SILVESTRE, M.P.C. Hidrolisados proteicos de arroz com baixo teor de fenilalanina, obtidos pela ação da corolase pp e uso do carvão ativado. **Rev. Ciên. Agrotec.**, v. 30, n. 2, p. 308-316, 2006

BLACKBURN, R. S. Natural polysaccharides and their interactions with dye molecules: Applications in effluent treatment. **Environmental Science and Technology**, vol. 38, p. 4905-4909, 2004

BLAU, N.; SPRONSEN, F. J. V.; LEVY, L. L. Levy. Phenylketonuria, **The Lancet**, v. 376, n. 9750, p.1417-1427, 2010.

BOUCHELTA, C.; MEDJRAM, M. S.; BERTRAND, O.; BELLAT, J. Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 82, p. 70-77, 2008.

BOUGUETTOUCHA, A.; REFFAS, A.; CHEBLI, D.; MEKHALIF, T.; AMRANE, A. Novel activated carbon prepared from an agricultural waste, *Stipa Tenacissima*, based on ZnCl₂ activation – characterization and application to the removal of methylene blue. **Desalination and Water Treatment**, p. 1-14, 2016.

BOYUKDIPI, O.; TUCCAR, G.; SOYHAN, H. S. Experimental investigation and artificial neural networks (ANNs) based prediction of engine vibration of a diesel engine fueled with sunflower biodiesel – NH₃ mixtures. **Fuel**, v. 304, n. 121462, p. 1 - 8, 2021.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Ciência, Tecnologia, Inovação e Insumos Estratégicos em Saúde. Departamento de Assistência Farmacêutica e Insumos Estratégicos. Relação Nacional de Medicamentos Essenciais (RENAME). Brasília, 2022. Disponível em https://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/relacao_nacional_medicamentos_2022.pdf Acesso em 16 de dezembro de 2022.

BRASIL. Portaria conjunta nº 12, de 10 de setembro de 2019. Aprova o Protocolo Clínico e Diretrizes Terapêuticas da Fenilcetonúria. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 10 de set. Seção 1, p. 94. Disponível em https://www.gov.br/saude/pt-br/assuntos/protocolos-clinicos-e-diretrizes-terapeuticas-pcdt/arquivos/2019/portaria-conjunta-pcdt-fenilcetonuria_saes.pdf Acesso em: 16 de dezembro de 2022.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretária de Atenção a Saúde. Departamento de Atenção Especializada e Temática. **Triagem neonatal biológica: manual técnico**. 1ª edição, p. 1 -80. Didática Editora do Brasil Ltda - ME, Brasília, 2016. Disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/triagem_neonatal_biologica_manual_tecnico.pdf Acesso em: 16 dez. 2022.

CARRÃO-PANIZINI, M. C e MANDARINO, J. M. G. **Girassol – Derivados Proteicos**. Londrina, EMBRAPA – CNPSo. 1994. 31p. (EMBRAPA-CNPSo. Documentos, 74).

CASTRO, C. de; CASTIGLIONI, V. B. R.; BALLA, A.; LEITE, R. M. V. B. de C.; KARAM, D.; MELLO H.C.; GUEDES, L.C.A.; FARIAS, J. R. B. **A cultura do girassol**. Londrina, EMBRAPA - CNPSo. 1997. 36p (EMBRAPA-CNPSo. Circular Técnica, 13).

CHEN, Y.; TANG, J.; WANG, S.; ZHANG, L.; SUN, W. Bimetallic coordination polymer for highly selective removal of Pb(II): Activation energy, isosteric heat of adsorption and adsorption mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 425, 1 dez. 2021.

CLARK, Hélia Luiza Marques. **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café**. 2010. 115f. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos) – Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

CLARK, H. M.; ALVES, C. C. O, FRANCA, A. S. e OLIVEIRA, L. S. Evaluation of the performance of an agricultural residue-based activated carbonaiming at removal of phenylalanine from aqueous solutions **LWT - Food Science and Technology** v. 49, p. 155-161, 2012.

CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento), Acompanhamento de safra brasileira de grãos, Brasília, v. 10 - Safra 2022/23 n.3 - Terceiro Levantamento, p 1-81, dezembro de 2022. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos/boletim-da-safra-de-graos/> Acesso em: 15 Dez. 2022.

CORREIA, I. M. S.; ARAÚJO, G. S.; PAULO, J. B. A.; SOUSA, E. M. B. D. Avaliação das potencialidades e características físico-químicas do óleo de Girassol (*Helianthus annuus L.*) e Coco (*Cocos nucifera L.*) produzidos no nordeste brasileiro. **Scientia Plena**, v. 10, n. 3, p. 1-7, 2014.

CRINI, G.; LICHTFOUSE, E.; WILSON, L. D.; MROIN-CRINI, N. Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, p. 195–213, 2019.

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

DAHDAH, E.; ESTEPHANE, J.; HAYDAR, R.; YOUSSEF, Y.; EL KHOURY, B.; GENNEQUIN, C.; ABOUKAIS, A.; ABI-AAD, E.; AOUAD, S. Biodiesel production from refined sunflower oil over Ca – Mg – Al catalysts: Effect of the composition and the thermal treatment. **Renewable Energy**, v. 146, p. 1242 – 1248, 2020.

DALY, A.; EVANS, S.; PINTO, A.; ASHMORE, C.; MACDONALD, A. Protein Substitutes in PKU.; Their Historical Evolution. **Nutrients**, v. 13, p.1-15, 2021.

DAWOOD, S. e SEM, T. K. Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. **Water Research**, v. 46, p. 1933-1946, 2012.

De Luna, M.Y.; Marcelo Rodrigues, P.; Torres, G.A.M.; da Eufrazio, C.J.A.; Jackson Queiroz, M.; Elaine, M.S.; De Sousa, R.M.A. A thermogravimetric analysis of biomass wastes from the northeast region of Brazil as fuels for energy recovery. **Energy Sources Part A Recovery Util. Environ. Eff**, v. 41, p. 1557–1572, 2019.

DEMIRAL, H.; GÜNGÖR, C. Adsorption of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse. **Journal of Cleaner Production**, v. 124, p. 103–113, 2016a.

DEMIRAL, H.; GÜNGÖR, C. Adsorption of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse. **Journal of Cleaner Production**, v. 124, p. 103–113, 15 jun. 2016b.

DIN, A. T. M.; HAMEED, B. H. e AHMAD, A. L. Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 1522-1529, 2009.

DOU, Z.; CHEN, H.; LIU, Y.; HUANG, R.; PAN, J. Removal of gaseous H₂S using microalgae porous carbons synthesized by thermal/microwave KOH activation. **Journal of the Energy Institute**, v. 101, p. 45-55, 2022.

]

EL SHAFEI, G. M. S.; MOUSSA, N. A. Adsorption of some essential amino acids on hydroxyapatite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 238, n. 1, p. 160–166, 1 jul. 2001.

EL-METWALLY, A.; AL-AHAIDIB, L. Y.; SUNQURAH, A. A.; AL-SURINI, K. HOUSEH, M.; ALSHEHRI, A.; DA'AR, O. B.; RAZZAK, H. A.; ALODAIB, A. N. The Prevalence of Phenylketonuria in Arab Countries, Turkey, and Iran: A Systematic Review. **BioMed Research International**, v. 2018, 2018.

FALTYNOWICZ, H.; KACZMARCZYK, J E KULAZYNSKI, M. Preparation and characterization of activated carbons from biomass material – giant knotweed (*Reynoutria sachalinensis*), **Open Chem**, v. 13, p. 1150-1156, 2015.

FENG, Q.; LIN Q.; GONG F.; SUGITA S.; SHOYA, M. Adsorption of lead and mercury by rice husk ash, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 278, p. 1–8, 2004.

FENG, Y.; ZHOU, H.; LIU, G.; QIAO, J.; WANG, J.; LU, H.; YANG, L. Methylene blue adsorption onto swede rape straw (*Brassica napus L.*) modified by tartaric acid: Equilibrium, Kinetic and adsorption mechanisms. **Bioresource Technology**, v. 125, p. 138-144, 2012.

FURTADO, G. T. F. S.; FIDELES, T. B.; CRUZ, R. C. A. L.; SOUZA, J. W. L.; BARBERO, M. A. R.; FOOK, M. V. L. Chitosan/NaF particles prepared via ionotropic gelation: evaluation of particles size and morphology. **Material Research**, v. 21, n 4, p. 1-8, 2018.

GALHARDO, T. S.; SIMONE, N.; GONÇALVES, M.; FIGUEIREDO, F. C. A.; MANDELLI, D. E CARVALHO, W. A. Preparation of sulfonated carbons from rice husk and their application in catalytic conversion of glycerol, **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 1, p. 1381-1389, 2013.

GERGOVA, K.; PETROV, N.; BUTUZOVA, L.; MINKOVA, V. e ISAEVA, L. Evolution of the active surface of carbons produced from various raw materials by steam pyrolysis/activation. **J. Chem. Tech. Biotechnol**, v. 58, p. 321-330, 1993.

GIOVANNI, M.; VERDUCI, E.; SALVATICI, E.; FIORI, L. e RIVA, E. Phenylketonuria: dietary and therapeutic challenges,” **J Inherit Metab Dis**, v. 30, p. 145 – 152, 2007.

GIOVANNI, M.; VERDUCI, E.; SALVATICI, E.; PACI, S. e RIVA, E. Phenylketonuria: nutritional advances and challenges. **Nutrition & Metabolism**, v. 9, p. 1 – 7, 2012.

GOLAPAN, J.; BUTHIYAPPAN, A.; RAMAN, A. A. A. Insight into metal-impregnated biomass based activated carbon for enhanced carbon dioxide adsorption: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 113, p. 72–95, 2022.

GOLMOHAMMADI, F.; HAZRATI, M.; SAFARI, M. Removal of reactive yellow 15 from water sample using a magnetite nanoparticles coated with covalently immobilized dimethyl octadecyl[3-(trimethoxysilylpropyl)]ammonium chloride ionic liquid. **Microchemical Journal**, v. 144, p. 64–72, 1 jan. 2019.

GONÇALVES, M.; SOUZA, V. C.; GALHARDO, T. S.; MANTOVANI, M.; FIGUEIREDO, F. C. A.; MANDELLI, D. e CARVALHO, W. A. Glycerol conversion catalyzed by carbons prepared from agroindustrial wastes, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 2832-2839, 2013.

HASHEMIAN, S.; SALARI, K. e YAZDI, Z. A. Preparation of activated carbon from agricultural wastes almond shell and orange peel) for adsorption of 2 – pic from aqueous solution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 1892-1900, 2014.

HAYASHI, J.; KAZEHAHA, A.; MUROYAMA, K.; WATKINSON, A. P. Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation. **Carbon**, v. 38, p. 1873-1878, 2000.

HEIDARINEJAD, Z.; DEHGHANI, M. H.; HEIDARI, M.; JAVEDAN, G.; ALI, I; SILLANPAA, M. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, p. 393–415, 2020.

HIJAB, M. S.; PARTHASARATHY, P.; LI, P.; MACKEY, H. R.; AL-ANSARI, T.; MOHAMMED, R. R.; MCKAY, G. Active carbon from microwave date stones for toxic dye removal: setting the design capacity. **Chemical Engineering Technology**, v. 43, n. 9, p. 1841-1849, 2020.

HIMMEL, M. E.; DING, S.; JOHNSON, D. K.; ADNEY, W. S.; NIMLOS, M. R.; BRADY, J. W.; FOUST, T. D. Biomass recalcitrance: Engineering plants and enzymes for biofuels production. **Science**, v. 315, p. 804-807, 2007.

HO, Y. S. Selection of optimum sorption isotherm. **Carbon**, v. 42, p. 2115-2116, 2004.

HONG, J.; KANG, L.; SHI, X.; WEI, R.; MAI, X.; PAN, D.; NAIK, N.; GUO, Z. Highly efficient removal of trace lead (II) from wastewater by 1,4 – dicarboxybenzene modified Fe/Co metal organic nanosheets. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 98, p. 212-218, 2022.

ISODA, N.; RODRIGUES, R.; SILVA, A.; GONÇALVES, M.; MANDELLI, D.; FIGUEIREDO, F. C. A. E CARVALHO, W. A. Optimization of preparation conditions of activated carbon from agriculture waste utilizing factorial design, **Powder Technology**, v. 256, p. 175-181, 2014.

JAIN, A.; BALASUBRAMANIAN, R. E SRINIVASAN, M. P. Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 789-805, 2016.

JENSEN, J. O. Vibrational frequencies and structural determination of trimethylphosphine oxide. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 723, n. 1–3, p. 1–8, 2005.

KALAM, S.; ABDU-KHAMSIN, S. A.; KAMAL M. S.; PATIL, S. Surfactant Adsorption Isotherms: A Review. **ACS Omega**, v. 6, p. 32342–32348, 2021.

KANUFRE, V. C.; STARLING, A. L. P.; NORTON, R. C. e AGUIAR, M. J. B. Fenilcetonúria e a dieta especial: um desafio para manutenção do peso corporal. **Revista Médica de Minas Gerais**, Belo Horizonte, v. 20, n. 4, suplemento 3, p. 20 - 24, 2010.

KARAGOZ, S.; TAY, T.; UUCAR, S.; ERDEM, M. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. **Bioresource Technology**, v.99, n.14, p.6214-6222, 2008.

KAZA, S.; YAO, L.; BHADA-TATA, P. and VAN WOERDEN, F.. **What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050**. Urban Development Series. Washington, DC: World Bank, 2018.

KONWAR, L. J.; DAS, R.; THAKUR, A. J.; SALMINEN, E.; MAKI-ARVELA, P.; KUMAR, N.; MIKKOLA, J.; DEKA, D. Biodiesel production from acid oils using sulfonated carbon catalyst derived from oil-cake waste. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 388–389, p.167–176, 2014

KONWAR, L. J.; MAKI-ARVELA, P.; SALMINEN, E.; KUMAR, N.; DAS, R.; THAKUR, A. J.; MIKKOLA, J.; DEKA, D. Towards carbon efficient biorefining: multifunctional mesoporous solid acids obtained from biodiesel production wastes for biomass conversion. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176-177, p. 20–35, 2015.

LAKSHMIKANTHA, R.; RAJARAMAKRISHNA, R.; ANAVEKAR, R. V.; AYACHIT, N. H. Characterization and structural studies of vanadium doped lithium-barium-phosphate glasses. **Can. J. Phys.**, v. 90, p. 235-239, 2012.

LILLO-RÓDENAS, M. A.; CAZORLA-AMOROS, A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH an insight into the chemical activation mechanism. **Carbon**, v. 41, p. 267-275, 2003.

LIMA, A. C. A. DE; NASCIMENTO, R. F.; SOUSA, F. F. DE; FILHO, J. M.; OLIVEIRA, A. C. Modified coconut shell fibers: A green and economical sorbent for the removal of anions from aqueous solutions **Chemical Engineering Journal**, v. 185–186, p. 274–284, 2012.

LIN, Q.; ZHANG, C.; WANG, X.; CHENG, B.; MAI, N.; REN, J. Impact of activation on properties of carbon-based solid acid catalysts for the hydrothermal conversion of xylose and hemicelluloses. **Catalysis Today**, v. 319, n. February 2018, p. 31–40, 2019.

LIN, S. H. e JUANG, R. S. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review, **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 1336–1349, 2009

LIU, Y. Is the free energy change of adsorption correctly calculated? **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 54, n. 7, p. 1981–1985, 9 jul. 2009.

MACDONALD, M. J. e D´CUNHA, G. B. A modern view of phenylalanine ammonia lyase. **Biochem. Cell Biol.**, v. 85, p. 273 - 282, 2007.

MACDONALD, A.; Gokmen-Ozel, H.; Rijn, M. V. e Burgard, P. The reality of dietary compliance in the management of phenylketonuria. **J Inherit Metab Dis**, v. 33, n. 6, p. 665-670, 2010.

MALINS, K.; BRINKS, J.; KAMPARS, V.; MALINA, I. Esterification of rapeseed oil fatty acids using a carbon-based heterogeneous acid catalyst derived from cellulose. **Applied Catalysis A: General**, v. 519, p. 99–106, 2016.

MALINS, K.; KAMPARS, V.; BRINKS, J.; NEIBOLTE, I.; MURNIEKS, R. Synthesis of activated carbon based heterogenous acid catalyst for biodiesel preparation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176-177, p.553-558, 2015.

MAHMOOD, T.; ALI, R.; NAEEM, A.; HAMAYUN, M.; ASLAM, M. Potential of used *Camellia sinensis* leaves as precursor for activated carbon preparation by chemical activation with H₃PO₄; optimization using response surface methodology. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 109, p. 548–563, 2017.

MANDARINO, J. M. G. **Características bioquímicas e nutricionais do óleo e do farelo de girassol**. Londrina: EMBRAPA-CNPSo, 1992. 25p. (EMBRAPA-CNPSo. Documentos, 52).

MASHHADI, S.; SOHRABI, R.; JAVADIAN, H.; GHASEMI, M.; TYAGI, I.; AGARWAL, S.; GUPTA, V. K. Rapid removal of Hg (II) from aqueous solution by rice straw activated carbon prepared by microwave-assisted H₂SO₄ activation: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 215, p.144–153, 2016.

MATTSON, J. S.; MARK, H. B. JR.; MALBIN, M. D.; WEBER, W. J. JR.; CRITTENDEN, J. C. Surface Chemistry of Active Carbon: Specific Adsorption of Phenols. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 31, p. 116-130, 1969.

MOLINA-SABIO, M. e RODRIGUEZ-REINOSO, F. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. **Colloids and Surfaces A. Physicochem. Eng. Aspects**, v. 241, p. 15-25, 2005.

MORALI, U.; DEMIRAL, H.; SENSOZ, S. Optimization of activated carbon production from sunflower seed extracted meal: Taguchi design of experiment approach and analysis of variance, **Journal of Cleaner Production**, v. 189, p.602-611, 2018.

NAMANE, A.; MEKARZIA, A.; BENRACHEDI, K.; BELHANECHÉ-BENSEMRA, N.; HELLAL, A. Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with ZnCl₂ and H₃PO₄. **J. Hazard. Mat.**, v. 119, p. 189-194, 2005.

NATA, I. F.; IRAWAN, C.; MARDINA, P.; LEE, C. Carbon-based strong solid acid for cornstarch hydrolysis. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 230, p. 163-168, 2015.

NELSON, D. L., COX, M. M. **Princípios de bioquímica de Lehninger**. 6^a ed., Porto Alegre: Artmed, 2014.

OKMAN, I.; KARAGÖZ, S.; TAY, T.; ERDEM, M. Activated carbons from grape seeds by chemical activation with potassium carbonate and potassium hydroxide. **Applied Surface Science**, v. 293, p. 138-142, 2014.

OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S L. S. Conventional and non-conventional thermal processing for the production of activated carbons from agro-industrial wastes. In: J. F. Kwiatkowski, **Activated Carbon: Classifications, Properties and Applications**. Ed. New York: Nova Publishers, New York, cap. 3, pp. 205-238. 2011.

OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S. From solid biowastes to liquid biofuels. In: Geoffrey S. Ashworth e Pablo Azevedo. (Eds.), **Agricultural Wastes**. Nova Science Publisher, New York , cap. 11, 25 p., 2009.

OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S. Low-cost adsorbents from agri-food wastes. In: Greco, L. V. e Bruno, M. N. (Eds.). **Food Science and Technology**. Nova Science Publisher, New York , cap. 3, 39p., 2008.

OLSZTYNSKA, S.; KOMOROWSKA, M.; VRIELYNCK, L.; DUPUY, N. Vibrational spectroscopic study of L – phenylalanine: effect of pH. **Applied Spectroscopy**, v. 55, n. 7, p. 901-907, 2001.

OZÇIMEN, D.; ERSOY-MERİÇBOYU, A. Adsorption of copper (II) ions onto hazelnut shell and apricot stone activated carbons. **Adsorption Science & Technology**, v. 28, n 4, p. 327-340, 2010.

PANERO, J. L. E FUNK, V. A. Toward a phylogenetic subfamilial classification for the Compositae. (Asteraceae). **Proc. Biol. Soc. Wash.**, v. 115, n. 4, p. 909–922, 2002

RÁPÓ, E.; TONK, S. Factors Affecting Synthetic Dye Adsorption; Desorption Studies: A Review of Results from the Last Five Years (2017–2021). **Molecules**, v. 26, 1-31, 2021.

SALMASI, M. Z.; KAZEMEINI, M.; SADJADI, S. Transesterification of sunflower oil to biodiesel fuel utilizing a novel K₂CO₃/Talc catalyst: Process optimizations and kinetics investigations. **Industrial Crops & Products**, v. 156, n. 112846, p. 1-13, 2020.

SANTOS, E. G.; ALSINA, O. L. S.; SILVA, F. L. H. Desempenho de biomassas na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos, **Quim. Nova**, v. 30, n. 2, p. 327-331, 2007.

PARK, H.; CHOI, H.; YANG, S.; KWAK, S. J.; JEON S.; HAN, M. H.; KIM, D. K. Surface-modified spherical activated carbon for high carbon loading and its desalting performance in flow-electrode capacitive deionization. **Royal Society of Chemistry**.v. 6, p. 69720 – 69727, 2016.

PETROVA, B.; BUDINOVA, T.; TYSNTSARSKI, B. e KOCHKODAN, V. Removal of aromatic hydrocarbons from water by activated carbon from apricot stones. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, p. 258 – 264, 2010.

PITSARI, S.; TSOUFAKIS, E.; LOIZIDOW, M. Enhanced lead adsorption by unbleached newspaper pulp modified with citric acid. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, p. 18-30, 2013.

ROSSI, R. O. **O Girassol**. Curitiba: R. O. Rossi. 1998. 339 p.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B.; ZHANG, Q.; ZHANG, W.; ZHANG, Q. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University: Science A**, v. 10, p. 716-724, 2009.

RIVERA, J. M.; RIVERA, M. Amino acid adsorption on tetraphenyl porphyrin films. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 24, n. 4, p. 577–588, 2020.

ROCHA, P. D.; OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S. Sulfonated activated carbon from corn cobs as heterogeneous catalysts for biodiesel production using microwave-assisted transesterification. **Renewable Energy**, v. 143, p. 1710–1716, 2019.

SAEED, K. S. Potassium Adsorption Phenomenon in Calcareous Soils of Shahrazur Plain. **Kurdistan Journal of Applied Research**, p. 95–109, 7 jul. 2021.

SALMAN, J. M.; NJOKU, V. O. E HAMEED, B. H. Adsorption of pesticides from aqueous solution onto banana stalk activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, p. 41-48, 2011.

SALMAN, J. M. e ALMUTAIRI, F. D. Bath adsorption study of methylene blue dye onto sunflower seeds husks activated carbon. **Advances in Natural Science**, v. 6, n 3, p. 44-47, 2013.

SAVOVA, D.; APAK, E.; EKINCI, E.; YARDIM, F.; PETROV, N.; BUDINOVA, T.; RAZVIGOROVA, M. e MINKOVA, V. Biomass conversion to carbon adsorbents and gas. **Biomass and Bioenergy**, v. 21, p. 133-142, 2001.

SCRIVER, C. R. The PAH gene, Phenilketonuria and a Paradigm Shift. **Human Mutation**, v. 28(9), p. 831 – 845, 2007.

SEAPLAG – Secretaria de Estado de Planejamento e Gestão de Minas Gerais Disponível em http://www.compras.mg.gov.br/images/stories/arquivoslicitacoes/2021/SEPLAG_CS/C/29.04.2021/sei-1320.01.0033909-2021-38.pdf Acesso em 18/12/2022

SHENGLI, N.; HEWEI, Y.; YILIN, N.; XINCHENG, T.; XIANGYU, Z.; SHUANG, Z.; KUIHUA, H. Synthesis of 4-aminobenzenesulfonic acid functionalized carbon catalyst through diazonium salt reduction for biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, v. 173, p. 753-762, 2018.

SHI, S. and LIU, Y. Nitrogen-doped activated carbons derived from microalgae pyrolysis by-products by microwave/KOH activation for CO₂ adsorption. **Fuel**, v. 306, n. 121762, p. 1-10, 2021.

SILVA, M. N. **A cultura do girassol**. Jaboticabal: FUNEP, 1990. 67p.

SILVA, V. D. M.; DE MARCO, L.M.; DELVIVO, F.M.; AGUIAR, M.J.B.; COELHO, J.V.; SILVESTRE, M.P.C. Remoção de fenilalanina de hidrolisados de soro de leite para o preparo de formulação dietética. **Alimen. Nutr.**, 2006.

SIMONIN, J. P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 300, p. 254–263, 15 set. 2016.

SOARES, R. D. L. **Convivendo com a fenilcetonúria: a percepção materna e da equipe multiprofissional**. Orientador: Marcos José Burles de Aguiar. 2014. 166 f. Tese (Doutorado em Ciências da Saúde) – Faculdade de Medicina, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

SOARES, R. D. L.; DELVIVO, F. M.; DE-MARCO, L. M.; AGUIAR, M. J. B.; JUNQUEIRA, R. G.; FIGUEIREDO, A. F. S.; SILVESTRE, M. P. C. Emprego do carvão ativado para a remoção de fenilalanina de leite em pó. **B.CEPPA**, Curitiba, v. 22, n. 1, p. 65 - 84, 2004

SOARES, Vitor Celio. **Avaliação das propriedades adsorptivas de carvões ativados produzidos via tratamento termoquímico convencional e não convencional com vistas à remoção de cádmio em meio aquoso**. 2017. 162f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

SODHY, A.S.; SHARMA, N.; BHATIA, S.; VERMA, A.; SONI, S.; BATRA, N. Insights on sustainable approaches for production and applications of value added products. **Chemosphere**, v. 286, p. 1 – 21, 131623, 2022.

SOUZA, M. W. S. de; STARLING, A. L. P.; AGUIAR, M. J. B. de; JANUÁRIO, J. N.; SILVA, V. D. M.; SILVESTRE, M. P. C. Emprego do carvão ativado e de uma protease do *bacillus subtilis* na obtenção de hidrolisados proteicos de leite com baixo teor de fenilalanina, **Alim. Nutr.**, Araraquara v.21, n.1, p. 37 - 46, jan./mar. 2010

SRIHARI, V.; DAS A. Comparative studies on adsorptive removal of phenol by three agro-based carbons: Equilibrium and isotherm studies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 71, p. 274–283, 2008.

TAN, S e ISMAIL, N. A. Isotherm and Kinetic Studies of L – Phenylalanine Adsorption onto Porous Nanosilica. **Material Today: Proceedings**, v. 5, p. 3193-3201, 2018.

TRAN, H. N.; FEN-WANG, Y.; YOU, S.; CHAO, H. Insights into the mechanism of cationic dye adsorption on activated charcoal: The importance of $\pi - \pi$ interactions. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 107, p. 168–180, 2017.

TITUS, E.; KALKAR, A. K.; GAIKAR, V. G. Equilibrium Studies of Adsorption of Amino Acids on NAZSM-5 zeolite, **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 223, p. 55-61, 2003.

USDA (United States Department of Agriculture). Foreign Service Agricultura, dezembro, 2022. Disponível em <https://apps.fas.usda.gov/psdonline/app/index.html#/app/downloads> Acesso em 15 de dezembro de 2022.

United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA, 2007). Method 3051A (SW-846): **Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Oils**. Revision 1, Washington, DC.

WU, L.; WAN, W.; SHANG, Z.; GAO, X.; KOBAYASHI, N.; LUO, G.; LI, Z. Surface modification of phosphoric acid activated carbon by using non-thermal plasma for enhancement of Cu(II) adsorption from aqueous solutions, **Separation and Purification Technology**, v. 197, p. 156-159, 2018.

YAHYA, M. A.; AL-QODAH, Z. e NGAH, C. W. Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 46, p. 218-235, 2015.

YANG, Z.; HUANG, R.; QI, W.; TONG, L.; SU, R.; HE, Z. Hydrolysis of cellulose by sulfonated magnetic reduced graphene oxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 280, p. 90–98, 2015.

YIN-XIAN, P.; LU, ZHENG, L.; CUI-YUN, C.; MING-LONG, Z.; YANG, Z e CHUN-DU, W. Perchlorate adsorption by granular activated carbon modified with cetyltrimethyl ammonium chloride. **J. Chem. Soc. Pak.**, v. 34, n 4, p. 819-825, 2012.

YUEN, F. K. e HAMEED, B. H. Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves; **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 149, p. 19-27, 2009.

ZABANIOTOU, A.; Kamaterou, P.; KACHRIMANIDOU, V.; VLYSIDIS, A.; KOUTINAS, A. Taking a reflexive TRL3-4 approach to sustainable use of sunflower meal for the transition from a mono-process pathway to a cascade biorefinery in the context of Circular Bioeconomy, **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 4119-4129, 2018.

ZAZYCKI, M.; GODINHO, M. PERONDI; D. FOLETTTO, E. COLLAZZO G. C.; DOTTO, G. L. New biochar from pecan nutshells as an alternative adsorbent for removing reactive red 141 from aqueous solutions. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 57-65, 2018.

ZHOU, Y.; ZHANG, L. e CHENG, Z. Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 212, p. 739-762, 2015.