

**CIBELE CRISTINA DE OLIVEIRA ALVES**

**REMOÇÃO DE AMINOÁCIDOS AROMÁTICOS DE  
SOLUÇÕES AQUOSAS POR ADSORVENTE  
PREPARADO DE RESÍDUO AGRÍCOLA**

**Faculdade de Farmácia da UFMG  
Belo Horizonte, MG  
2012**

**CIBELE CRISTINA DE OLIVEIRA ALVES**

**REMOÇÃO DE AMINOÁCIDOS AROMÁTICOS DE  
SOLUÇÕES AQUOSAS POR ADSORVENTE  
PREPARADO DE RESÍDUO AGRÍCOLA**

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

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Adriana Silva França, Ph.D  
Co orientador: Prof. Leandro Soares de Oliveira, Ph.D

**Faculdade de Farmácia da UFMG  
Belo Horizonte, MG  
2012**

A474 Alves, Cibele Cristina de Oliveira  
Remoção de aminoácidos aromáticos de soluções aquosas por adsorvente preparado de resíduo agrícola / Cibele Cristina de Oliveira Alves . – 2012.  
209 f. : il.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Adriana Silva França.  
Co-orientador: Prof. Leandro Soares de Oliveira.

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

1. Adsorção - Teses. 2. Fenilalanina - Teses. 3. Tirosina - Teses. 4. Triptofano - Teses. 5. Sabugo de milho – Pesquisa – Teses I. Título II. França, Adriana Silva. Título III. Oliveira, Leandro Soares. IV. Universidade Federal de Minas Gerais. Faculdade de Farmácia.

CDD:547.6

## FOLHA DE APROVAÇÃO

# DEDICATÓRIA

*“Alguns pintores transformam  
o sol em mancha amarela. Outros  
transformam a mancha amarela em sol.”*

*(Pablo Picasso)*

*Dedico esse trabalho aqueles que são  
para mim essenciais como o sol, minha  
família!*

# AGRADECIMENTOS

À Deus, por estar sempre presente em minha vida, acalmando meu coração e me dando forças para seguir adiante.

À Adriana Silva França e ao Leandro Soares de Oliveira, meus sinceros agradecimentos pela honrosa orientação, pelo imensurável aprendizado repassado e pela confiança em mim depositada.

À Universidade Federal de Minas Gerais e aos Departamentos de Ciência de Alimentos, Química e Engenharia Mecânica (BAJA) por concederem a oportunidade de realizar meus estudos de Pós-Graduação e o espaço físico para a execução deste trabalho.

À Coordenação e Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pelo custeio financeiro nos últimos 4 anos. A FAPEMIG e o CNPq pelo incentivo a pesquisa.

Aos professores Edward de Souza, Liu Wen Yu e José Virgílio Coelho, que tantas vezes me atenderam gentilmente com atenção e paciência, me ensinando e me ajudando com a disponibilização de recursos físicos para a execução deste trabalho.

Aos professores do Departamento de Ciência de Alimentos, em especial ao David Lee Nelson, pelos ensinamentos transmitidos, que contribuíram sobremaneira para a melhoria do meu trabalho e da minha formação profissional.

Aos professores Laurent Frederic Gil e Sérgio Francisco de Aquino, da UFOP, que gentilmente vieram de tão longe para dar importantes contribuições e ensinamentos que enriqueceram meu trabalho.

À professora Viviane Santos Birchal que me acompanhou desde a graduação e que, além de contribuir para a melhoria deste trabalho de tese, representa para mim um exemplo de profissional competente e ética.

À todos os colegas da UFMG que se tornaram grandes amigos, Helia Luiza Marques Clark, Diego Luiz Nunes, Luis Carlos O. Silva, Victor Freire, Marcia Goulart, Carla Nunes, Carla Coimbra, Rodrigo Toscano, Ana Paula Craig, Nadia Reis, Daniela Pereira Leão, Pablo Diniz e Jean Melo.

Aos laboratoristas mais que especiais, Silvanio Aparecido, Phillipe Pessoa, Felipe Oliveira, Bruna Assis e Marcos da Costa.

Aos colaboradores e funcionários da UFMG que cuidam com tanto carinho para que possamos usufruir de um ambiente de trabalho mais agradável e familiar, em especial as secretárias Úrsula e Marilene, aos porteiros Sr. Zé e João e a auxiliar de limpeza Penha.

À todos os professores que contribuíram para meu aprendizado e formação profissional ao longo dessa jornada, em especial ao Jaime Vilela de Resende (meu orientador de Mestrado).

Em especial aos meus pais, Oli e Lani, que representam para mim o maior exemplo de vida e que tanto se sacrificaram por mim. A minha querida irmã, Cíntia, que sempre está por perto para me acalmar e me dar o seu ombro amigo.

Meu amado e querido esposo, Nélio Alves Abreu, por ter sido meu sustento emocional durante as dificuldades e meu incentivador nos momentos de fraqueza. Obrigada por se sacrificar entre seu trabalho e estudo só para me ajudar e por tanto amor.

# SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS .....	I
LISTA DE FIGURAS .....	II
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	IV
RESUMO.....	VI
ABSTRACT .....	VII
<b>1 INTRODUÇÃO GERAL.....</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>4</b>
<b>2.1 OBJETIVO GERAL.....</b>	<b>4</b>
<b>2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....</b>	<b>4</b>
<b>3 REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>5</b>
<b>3.1 HIPERFENILALANINEMIAS.....</b>	<b>5</b>
3.1.1 Fenilcetonúria Clássica .....	6
<b>3.2 AMINOÁCIDOS .....</b>	<b>15</b>
3.2.1 Estrutura química e classificação .....	15
3.2.2 Hidrofobicidade .....	17
3.2.3 Propriedades ácido-básicas .....	19
3.2.4 Propriedades físico-químicas .....	21
3.2.5 Propriedades óticas .....	22
3.2.6 Reatividade química .....	23
<b>3.3 REMOÇÃO DE AMINOÁCIDOS.....</b>	<b>24</b>
<b>3.4 ADSORÇÃO .....</b>	<b>26</b>
3.4.1- Adsorção Física .....	28
3.4.2 Adsorção Química.....	29
3.4.3- Fatores que influenciam e controlam a adsorção .....	30
<b>3.5 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO .....</b>	<b>32</b>
3.5.1 Isoterma de Langmuir.....	35
3.5.2 Isoterma de Freundlich .....	36
3.5.3 Isoterma de Temkin .....	37
3.5.4 Isoterma de BET.....	37
3.5.5 Isoterma de Redlich-Peterson.....	39
3.5.6 Isoterma de Koble-Corrigan.....	40
3.5.7 Generalizado.....	40
3.5.8 Isoterma de Langmuir-Freundlich.....	41
3.5.9 Isotermas de adsorção de sistemas multicomponentes.....	41
<b>3.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....</b>	<b>45</b>
3.6.1 Lagergren, modelo irreversível de primeira ordem .....	45
3.6.2 Modelo reversível de primeira ordem.....	46
3.6.3 Modelo de pseudo-segunda-ordem.....	47
3.6.4 Modelo de Elovich.....	47
3.6.5 Modelo de difusão intrapartícula .....	48
<b>3.7 ADSORVENTES.....</b>	<b>49</b>
3.7.1- Carvão ativado .....	49
<b>3.8 RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS.....</b>	<b>70</b>
3.8.1 Sabugo de milho .....	72
<b>CAPÍTULO I:PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE.....</b>	<b>82</b>
<b>2 - MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>85</b>
<b>2.1 MATÉRIA-PRIMA.....</b>	<b>85</b>
<b>2.2 PREPARO DO ADSORVENTE .....</b>	<b>85</b>
2.2.1 Processamento térmico e ativação com $H_3PO_4$ .....	86
2.2.2 Atmosfera de carbonização.....	86
2.2.3 Temperatura de carbonização.....	86

2.2.4 Granulometria do adsorvente .....	86
<b>2.3 ENSAIO DE ADSORÇÃO .....</b>	<b>87</b>
<b>2.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DO ADSORVENTE .....</b>	<b>87</b>
2.4.1 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) .....	87
2.4.2 Determinação da superfície específica .....	88
2.4.3 Determinação dos grupos funcionais .....	88
2.4.4 Determinação do Ponto de Carga Zero ( $pH_{PCZ}$ ).....	91
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>92</b>
<b>3.1 ATIVAÇÃO QUÍMICA DO MATERIAL LIGNOCELULÓSICO COM <math>H_3PO_4</math>.....</b>	<b>92</b>
<b>3.2 AVALIAÇÃO DO PROCESSAMENTO TÉRMICO CONVENCIONAL E POR MICRO-ONDAS EM SABUGO DE MILHO ATIVADO COM <math>H_3PO_4</math> .....</b>	<b>93</b>
<b>3.3 AVALIAÇÃO DA ATMOSFERA DE CARBONIZAÇÃO.....</b>	<b>94</b>
<b>3.4 – AVALIAÇÃO DA TEMPERATURA DE CARBONIZAÇÃO .....</b>	<b>95</b>
<b>3.5 - EFEITO DA GRANULOMETRIA DO ADSORVENTE .....</b>	<b>98</b>
<b>3.6 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DO ADSORVENTE .....</b>	<b>100</b>
3.6.1 – Caracterização física do adsorvente por MEV .....	100
3.6.2 – Determinação da superfície específica (BET).....	102
3.6.3 Caracterização funcional por Termogravimetria.....	105
3.6.4 – Identificação dos grupos funcionais por FTIR .....	106
3.6.5 Quantificação dos grupos ácidos e básicos pelo método de Boehm .....	108
3.6.6 – Determinação do Ponto de Carga Zero ( $pH_{PCZ}$ ).....	109
<b>4 CONCLUSÃO .....</b>	<b>111</b>
<b>CAPÍTULO II: INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE ADSORÇÃO.....</b>	<b>113</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>114</b>
<b>2 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>115</b>
<b>2.1 MATÉRIA-PRIMA .....</b>	<b>115</b>
<b>2.2 PREPARO DO ADSORVENTE .....</b>	<b>115</b>
<b>2.3 ENSAIO DE ADSORÇÃO .....</b>	<b>115</b>
2.3.1 Efeito do tempo de contato e da concentração do soluto.....	116
2.3.2 Efeito da dosagem do carvão ativado .....	117
2.3.3 Efeito do pH inicial da solução.....	117
2.3.4 Efeito da temperatura .....	117
<b>2.4 INVESTIGAÇÃO DAS INTERAÇÕES ENTRE A PHE E A SUPERFÍCIE DO ADSORVENTE ELABORADO POR FTIR .....</b>	<b>117</b>
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>118</b>
<b>3.1 ESTUDOS DE ADSORÇÃO .....</b>	<b>118</b>
3.1.1 Efeito do tempo de contato e da concentração do soluto.....	118
3.1.2 Efeito da dosagem do adsorvente .....	119
3.1.3 Influência do pH inicial da solução .....	120
3.1.4 Efeito da temperatura .....	123
<b>3.3 INVESTIGAÇÃO DAS INTERAÇÕES ENTRE A PHE E A SUPERFÍCIE DO ADSORVENTE ELABORADO POR FTIR .....</b>	<b>124</b>
<b>4 CONCLUSÃO .....</b>	<b>128</b>
<b>CAPÍTULO III: CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....</b>	<b>129</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>130</b>
<b>2 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>132</b>
<b>2.1 MATERIAIS .....</b>	<b>132</b>
<b>2.2 PREPARO DO ADSORVENTE.....</b>	<b>132</b>
<b>2.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO .....</b>	<b>132</b>
<b>2.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....</b>	<b>133</b>
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>136</b>
<b>3.1 CINÉTICA DE ADSORÇÃO MONOCOMPONENTE DA PHE .....</b>	<b>136</b>
<b>3.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO MONOCOMPONENTE DA TYR .....</b>	<b>143</b>



3.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO MONOCOMPONENTE DO TRP .....	151
4 CONCLUSÃO .....	159
<b>CAPÍTULO IV: EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO .....</b>	<b>160</b>
1 INTRODUÇÃO .....	161
2 MATERIAIS E MÉTODOS .....	163
2.1 MATERIAIS .....	163
2.2 PREPARO DO ADSORVENTE.....	163
2.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO .....	164
2.4 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO .....	165
2.4.1 Caracterização termodinâmica do processo.....	167
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	169
3.1 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO MONOCOMPONENTE DA PHE, TYR E TRP PELO ADSORVENTE ELABORADO....	169
3.2 ESTUDOS DE EQUILÍBRIO DA ADSORÇÃO MONOCOMPONENTE DA PHE EM CARVÃO ATIVADO COMERCIAL	173
3.3 ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DOS AMINOÁCIDOS PHE-TYR EM SISTEMA BINÁRIO .....	176
3.4 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO MONOCOMPONENTE DA PHE, DA TYR E DO TRP.....	177
4 CONCLUSÕES.....	179
CONCLUSÕES INTEGRADAS .....	181
SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....	183
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	184

# LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1.</b> CLASSIFICAÇÃO DAS HIPERFENILALANINEMIAS, DE ACORDO COM A ATIVIDADE ENZIMÁTICA E OS NÍVEIS SÉRICOS DE FENILALANINA .....	5
<b>TABELA 2.</b> PRESCRIÇÃO DIETÉTICA DE PHE, DE ACORDO COM OS NÍVEIS SÉRICOS OBTIDOS PELA TRIAGEM NEONATAL. ....	9
<b>TABELA 3.</b> COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DOS PRODUTOS DO SORO DO LEITE. ....	14
<b>TABELA 4.</b> ESCALA DE HIDROFOBICIDADE DE AMINOÁCIDOS AROMÁTICOS. ....	19
<b>TABELA 5.</b> PROPRIEDADES DE AMINOÁCIDOS AROMÁTICOS. ....	21
<b>TABELA 6.</b> CRITÉRIOS DE DISTINÇÃO ENTRE ADSORÇÃO FÍSICA E QUÍMICA. ....	30
<b>TABELA 7.</b> CLASSIFICAÇÃO DE POROS SEGUNDO UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA (IUPAC). ....	60
<b>TABELA 8.</b> PRODUÇÃO MUNDIAL E NACIONAL (SAFRA DE 2011) DE MATÉRIAS-PRIMA E DOS SEUS RESPECTIVOS RESÍDUOS. ....	71
<b>TABELA 9.</b> COMPOSIÇÃO QUÍMICA PARCIAL DOS PRINCIPAIS RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS. ....	72
<b>TABELA 10.</b> TEORES DE MATÉRIA SECA (MS), EXTRATO ETÉREO (EE), PROTEÍNA BRUTA (PB), FIBRA EM DETERGENTE ÁCIDO (FDA), FIBRA EM DETERGENTE NEUTRO (FDN), CELULOSE (CEL), LIGNINA (LIG) E HEMICELULOSE (HEM) NA MS DE SABUGO DE MILHO. ....	73
<b>TABELA 11.</b> COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DA BIOMASSA DE SABUGO DE MILHO (BASE SECA). ....	73
<b>CAPÍTULO I</b>	
<b>TABELA I 1.</b> CARACTERÍSTICAS POROSAS DO ADSORVENTE ELABORADO COMPARADA A DE OUTROS ADSORVENTES DA LITERATURA. ....	103
<b>TABELA I 2.</b> NÚMERO DE ONDA DAS BANDAS IDENTIFICADAS POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DO SABUGO DE MILHO E DO ADSORVENTE ELABORADO E SUAS RESPECTIVAS ATRIBUIÇÕES. ....	107
<b>TABELA I 3.</b> CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DA SUPERFÍCIE DO CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DE SABUGO DE MILHO. ....	108
<b>CAPÍTULO II</b>	
<b>TABELA II 1.</b> NÚMERO DE ONDA DAS BANDAS IDENTIFICADAS POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DO CARVÃO ATIVADO ANTES (CA), APÓS ADSORÇÃO DA PHE (CA+PHE) E DA PHE PURA COM SUAS RESPECTIVAS ATRIBUIÇÕES. ....	125
<b>CAPÍTULO III</b>	
<b>TABELA III 1.</b> EQUAÇÕES DOS MODELOS CINÉTICOS AVALIADOS NA MODELAGEM DOS DADOS EXPERIMENTAIS DE ADSORÇÃO. ....	134
<b>TABELA III 2.</b> PARÂMETROS DE DIVERSOS MODELOS CINÉTICOS NÃO LINEARES, CALCULADOS PARA DESCREVER O PROCESSO DE ADSORÇÃO DA PHE PELO ADSORVENTE ELABORADO A TEMPERATURA DE 25 °C .....	136
<b>TABELA III 3.</b> PARÂMETROS DE DIVERSOS MODELOS CINÉTICOS NÃO LINEARES, CALCULADOS PARA DESCREVER O PROCESSO DE ADSORÇÃO DA PHE PELO ADSORVENTE ELABORADO A TEMPERATURA DE 35 °C .....	137
<b>TABELA III 4.</b> PARÂMETROS DE DIVERSOS MODELOS CINÉTICOS NÃO LINEARES, CALCULADOS PARA DESCREVER O PROCESSO DE ADSORÇÃO DA PHE PELO ADSORVENTE ELABORADO A TEMPERATURA DE 45 °C .....	138
<b>TABELA III 5.</b> PARÂMETROS DE DIVERSOS MODELOS CINÉTICOS NÃO LINEARES, CALCULADOS PARA DESCREVER O PROCESSO DE ADSORÇÃO DA TYR PELO ADSORVENTE ELABORADO A TEMPERATURA DE 25 °C .....	145
<b>TABELA III 6.</b> PARÂMETROS DE DIVERSOS MODELOS CINÉTICOS NÃO LINEARES, CALCULADOS PARA DESCREVER O PROCESSO DE ADSORÇÃO DA TYR PELO ADSORVENTE ELABORADO A TEMPERATURA DE 25 °C .....	146
<b>TABELA III 7.</b> PARÂMETROS DE DIVERSOS MODELOS CINÉTICOS NÃO LINEARES, CALCULADOS PARA DESCREVER O PROCESSO DE ADSORÇÃO DA TYR PELO ADSORVENTE ELABORADO A TEMPERATURA DE 45 °C .....	147
<b>TABELA III 8.</b> PARÂMETROS DE DIVERSOS MODELOS CINÉTICOS NÃO LINEARES, CALCULADOS PARA DESCREVER O PROCESSO DE ADSORÇÃO DA TRP PELO ADSORVENTE ELABORADO A TEMPERATURA DE 25 °C .....	152
<b>TABELA III 9.</b> PARÂMETROS DE DIVERSOS MODELOS CINÉTICOS NÃO LINEARES, CALCULADOS PARA DESCREVER O PROCESSO DE ADSORÇÃO DA TRP PELO ADSORVENTE ELABORADO A TEMPERATURA DE 35 °C .....	153
<b>TABELA III 10.</b> PARÂMETROS DE DIVERSOS MODELOS CINÉTICOS NÃO LINEARES, CALCULADOS PARA DESCREVER O PROCESSO DE ADSORÇÃO DA TRP PELO ADSORVENTE ELABORADO A TEMPERATURA DE 45 °C .....	154
<b>CAPÍTULO IV</b>	
<b>TABELA IV 1.</b> EQUAÇÕES DOS MODELOS DE EQUILÍBRIO AVALIADOS NA MODELAGEM DOS DADOS EXPERIMENTAIS DE ADSORÇÃO. ....	166
<b>TABELA IV 2.</b> PARÂMETROS DOS MODELOS DE EQUILÍBRIO NÃO LINEAR DE LANGMUIR, FREUNDLICH, TEMKIN, REDLICH-PETERSON, KOBLE-CORRIGAN, GENERALIZADO E LANGMUIR-FREUNDLICH, PARA REMOÇÃO DA PHE, TYR E DO TRP EM SOLUÇÕES MONOCOMPONENTE. ....	171
<b>TABELA IV 3.</b> PARÂMETROS DOS MODELOS DE EQUILÍBRIO NÃO LINEAR DE LANGMUIR, FREUNDLICH, TEMKIN, REDLICH-PETERSON, KOBLE-CORRIGAN E GENERALIZADO, PARA REMOÇÃO DA PHE EM SOLUÇÕES MONOCOMPONENTE A 25 °C .....	174
<b>TABELA IV 4.</b> CAPACIDADE MÁXIMA DE ADSORÇÃO (QM) DE FENILALANINA BASEADO EM LANGMUIR DE VÁRIOS ADSORVENTES SUBMETIDOS A ENSAIOS A TEMPERATURA DE 25 °C. ....	175
<b>TABELA IV 5.</b> SISTEMAS BINÁRIOS DE ADSORÇÃO DA PHE E DA TYR A 25 °C E OS SEUS PARÂMETROS DE EQUILÍBRIO. ....	176
<b>TABELA IV 6.</b> PARÂMETROS TERMODINÂMICOS CALCULADOS PARA O PROCESSO DE ADSORÇÃO MONOCOMPONENTE DOS AMINOÁCIDOS AROMÁTICOS PELO ADSORVENTE ELABORADO. ....	177

# LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1.</b> ESTRUTURA BÁSICA DE UM AMINOÁCIDO. ....	15
<b>FIGURA 2.</b> AMINOÁCIDOS COM GRUPOS R APOLARES.....	16
<b>FIGURA 3.</b> AMINOÁCIDOS COM GRUPOS R POLARES SEM CARGA. ....	17
<b>FIGURA 4.</b> AMINOÁCIDOS COM GRUPOS R COM CARGA. ....	17
<b>FIGURA 5.</b> FORMAS IÔNICAS DE UM AMINOÁCIDO. ....	20
<b>FIGURA 6.</b> ISOTERMAS DE ADSORÇÃO. ....	34
<b>FIGURA 7.</b> CARVÃO COMUM COMPARADO AO CARVÃO ATIVADO.....	50
<b>FIGURA 8.</b> FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE CARVÃO MINERAL. ....	52
<b>FIGURA 9.</b> MECANISMO DE ATIVAÇÃO QUÍMICA DA CELULOSE COM $H_3PO_4$ COM A FORMAÇÃO DE ÉSTER DE (A) FOSFATO E (B) PIROFOSFATO (T < 450 °C). ....	57
<b>FIGURA 10.</b> REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA POROSA DE UM CARVÃO ATIVADO.....	60
<b>FIGURA 11.</b> TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	62
<b>FIGURA 12.</b> PRINCIPAIS GRUPOS FUNCIONAIS ENCONTRADOS NA SUPERFÍCIE DOS CARVÕES. ....	64
<b>FIGURA 13.</b> CURVAS DTG (A) TG (B) DA MATÉRIA BRUTA (SABUGOS DE MILHO). ....	74
<b>FIGURA 14.</b> CONSTITUIÇÃO ESTRUTURAL DAS PARTES DO SABUGO DE MILHO: 1) PALHA FINA; 2) PALHA GROSSA; 3) ANEL LENHOSO E 4) MEDULA. ....	75

## CAPÍTULO I

<b>FIGURA I 1.</b> CAPACIDADE DE ADSORÇÃO NO TEMPO (T) DO SABUGO DE MILHO ATIVADO COM ÁCIDO FOSFÓRICO E CARBONIZADO EM (◆) FORNO MUFLA E POR ENERGIA DE (■) MICRO-ONDAS. ....	93
<b>FIGURA I 2.</b> CAPACIDADE DE ADSORÇÃO NO TEMPO (T) DO SABUGO DE MILHO ATIVADO COM ÁCIDO FOSFÓRICO E CARBONIZADO EM FORNO MUFLA (◆) SEM FLUXO DE $N_2$ E (■) COM FLUXO DE $N_2$ .....	94
<b>FIGURA I 3.</b> CAPACIDADE DE ADSORÇÃO NO TEMPO (T) DO SABUGO DE MILHO ATIVADO COM ÁCIDO FOSFÓRICO E CARBONIZADO EM FORNO MUFLA A (◆) 500 °C; (■) 450 °C; (▲) 400 °C; (X) 350 °C; (O) 300 °C. ....	96
<b>FIGURA I 4.</b> EFEITO DA TEMPERATURA DE CARBONIZAÇÃO DO ADSORVENTE PRODUZIDO NO RENDIMENTO FINAL E NA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA FENILALANINA. ....	97
<b>FIGURA I 5.</b> EFEITO DA GRANULOMETRIA NA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DOS ADSORVENTES ELABORADOS COM DIÂMETRO MÉDIO DE GRÂNULOS DE (◆) 0,85 A 1,0 MM; (X) 0,425 A 0,85MM; (▲) 0,15 A 0,425 MM; (■) 0,15 A 0,85 MM. ....	98
<b>FIGURA I 6.</b> EFEITO DA GRANULOMETRIA DO ADSORVENTE PRODUZIDO NO RENDIMENTO EM MASSA E NA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA FENILALANINA. ....	100
<b>FIGURA I 7.</b> FOTOMICROGRAFIAS DO ADSORVENTE ELABORADO A UMA AMPLIAÇÃO DE (A) 300 X E (B) 400 X.....	101
<b>FIGURA I 8.</b> ISOTERMA DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE $N_2$ PELO ADSORVENTE ELABORADO.....	102
<b>FIGURA I 9.</b> CURVAS (A)TG E (B) DTG DO CARVÃO ATIVADO ELABORADO. ....	105
<b>FIGURA I 10.</b> ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURRIER DO (A) SABUGO DE MILHO CARBONIZADO, CSM, E DO (B) CARVÃO ATIVADO COM ÁCIDO FOSFÓRICO, CASM. ....	106
<b>FIGURA I 11.</b> CURVAS EXPERIMENTAIS PARA DETERMINAÇÃO DO PHPCZ DO ADSORVENTE PRODUZIDO EM (◆) PH INICIAL 3, (□) PH INICIAL 6 E (▲) PH INICIAL 11. ....	109

## CAPÍTULO II

<b>FIGURA II 1.</b> CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA SOLUÇÃO DE FENILALANINA EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES INICIAIS (◆) 200 $MG.L^{-1}$ , (■) 300 $MG.L^{-1}$ , (▲) 500 $MG.L^{-1}$ , (X) 750 $MG.L^{-1}$ , (*) 1000 $MG.L^{-1}$ E (●) 1500 $MG.L^{-1}$ A TEMPERATURA DE 25 °C. ....	118
<b>FIGURA II 2.</b> EFEITO DA DOSAGEM DO ADSORVENTE ELABORADO NO PROCESSO DE ADSORÇÃO DA FENILALANINA: (X) % ADSORVIDO E (◆) Q. ....	119
<b>FIGURA II 3.</b> DISSOCIAÇÃO DAS ESPÉCIES IÔNICAS DA MOLÉCULA DE FENILALANINA EM DIFERENTES PHs. ....	120
<b>FIGURA II 4.</b> EFEITO DO PH INICIAL NA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA FENILALANINA PELO ADSORVENTE PRODUZIDO.....	121
<b>FIGURA II 5.</b> CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA SOLUÇÃO DE FENILALANINA COM CONCENTRAÇÃO DE 1000 $MG.L^{-1}$ EM DIFERENTES TEMPERATURAS DO PROCESSO: (◆) 25 °C; (■) 35 °C E (▲) 45 °C. ....	123
<b>FIGURA II 6.</b> ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DO CARVÃO ATIVADO COM ÁCIDO FOSFÓRICO: (A) ANTES (CA), (B) APÓS O PROCESSO DE ADSORÇÃO DA PHE (CA+ PHE) E DA (C) L-PHE PURA. ....	124

## CAPÍTULO III

<b>FIGURA III 1.</b> MODELO DO GRÁFICO DE $R^2$ VERSUS NRMS % UTILIZADO PARA AVALIAÇÃO DOS AJUSTES DAS EQUAÇÕES CINÉTICAS LINEARES E NÃO LINEARES AOS DADOS EXPERIMENTAIS. ....	135
<b>FIGURA III 2.</b> RELAÇÃO ENTRE $R^2$ E NRMS %, UTILIZADOS PARA AVALIAÇÃO DOS AJUSTES DAS EQUAÇÕES CINÉTICAS LINEARES E NÃO LINEARES AOS DADOS EXPERIMENTAIS DA ADSORÇÃO DA PHE A 25 °C.....	139

<b>FIGURA III 3.</b> RELAÇÃO ENTRE $R^2$ E NRMS %, UTILIZADOS PARA AVALIAÇÃO DOS AJUSTES DAS EQUAÇÕES CINÉTICAS LINEARES E NÃO LINEARES AOS DADOS EXPERIMENTAIS DA ADSORÇÃO DA PHE A 35 °C.....	139
<b>FIGURA III 4.</b> RELAÇÃO ENTRE $R^2$ E NRMS %, UTILIZADOS PARA AVALIAÇÃO DOS AJUSTES DAS EQUAÇÕES CINÉTICAS LINEARES E NÃO LINEARES AOS DADOS EXPERIMENTAIS DA ADSORÇÃO DA PHE A 45 °C.....	140
<b>FIGURA III 5.</b> CINÉTICA DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA PARA ADSORÇÃO DE: (◆) PHE 200 MG.L <sup>-1</sup> , (■) 300 MG.L <sup>-1</sup> , (▲) PHE 500 MG.L <sup>-1</sup> , (x) 750 MG.L <sup>-1</sup> E (✱) PHE 1000 MG.L <sup>-1</sup> , PELO ADSORVENTE ELABORADO A TEMPERATURA DE: A) 25 °C, B) 35 °C E C) 45 °C.....	142
<b>FIGURA III 6.</b> EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL: (◆) 20 MG.L <sup>-1</sup> ; (■) 30 MG.L <sup>-1</sup> ; (▲) 50 MG.L <sup>-1</sup> ; (x) 75 MG.L <sup>-1</sup> E (✱) 100 MG.L <sup>-1</sup> E DO TEMPO DE CONTATO DA SOLUÇÃO PURA DE TYR NO PROCESSO ADSORTIVO A: A) 25 °C, B) 35 °C E C) 45 °C, COM LINHAS SÓLIDAS DO MODELO DE PSEUDO SEGUNDA ORDEM.....	143
<b>FIGURA III 7.</b> RELAÇÃO ENTRE $R^2$ E NRMS %, UTILIZADOS PARA AVALIAÇÃO DOS AJUSTES DAS EQUAÇÕES CINÉTICAS LINEARES E NÃO LINEARES AOS DADOS EXPERIMENTAIS DA ADSORÇÃO DA TYR A 25 °C.....	148
<b>FIGURA III 8.</b> RELAÇÃO ENTRE $R^2$ E NRMS %, UTILIZADOS PARA AVALIAÇÃO DOS AJUSTES DAS EQUAÇÕES CINÉTICAS LINEARES E NÃO LINEARES AOS DADOS EXPERIMENTAIS DA ADSORÇÃO DA TYR A 35 °C.....	148
<b>FIGURA III 9.</b> RELAÇÃO ENTRE $R^2$ E NRMS %, UTILIZADOS PARA AVALIAÇÃO DOS AJUSTES DAS EQUAÇÕES CINÉTICAS LINEARES E NÃO LINEARES AOS DADOS EXPERIMENTAIS DA ADSORÇÃO DA TYR A 45 °C.....	149
<b>FIGURA III 10.</b> CINÉTICA DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA PARA ADSORÇÃO DE: (◆) TYR 20 MG.L <sup>-1</sup> , (■) TYR 30 MG.L <sup>-1</sup> , (▲) TYR 50 MG.L <sup>-1</sup> , (x) TYR 75 MG.L <sup>-1</sup> E (✱) TYR 100 MG.L <sup>-1</sup> , PELO ADSORVENTE ELABORADO A TEMPERATURA DE: A) 25 °C, B) 35 °C E C) 45 °C.....	150
<b>FIGURA III 11.</b> EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL: (◆) 200 MG.L <sup>-1</sup> ; (■) 300 MG.L <sup>-1</sup> ; (▲) 500 MG.L <sup>-1</sup> ; (x) 750 MG.L <sup>-1</sup> E (✱) 1000 MG.L <sup>-1</sup> E DO TEMPO DE CONTATO DA SOLUÇÃO PURA DE TRP NO PROCESSO ADSORTIVO A: A) 25 °C, B) 35 °C E C) 45 °C, COM LINHAS SÓLIDAS DO MODELO DE ELOVICH.....	151
<b>FIGURA III 12.</b> RELAÇÃO ENTRE $R^2$ E NRMS %, UTILIZADOS PARA AVALIAÇÃO DOS AJUSTES DAS EQUAÇÕES CINÉTICAS LINEARES E NÃO LINEARES AOS DADOS EXPERIMENTAIS DA ADSORÇÃO DO TRP A 25 °C.....	155
<b>FIGURA III 13.</b> RELAÇÃO ENTRE $R^2$ E NRMS %, UTILIZADOS PARA AVALIAÇÃO DOS AJUSTES DAS EQUAÇÕES CINÉTICAS LINEARES E NÃO LINEARES AOS DADOS EXPERIMENTAIS DA ADSORÇÃO DO TRP A 35 °C.....	155
<b>FIGURA III 14.</b> RELAÇÃO ENTRE $R^2$ E NRMS %, UTILIZADOS PARA AVALIAÇÃO DOS AJUSTES DAS EQUAÇÕES CINÉTICAS LINEARES E NÃO LINEARES AOS DADOS EXPERIMENTAIS DA ADSORÇÃO DO TRP A 45 °C.....	156
<b>FIGURA III 15.</b> CINÉTICA DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA PARA ADSORÇÃO DE: (◆) TRP 200 MG.L <sup>-1</sup> , (■) TRP 300 MG.L <sup>-1</sup> , (▲) TRP 500 MG.L <sup>-1</sup> , (x) TRP 750 MG.L <sup>-1</sup> E (✱) TRP 1000 MG.L <sup>-1</sup> , PELO ADSORVENTE ELABORADO A TEMPERATURA DE: A) 25 °C, B) 35 °C E C) 45 °C.....	157

#### CAPÍTULO IV

<b>FIGURA IV 1.</b> MODELO DO GRÁFICO DE R2 VERSUS NRMS % UTILIZADO PARA AVALIAÇÃO DOS AJUSTES DOS MODELOS DE EQUILÍBRIO AOS DADOS EXPERIMENTAIS.....	167
<b>FIGURA IV 2.</b> ISOTERMAS DE ADSORÇÃO: A) PHE; B) TYR E C) TRP, NAS TEMPERATURAS DE: (◆) 25 °C, (▲) 35 °C E (✱) 45 °C PELO ADSORVENTE PRODUZIDO, COM LINHAS SÓLIDAS DO MODELO DE RENDLICH-PETERSON.....	169
<b>FIGURA IV 3.</b> RELAÇÃO ENTRE $R^2$ E NRMS %, UTILIZADOS PARA AVALIAÇÃO DOS AJUSTES DOS MODELOS DE EQUILÍBRIO.....	172
<b>FIGURA IV 4.</b> ISOTERMA DE ADSORÇÃO DA PHE PELO CARVÃO ATIVADO COMERCIAL A 25 °C, COM LINHA SÓLIDA DO MODELO DE FREUNDLICH.....	174

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\Delta G$	Energia livre de Gibbs
$\Delta H$	Variação da entalpia
$\Delta S$	Variação da entropia
BET	Brunauer, Emmet e Teller
BH4	Tetrahidrobiopterina
BJH	Barret, Joyner e Halenda
CA	Carvão ativado
CABC	Carvão ativado de borra de café
CAC	Carvão ativado comercial
CAF	Fibras de carvão ativado
CAG	Carvão ativado granular
CAP	Carvão ativado em pó
CASM	Carvão ativado de sabugo de milho
CATA	Carvão ativado de talos de algodão
CACD	Carvão ativado de grãos de café defeituosos
CSM	Carvão de sabugo de milho
DRIFT	Infravermelho com Transformada de Fourier por reflexão Difusa
$E_a$	Energia de ativação
FDA	Food and Drug Administration
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier
HDL	Hidróxidos-Duplo-Laminares
HPA	Hiperfenilalaninemias
IR	Infravermelho
K	Constante de equilíbrio
Mt	Milhões de toneladas
PAH	Fenilalanina hidroxilase
$pH_{PCZ}$	pH do ponto de carga zero
Phe	Fenilalanina
pI	Ponto isoelétrico
pkas	Acidez dos aminoácidos
PKU	Fenilcetonúria
$q_e$	Capacidade de adsorção no equilíbrio
$q_m$	Capacidade máxima de adsorção
$q_t$	Capacidade de adsorção no tempo t

R <sub>L</sub>	Fator de separação de Langmuir
TG	Termogravimetria
Trp	Triptofano
Tyr	Tirosina
WPC	Concentrado proteico do soro
WPH	Hidrolisado proteico do soro
WPI	Isolado Proteico do Soro

## RESUMO

A remoção da fenilalanina (Phe) é uma etapa necessária para a produção de hidrolisados protéicos usados na suplementação alimentar de pacientes portadores de fenilcetonúria. Dado a necessidade da redução dos custos no processo, este estudo avaliou a viabilidade do emprego do sabugo de milho, resíduo agrícola de grande abundância mundial, como material precursor de adsorventes utilizados para remoção de fenilalanina em solução aquosa. As condições ideais para a produção do adsorvente considerando a máxima capacidade de adsorção do aminoácido e maior rendimento do produto final foram: carbonização em forno convencional a 400°C sob atmosfera ambiente tendo o  $H_3PO_4$  como agente de ativação. O carvão ativado elaborado apresentou uma superfície composta por meso e microporos, bem definida, contendo grupos funcionais predominantemente ácidos. Um tempo de contato de 6 horas assegurou as condições de equilíbrio de adsorção. A capacidade máxima de adsorção da Phe pelo adsorvente foi altamente satisfatória, sendo superior quando comparada à de outros adsorventes descritos na literatura. Em pHs acima de 3 e abaixo de 8, as interações eletrostáticas foram favorecidas. A investigação das interações entre a Phe e o adsorvente foram avaliadas por análises em infravermelho. Os resultados mostraram uma tendência dos grupamentos amino e do anel aromático da molécula desse aminoácido se ligarem com as estruturas aromáticas e com o grupamento fosfato da superfície do carvão ativado. Os estudos cinéticos e de equilíbrio também foram conduzidos para soluções puras dos aminoácidos tirosina (Tyr) e triptofano (Trp), uma vez que esses aminoácidos poderão ser adsorvidos no processo de remoção da Phe em hidrolisados protéicos por serem mais hidrofóbicos. O aumento da temperatura do sistema provocou uma diminuição da capacidade de adsorção dos aminoácidos aromáticos, evidenciando um caráter exotérmico, comprovado também pelo valor negativo da entalpia dos sistemas estudados. Pelo formato das isotermas e pelo cálculo dos parâmetros termodinâmicos, o processo mostrou-se favorável e espontâneo. Os modelos cinéticos de pseudo segunda ordem e os modelos de equilíbrio de Langmuir-Freundlich, Temkin e Langmuir, foram os que forneceram os melhores ajustes aos dados experimentais. Esses modelos indicaram a presença de interações químicas, que também foram confirmadas pelos altos valores encontrados para energia de ativação. A mistura binária Phe-Tyr também foi avaliada pelo emprego dos modelos competitivos de Langmuir e Freundlich, já que uma das preocupações em relação aos substitutos protéicos tem sido a necessidade de suplementação de tirosina. Os resultados indicaram uma preferência pela adsorção da Phe na mistura, demonstrando o potencial uso do resíduo agrícola na produção de adsorvente para remoção de fenilalanina.

Palavras-chave: adsorção, fenilalanina, tirosina, triptofano, sabugo de milho.

## ABSTRACT

Phenylalanine (Phe) removal is a necessary step for production of protein hydrolysates appropriate for consumption by Phenylketonuria patients. Given the need to reduce production costs, in this study, the feasibility of employing corn cobs, an agricultural residue generated in high amounts worldwide, as precursor material in the production of adsorbents for Phe removal from model solutions was studied. Ideal conditions for preparation of the adsorbent, considering maximum adsorption capacity and yield, were treatment of the residue with  $\text{H}_3\text{PO}_4$  and activation at  $400^\circ\text{C}$ . The prepared activated carbon presented meso and micropores, and its surface was predominantly acid. A contact time of 6 hours was enough to ensure equilibrium conditions. Maximum uptake capacity of phenylalanine was deemed satisfactory, being higher comparable to values encountered in the literature for other adsorbents. Electrostatic interactions were favoured at pH values below 3 and above 8. Interactions between Phe and the adsorbent were evaluated by Infrared analysis. Results demonstrated a tendency of the amino functional groups and the aromatic rings of the Phe molecule to interact with the graphene structures and phosphate groups at the surface of the adsorbent. Adsorption of tyrosine (Tyr) and tryptophan (Trp) was also investigated, given that removal of such aromatic aminoacids in protein hydrolysates by adsorption can occur by the same mechanisms as those of Phe, and probably in larger quantities due to their higher hydrophobicity. An increase in temperature led to a decrease in adsorption capacity of all evaluated aminoacids, evidencing the exothermic characteristic of the process, corroborated by negative enthalpy values. Thermodynamic calculations and isotherm shapes indicated that the process is favorable and spontaneous. Adsorption kinetics were satisfactorily described by a pseudo-second-order model, whereas Langmuir-Freundlich, Langmuir and Temkin models provided the best fits for equilibrium description. Such models were also indicative of chemisorption, corroborated by high values of activation energy. Competitive adsorption of Phe-Tyr by the prepared adsorbent was also investigated, given the usual need to supplement the Phe-depleted protein hydrolysate with Tyr, since it is an essential aminoacid and it is usually simultaneously removed with Phe by adsorption. Results indicated Phe to have higher affinity for the adsorbent surface and thus Phe was predominantly adsorbed when present in solution with Tyr. Such results show that agricultural residues present a potential as materials for production of adsorbents for removal of phenylalanine from aqueous solutions.

Key-words: adsorption, phenylalanine, tyrosine, tryptophan, corncobs.



# 1 INTRODUÇÃO GERAL

A fenilcetonúria (PKU) é um dos mais comuns erros inatos do metabolismo causado pela deficiência parcial ou total da atividade da enzima fenilalanina hidroxilase. Esta enzima, ativa no fígado, é responsável por catalisar a oxidação do aminoácido fenilalanina (Phe) à tirosina (Tyr). A deficiência parcial ou total dessa enzima leva a um acúmulo de Phe e de outros metabólitos que ocasionam um grave dano cerebral e, conseqüentemente, retardo mental (RAMASWAMI & SMITH, 1997; HENDRIKSZ & WALTER, 2004; MONTEIRO & CÂNDIDO, 2006; GIOVANNINI *et al.*, 2007). O tratamento preconiza em rigoroso controle da ingestão proteica, de forma a manter os níveis de fenilalanina dentro dos limites que previnam o dano cerebral (SMITH *et al.*, 1990; HENDRIKSZ & WALTER, 2004).

A fenilalanina está presente em todas as proteínas, em proporções que variam de 3 a 6 % em massa (OUTINEN *et al.*, 1996). Devido à severa restrição a proteínas naturais, os fenilcetonúricos necessitam de uma fonte proteica isenta da Phe para garantir um desenvolvimento normal. Esta complementação envolve dois tipos de substitutos, a mistura de aminoácidos livres e os hidrolisados proteicos. No Brasil encontram-se apenas as misturas de aminoácidos livres obtidas por importação a elevados preços. Essas misturas apresentam odor e paladar desagradáveis, além de serem hiperosmóticas, podendo causar diarreia (MIRA & MARQUEZ, 2000; SPRONSEN *et al.*, 2001).

Uma alternativa para reduzir os custos dessa formulação seria a fabricação do produto através do aproveitamento de materiais biodisponíveis no país. Muitos trabalhos mencionam a utilização do soro de leite como alternativa para elaboração de hidrolisados proteicos que também apresentam a vantagem de possuir maior palatatividade. Porém, o soro do leite possui alto teor de fenilalanina, o que torna necessária a sua remoção (KITAGAWA *et al.*, 1987; SILVA *et al.*, 2005; LOPES, *et al.*, 2005; SILVA *et al.*, 2006; SILVA *et al.*, 2010; SOUZA, 2010).

Os métodos usados para a remoção de Phe baseiam-se na liberação deste aminoácido por hidrólise química ou enzimática, sendo posteriormente removido por tratamentos diferenciados (MOSZCZYNSKI & IDIZIAK, 1993; SHIMAMURA *et al.*, 1999). Vários métodos são utilizados para a remoção, como adsorção em carvão ativado ou resinas de adsorção, cromatografia de troca iônica, peneira molecular ou filtração em gel, além de desaminação deste aminoácido pela enzima fenilalanina amônia liase. A escolha do método deve considerar a praticidade, a reprodutibilidade e

a relação custo/eficiência de cada tratamento (LOPEZ-BAJONERO *et al.*, 1991; OUTINEN *et al.*, 1996; MOSZCZYNSKI & IDZIAK, 1993).

Nesse sentido, o emprego do carvão ativado comercial ainda é a alternativa mais viável e, por isso, a mais utilizada na remoção de aminoácidos em solução, quando comparado aos métodos previamente citados (TITUS *et al.*, 2003). Contudo, esse procedimento ainda gera um aumento considerável no custo das formulações. Lin e Juang (2009) relataram uma diferença de US\$ 2–4/kg à US\$ 20–22/kg no preço dos carvões ativados dependendo da qualidade do carvão em si e da crescente demanda por esse produto. Tanto às dispendiosas etapas envolvidas na sua elaboração quanto à baixa seletividade adsorptiva associada às perdas durante a sua regeneração e à recuperação dos componentes adsorvidos, também contribuem para o aumento nos gastos do carvão ativado comercial (POLLARD *et al.*, 1992). Assim, recentes pesquisas têm focado no desenvolvimento de adsorventes alternativos de baixo custo, renováveis, eficientes e disponíveis localmente (OLIVEIRA & FRANCA, 2008; FRANCA & OLIVEIRA, 2010; TSAI & CHEN, 2010; NUNES *et al.* 2011).

O sabugo de milho é um resíduo de elevado potencial para produção de adsorventes (CHANG *et al.*, 2000; TSAI *et al.*, 2001; EL-HENDAWY, 2003; TSENG *et al.*, 2006; PETERNELE *et al.*, 2006; CAO *et al.*, 2006; SANTOS *et al.*, 2007; GARG *et al.*, 2007; ELIZALDE-GONZALEZ *et al.*, 2008; ŠCIBAN *et al.*, 2008; AWORN *et al.*, 2009; SUN & WEBLEY, 2010; BAGHERI *et al.*, 2011; NJOKU & HAMEED, 2011; WU *et al.*, 2011) e encontra-se em abundância no Brasil. Para cada 100 kg de espigas de milho, aproximadamente 20 kg são formados pelo sabugo (BARBOSA, 2004). A produção brasileira de milho esperada para a safra 2011/12 deverá ficar em 59,21 milhões de toneladas, com variação de 2,9% em relação à safra passada, quando foram colhidas 57,51 milhões de toneladas. Esta estimativa é baseada em uma safra normal, e as variações para mais ou para menos estarão relacionadas à maior ou menor influência dos fatores de produção durante o transcurso de todo o ciclo produtivo (CONAB, 2012). Baseando-se nestes dados, estima-se que, em 2012, o Brasil produzirá aproximadamente 11 milhões de toneladas de sabugo de milho. Ainda não há registros na literatura sobre estudos envolvendo a adsorção da Phe em adsorventes preparados a partir desse material.

Muitos estudos tem examinado o preparo de carvões a partir de resíduos agrícolas lignocelulósicos ativados quimicamente com ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) com o intuito de minimizar os custos e os impactos ambientais (GUO & ROCKSTRAW, 2007). Esse agente ativante também permite a eliminação de compostos de lixiviação por simples

lavagens com água (PUZIY *et al.*, 2005) e o emprego de temperaturas mais brandas de ativação (em torno de 400 a 500 °C), o que gera um maior rendimento do produto final, além dos carvões ativados pelo H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> apresentarem capacidade de permuta catiônica química são termicamente estáveis (PUZIY *et al.*, 2002). Estudos prévios realizados com a torta prensada de grãos de café defeituosos ativada quimicamente com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> demonstraram o bom desempenho do material adsorvente elaborado na remoção da Phe em solução (Clark *et al.*, 2012).

Outro fator de grande importância nos estudos de adsorção é a característica do sistema em que o adsorvato se encontra. Quando dois ou mais adsorvatos existem num sistema com a possibilidade de ocupar a mesma superfície do adsorvente, a adsorção apresenta-se como multicomponente, tornando as isotermas mais complexas. Neste caso, as interações que ocorrem entre as diferentes espécies de adsorvato existentes são de fundamental importância (VIEIRA, 2008).

Nos processos de hidrólise proteica, ocorre à liberação de peptídeos e aminoácidos livres. Assim, esse sistema caracteriza-se como multicomponente. Doulia *et al.* (2001) demonstraram que os aminoácidos aromáticos triptofano, fenilalanina e tirosina são preferencialmente adsorvidos quando em solução com outros aminoácidos, devido à sua maior hidrofobicidade. Assim, a adsorção multicomponente da Phe em uma solução em que apenas os aromáticos estejam presentes pode proporcionar um cenário razoável do que aconteceria durante o processo.

Devido à dificuldade de se obter dados experimentais, mesmo para sistemas multicomponentes mais simples, as informações necessárias sobre o equilíbrio multicomponente são, na grande maioria dos casos, conseguidos a partir de isotermas monocomponente (RAMALHO, 1993). Apesar da predicação e avaliação do equilíbrio de adsorção em sistemas multicomponentes ser de grande importância na aplicação prática, ainda é desafiador e existem poucos estudos a respeito.

Diante do exposto, o objetivo principal deste trabalho foi investigar o potencial do sabugo de milho como matéria prima para produção de carvão ativado quimicamente com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e os mecanismos envolvidos no processo de remoção da Phe em sistemas monocomponente e em mistura binária pela presença da Tyr.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Devido às restrições econômicas existentes com relação ao uso de carvão ativado comercial na etapa de remoção de aminoácidos em hidrolisados proteicos e ao interesse na utilização de resíduos agrícolas, agregando valor a esses, este trabalho pretende demonstrar a viabilidade da utilização do sabugo de milho como precursor no preparo de adsorvente, visando à remoção da Phe em solução pura e na presença da Tyr. Além disso, investigar o comportamento adsorptivo dos outros aminoácidos aromáticos (Tyr e Trp) em sistema monocomponente pelo adsorvente elaborado.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Os objetivos específicos podem ser discriminados como:

1. Estabelecer as melhores condições empregadas nas etapas de elaboração do material adsorvente considerando sua capacidade máxima de adsorção e rendimento final;

2. Verificar o desempenho do adsorvente preparado, considerando aspectos tais como: cinética de adsorção, dinâmica de adsorção, efeito da concentração de adsorvente e de adsorvato, efeito do pH, efeito da temperatura e equilíbrio de adsorção;

3. Investigar o mecanismo controlador durante o processo de adsorção da Phe pelo adsorvente elaborado tanto em sistema unitário como em mistura binária pela presença da Tyr;

4. Investigar o comportamento cinético e no equilíbrio de adsorção para os demais aminoácidos aromáticos (Tyr e Trp) em soluções aquosas puras.

5. Comparar o desempenho e as características do adsorvente elaborado a partir do sabugo de milho com as do elaborado, em estudos prévios, a partir de grãos de café defeituosos.

6. Comparar a capacidade máxima de adsorção do adsorvente elaborado com a de um carvão ativado comercial e com a dos demais adsorventes listados na literatura que foram empregados para remover Phe em solução.

## 3 REVISÃO DE LITERATURA

### 3.1 HIPERFENILALANINEMIAS

As hiperfenilalaninemias (HPA) constituem uma desordem primária do sistema de hidroxilação da fenilalanina (Phe), de caráter autossômico recessivo, podendo ser causada pela deficiência da enzima hepática fenilalanina hidroxilase (PAH) (EC1 14.16.1) ou das enzimas que sintetizam ou reduzem a coenzima tetrahydrobiopterina (BH4) (MIRA & MARQUEZ, 2000).

De acordo com o erro metabólico envolvido, as hiperfenilalaninemias podem ser divididas em três grandes grupos. O primeiro relaciona-se com a deficiência da atividade da enzima PAH, sendo esse grupo subdividido em três subgrupos em função do nível de atividade da PAH presente. Os segundo e terceiro grupos estão relacionados com a deficiência na atividade das enzimas que catalisam a regeneração e a biossíntese do cofator, respectivamente, sendo denominada PKU atípica ou HPA não fenilcetonúria (MIRA & MARQUEZ, 2000; SANTOS *et al.*, 2003).

As hiperfenilalaninemias são classificadas de acordo com a atividade enzimática e os níveis séricos de fenilalanina, constatados por dosagens sanguíneas frequentes (Tabela 1).

**Tabela 1.** Classificação das hiperfenilalaninemias, de acordo com a atividade enzimática e os níveis séricos de fenilalanina.

<b>Tipo</b>	<b>Atividade Enzimática</b>	<b>Phe sérica (<math>\mu\text{mol/L}</math>)</b>	<b>Tolerância máxima Phe (mg/dia)</b>
PKU Clássica	<1%	>1200	250 – 350
PKU Leve	1-3%	600 - 1200	< 1000
HPP*	>3%	240 - 600	> 1000

HPP= Hiperfenilalaninemia permanente.

PKU= fenilcetonúria

Adaptado de Martins *et al.* (1996)

A forma leve é caracterizada por deficiência na atividade da enzima fenilalanina hidroxilase, porém os níveis séricos de fenilalanina apresentam-se entre 600-1200  $\mu\text{mol/L}$ , inferiores aos encontrados na fenilcetonúria clássica. Entretanto, o indivíduo deve ser submetido à dieta, porém com restrições mais moderadas do que na fenilcetonúria clássica (TRAHMS, 1998).

A HPA permanente ou benigna não apresenta alterações clínicas aparentes e, em geral, não exige tratamento dietético. As concentrações séricas de fenilalanina neste distúrbio não excedem a 600  $\mu\text{mol/L}$  (TRAHMS, 1998). Distúrbios no metabolismo do BH<sub>4</sub>, cofator essencial no metabolismo da fenilalanina, também provocam o aumento da concentração sanguínea de fenilalanina. Este tipo raro de hiperfenilalaninemia era antigamente rotulado de fenilcetonúria maligna, uma vez que dietas pobres em fenilalanina não impedem a deterioração neurológica. O tratamento para esta deficiência inclui, além da dieta restrita em fenilalanina, a utilização de medicamentos específicos, tais como o L-DOPA, 5-OH-triptofano e BH<sub>4</sub> (SCRIVER, 1997; MARTINS *et al.*, 1996).

Existem ainda casos de HPA materna, na qual a alta concentração de Phe na mãe produz uma síndrome clínica no feto. Uma hipótese para a patogênese dessa síndrome seria a inibição no transporte competitivo de outros aminoácidos aromáticos (triptofano e tirosina) através da placenta, provocados pelos elevados níveis de fenilalanina sanguíneos, acarretando baixa disponibilidade de tirosina para o desenvolvimento fetal. Há significativo aumento na incidência de retardo do crescimento (40%) e microcefalia (73%) (MIRA & MARQUEZ, 2000).

Deve-se citar ainda a HPA transitória ou neonatal, que é aparentemente benigna, não exigindo tratamento. A ocorrência desse tipo de HPA está frequentemente relacionada com prematuridade, fornecimento precoce de formulações dietéticas com elevada concentração de proteínas, diluição inadequada ou hiperfervura do leite (STARLING *et al.*, 1999)

### **3.1.1 Fenilcetonúria Clássica**

A fenilcetonúria (PKU), como é mundialmente conhecida, é uma doença metabólica, transmitida geneticamente de forma autossômica recessiva, causada por uma mutação no gene que codifica a enzima fenilalanina-hidroxilase, ativa no fígado e responsável pela transformação do aminoácido fenilalanina (Phe) em tirosina (Tyr). É a mais grave das hiperfenilalaninemias, causada pela deficiência da enzima fenilalanina-hidroxilase, e o não tratamento é associado com o alto risco do desenvolvimento cognitivo prejudicado.

A PKU clássica, de maior incidência entre as variantes, apresenta mudanças nos níveis de tirosina, excreção de diversos metabólitos da Phe na urina e reduzida ou nenhuma atividade PAH (fenilalanina hidroxilase). Indivíduos com PKU clássica que

não restringem a Phe da dieta podem desenvolver um grave, progressivo e irreversível atraso do desenvolvimento neuropsicomotor (MIRA & MARQUEZ, 2000). No Brasil a prevalência de fenilcetonúria, segundo o Ministério da Saúde era estimada em 1:12.000 a 15.000 nascidos vivos, sendo que em Minas Gerais ocorre a cada 20.000 nascimentos (MONTEIRO & CÂNDIDO, 2006; AGUIAR, 2002).

Os pacientes fenilcetonúricos apresentam deficiência na pigmentação (cabelo e pele claros) devido à inibição completa da hidroxilação da tirosina pela tirosinase (primeira etapa na formação do pigmento melanina), eczemas, complicações neurológicas e algumas vezes atividade autística (MIRA & MARQUEZ, 2000). Porém, não há anormalidades aparentes ao nascimento, pois o fígado materno protege o feto. Os níveis sanguíneos de fenilalanina do recém-nascido fenilcetonúrico aumentam nas primeiras semanas com a alimentação proteica, incluindo o leite materno (MONTEIRO & CANDIDO, 2006).

Os metabólitos fenilactato, fenilacetato e fenilpiruvato são encontrados em quantidades elevadas na urina de pacientes fenilcetonúricos, não sendo normalmente encontrados na urina de indivíduos normais. Como consequência, o acúmulo desses metabólitos e de Phe no plasma, acarreta problemas no sistema nervoso central, como falhas no andar e falar, hiperatividade, tremor, microencefalia, falhas no crescimento e retardo mental (MIRA & MARQUEZ, 2000).

### **3.1.1.1 Tratamento**

A principal meta do tratamento da fenilcetonúria é manter a concentração sanguínea de fenilalanina em níveis limites seguros (120-360  $\mu\text{mol/L}$ ; e mulheres grávidas 120-240  $\mu\text{mol/L}$ ), sendo conseguido através da introdução de dieta com baixo nível de fenilalanina. A concentração elevada de fenilalanina no sangue é neurotóxica, pois compete com outros aminoácidos aromáticos para o transporte através da barreira hemato-encefálica resultando em uma deficiência de metabólitos necessários ao desenvolvimento do sistema nervoso central. Um dos objetivos da dieta é, portanto, evitar um aumento crônico da concentração sanguínea de fenilalanina e, conseqüentemente, no tecido cerebral, o que pode conduzir a danos do sistema neuronal e comportamental (GIOVANNINI *et al.*, 2007).

Alguns estudos relacionados à ingestão oral de Phe por crianças com PKU revelaram que estas apresentavam ingestão adequada de proteínas. Entretanto, as calorias, cálcio, ferro, zinco e cobre estavam abaixo da recomendação, enfatizando-se

a importância da vigilância nutricional em fenilcetonúricos (ACOSTA, 1998; WAITZBERG, 2000).

A ingestão dietética para os fenilcetonúricos envolve a regulação cuidadosa dos níveis de L-fenilalanina com ingestão menor que 500 mg/dia, quantidade esta suficiente para prevenir sua acumulação em excesso na circulação sanguínea e satisfazer as necessidades nutricionais (SARKISSIAN & GÁMEZ, 2005).

A dieta deve ser iniciada o mais precocemente possível, preferencialmente até os 21 dias de vida, visando manter os níveis séricos nos valores de referência, de acordo com a idade, promovendo assim o crescimento pândero-estatural e o desenvolvimento neuropsicomotor e mental adequados. Atualmente, preconiza-se que o tratamento deva ser realizado por toda a vida (ACOSTA & YANNICELLI, 1997). Crianças com diagnóstico tardio podem iniciar o tratamento em qualquer idade. A prática clínica comprova as vantagens da instituição da dieta nestes casos, quando o retardo mental já é evidente e irreversível. As crianças e adolescentes tornam-se mais sociáveis, há melhora da concentração e aprendizado nas escolas especiais, além de melhorar a hiperatividade.

Segundo Acosta (1998), a adequação dietética é avaliada pelos parâmetros de controle dos níveis séricos de fenilalanina, ganho de peso e altura satisfatórios e registros alimentares de 72 horas de acordo com a prescrição. A dieta visa controlar a ingestão de Phe existente em quase todas as proteínas e deve promover a adequação do aporte calórico e demais nutrientes, assim como o controle dos níveis séricos de fenilalanina. A definição da dieta em função da oferta de Phe é estimada, a partir da primeira consulta, pelos níveis séricos de fenilalanina de acordo com a Tabela 2.

Uma dieta com baixo nível de fenilalanina pode prevenir problemas cognitivos. Entretanto, é uma opção difícil para adolescentes e adultos. Embora existam muitas tentativas para a melhora dos produtos isentos ou com baixa quantidade de fenilalanina, esses ainda continuam com propriedades sensoriais insatisfatórias (SARKISSIAN & GÁMEZ, 2005).

Acosta (1998) recomenda uma ingestão proteica 50% maior para crianças fenilcetonúricas em uso de fórmulas especiais constituídas de misturas de aminoácidos, considerando as alterações na absorção de aminoácidos isolados. Esta recomendação é atingida utilizando os alimentos permitidos com baixos teores de Phe e suplementos especiais isentos de Phe.



**Tabela 2.** Prescrição dietética de Phe, de acordo com os níveis séricos obtidos pela triagem neonatal.

<b>Phe sérica (µmol/L)</b>	<b>( mg/dL)</b>	<b>Phe na dieta (mg/kg/dia)</b>
< 605	<10	70
605 – 1210	10 - 20	55
1211 – 1815	21 - 30	45
1816 – 2420	31 - 40	35
>2420	>40	25

Adaptado de Acosta & Yannicelli (1997)

### **3.1.1.1.1 Substitutos proteicos**

O tratamento da fenilcetonúria clássica requer severa restrição de proteína natural e o consumo de substitutos proteicos. Os substitutos apresentam todos os aminoácidos com exceção da fenilalanina e permitem o suprimento acima de 75% da recomendação proteica em pacientes com fenilcetonúria clássica. Algumas preparações ainda contêm as quantidades suficientes para atender os requerimentos diários em vitaminas, minerais e elementos traços (MACDONALD & D’CUNHA, 2007).

Os substitutos proteicos tradicionais são oferecidos na forma de bebidas, entretanto, quando dissolvidos em água, geralmente apresentam sabor amargo, cheiro desagradável, hiperosmolaridade da solução, devendo ser administrados em grandes volumes (MACDONALD *et al.*, 1997). Estudo com crianças de idade entre 1-5 anos que apresentavam problemas com alimentação, revelou que 48% das mães alegaram que seus filhos tinham dificuldades em continuar o tratamento com substitutos proteicos, sendo que, a maioria o ingeria na forma líquida, como bebida (MACDONALD *et al.*, 1997).

Existem poucos substitutos proteicos desenvolvidos para jovens e adultos. Esses, entretanto, raramente atingem o controle do nível de fenilalanina sanguínea recomendado, o que pode estar relacionado com a sua baixa aceitação (MACDONALD, *et al.*, 2004).

Os substitutos proteicos tradicionais com carboidratos adicionais vêm sendo substituídos por aqueles com um maior conteúdo de aminoácidos, reduzido teor de carboidratos e adição extra de vitaminas e minerais. Esses novos substitutos proteicos apresentam volume reduzido e contém todas as vitaminas essenciais, minerais e elementos traços (MACDONALD *et al.*, 2004).

Uma das preocupações em relação aos substitutos proteicos tem sido a suplementação de tirosina. O trabalho de SPRONSEN *et al.*, (2001) demonstrou uma incapacidade de dietas enriquecidas com tirosina em manter os níveis da mesma,

havendo uma diminuição da concentração da tirosina com a queda da concentração da fenilalanina.

De acordo com estudos de MACDONALD *et al.* (2004), os substitutos proteicos são componentes essenciais para o tratamento dietético de fenilcetonúricos, entretanto como eles têm pouca aceitação pelos pacientes é necessário mais pesquisas para melhorar a composição e qualidade desses produtos.

#### **3.1.1.1.1 Mistura de aminoácidos**

As misturas de L-aminoácidos foram adotadas desde a década de 80, sendo constituídas por uma mistura de aminoácidos livres, isentas de fenilalanina que fornecem o suprimento proteico, podendo ser acrescidas de carboidratos, gorduras, minerais, vitaminas e elementos-traços para suprir as necessidades nutricionais de diversas faixas etárias (MIRA & MARQUEZ, 2000).

Essas misturas, apesar da facilidade na prescrição e distribuição aos pacientes, possuem odor e paladar desagradáveis, além de serem monótonas dispendiosas e hiperosmóticas. Sua administração que deveria ocorrer em pequenas porções durante o decorrer do dia, frequentemente é feita de uma só vez, levando a um prejuízo na sua utilização biológica e aumento da metabolização dos aminoácidos por via oxidativa (MIRA & MARQUEZ, 2000, GUADIX *et al.*, 2000).

Existem diversas formulações disponíveis no mercado, sendo que no Brasil estão disponíveis mediante a sua importação e apresentam elevado custo. Dentre essas formulações se encontram o Lofenalac (com alto teor calórico), PKU-1, PKU-2 e PKU-3 (isentos da adição de gordura e teor reduzido de carboidratos, formulados para faixas etárias específicas) e outros como XP Analog, XP Maxamaid e XP Maxamum, que contêm 5 mg de Phe ou menos, sendo que o XP Maxamaid e XP Maxamum não contêm lipídios.

Assim, a utilização de hidrolisados proteicos seria uma boa alternativa para reduzir os custos e obter formulações de ingestão mais prazerosa.

#### **3.1.1.1.2 Hidrolisados proteicos com baixo teor de fenilalanina**

Os hidrolisados proteicos são fontes de nitrogênio utilizadas primeiramente para o uso nutricional de indivíduos que apresentam necessidades nutricionais e ou fisiológicas não cobertas pela alimentação convencional (MIRA & MARQUEZ, 2000). Os hidrolisados proteicos enzimáticos constituem-se de peptídeos de cadeia curta com composição característica de aminoácidos e massa molecular definida, sendo

altamente desejáveis no desenvolvimento de formulações específicas. Eles apresentam importantes vantagens em relação às misturas de aminoácidos, em que o componente proteico consiste exclusivamente de aminoácidos livres, os quais são mais difíceis de serem absorvidos quando comparados aos oligopeptídeos (especialmente di- e tripeptídios). Os peptídeos apresentam ainda menor hiperosmolaridade do que a mistura de aminoácidos sendo melhores absorvidos e evitando problemas osmóticos (CLEMENTE, 2000).

A produção de hidrolisados proteicos isentos de fenilalanina iniciou-se no Japão nos anos 70, na tentativa de se obter concentrados proteicos inodoros, sem cor e sem sabor a partir de proteínas de soja e de peixe, através da proteólise enzimática (MIRA & MARQUEZ, 2000).

Em geral, no processo de produção de hidrolisados proteicos com baixo teor de Phe, são utilizadas no mínimo, duas enzimas, uma das quais com especificidade para aminoácidos aromáticos (pepsina, carboxipeptidases) e outra com especificidade ampla, agindo sobre a maioria das ligações peptídicas, como a papaína e proteases de diversas origens com a consequente exposição deste aminoácido, seguida da sua remoção por um meio adsorvente (SHIMAMURA *et al.*, 1999; LOPES, 2002; SOARES *et al.*, 2006).

Se o hidrolisado proteico apresentar características sensoriais indesejáveis, recomenda-se a realização da reação de plasteína que consiste na condensação peptídeo-peptídeo, útil para a remoção do paladar amargo e para a incorporação de tirosina e triptofano, parcialmente perdidos durante a hidrólise enzimática (LOPES, 2002; MIRA & MARQUEZ, 2000; SOARES *et al.*, 2006).

Dentre as diversas fontes proteicas que podem ser utilizadas no preparo dos hidrolisados, a caseína é a escolhida na maioria dos casos (SHIMAMURA *et al.*, 1999; NEVES *et al.*, 2004). Entretanto, no Brasil essa proteína é normalmente importada, o que eleva os custos de produção (LAMAS *et al.*, 2001).

As formulações especiais para fenilcetonúricos são elaboradas utilizando-se os hidrolisados proteicos com baixo teor de Phe como fonte de proteína (maior proporção de di- e tripeptídeos), acrescidos de gordura, carboidratos, minerais e/ou elementos-traço. Normalmente os aminoácidos lisina e cistina são adicionados após esta etapa para repor eventuais perdas durante a secagem (TESMER *et al.*, 1998).

No Brasil, alguns estudos mostram que a utilização do soro de leite para elaboração de hidrolisados proteicos isentos de Phe, representa uma ótima alternativa

para o desenvolvimento dessas formulações complementares (KITAGAWA *et al.*, 1987; SILVA *et al.*, 2005; LOPES, *et al.*, 2005; SILVA *et al.*, 2006; SOUZA, 2010).

#### **3.1.1.1.2.1 Proteínas do soro do leite**

O leite apresenta-se como uma emulsão líquida em que a fase contínua é formada de água e substâncias hidrossolúveis ao passo que a fase interna ou descontínua é formada, principalmente, de micelas de caseína e de glóbulos de gordura. O leite de vaca, o mais importante do ponto de vista comercial e industrial, é composto de água, 87,3%, e sólidos totais, 12,7%, assim distribuídos: proteínas totais, 3,3 a 3,5%; gordura, 3,5 a 3,8%; lactose, 4,9%; além de minerais, 0,7%, e vitaminas (SGARBIERI, 1996).

As proteínas do leite podem ser classificadas em quatro grupos, de acordo com suas propriedades físico-químicas e estruturais: a) caseínas; b) proteínas do soro; c) proteínas das membranas dos glóbulos de gordura; d) enzimas e fatores de crescimento (SGARBIERI, 1996; LOURENÇO, 2000).

As proteínas do soro constituem ingredientes dos mais valorizados pelas suas excelentes propriedades nutritivas, tecnológicas e funcionais. Suas propriedades nutritivas e tecnológicas derivam da composição em aminoácidos que atendem à maioria das exigências fisiológicas do ser humano (CHEFTEL *et al.*, 1989; SWAISGOOD, 1982) e de suas propriedades físico-químicas, que proporcionam propriedades funcionais de grande interesse tecnológico como: solubilidade, absorção e retenção de água e de gordura, capacidade emulsificante e estabilidade das emulsões, capacidade espumante e estabilidade de espuma, geleificação, formação de filmes comestíveis e biodegradáveis, formação de micropartículas, melhoria nas propriedades sensoriais e na aceitação dos produtos (MODLER, 2000).

O soro de leite bovino é um subproduto da fabricação do queijo ou da caseína, com estimativa de geração global de 145 bilhões de quilograma por ano, que, uma vez descartados diretamente nos mananciais de água, representa o mais sério problema de poluição causado pelos laticínios (100 Kg de soro tem potência de poluição equivalente aos despejos produzidos por 45 pessoas/dia). Embora exista a possibilidade de tratamento desse material e reaproveitamento com agregação de valor ao mesmo, durante décadas, essa parte do leite era dispensada pela indústria de alimentos. Atualmente muitos produtores ainda optam por sua utilização parcial como subproduto destinado a alimentação animal, descartando o excedente diretamente nos rios. Além da poluição ambiental, o descarte do soro é também um desperdício de material

proteico e de outros nutrientes, uma vez que detém cerca de 55% dos nutrientes do leite. (SISO, 1996; ALMEIDA *et al.*, 2001).

A partir da década de 70, cientistas passaram a estudar as propriedades das proteínas do soro do leite. As proteínas do soro possuem alto valor nutricional, contendo alto teor de aminoácidos essenciais, especialmente os de cadeia ramificada. Em 1971, Paavo Airola, descreveu-as como parte importante no tratamento e prevenção de flatulências, prisão de ventre e putrefação intestinal (GROZIAK & MILLER, 2000; SALZANO, 2002; LÖNNERDAL, 2003). Em relação aos aspectos nutricionais e fisiológicos, as proteínas do soro podem ser utilizadas em diversos suplementos, na forma nativa ou pré-digeridas, como por exemplo, na formulação de hidrolisados proteicos para pacientes com várias síndromes de má absorção intestinal e com intolerância as proteínas do leite (FREITAS *et al.*, 1993; BOZA *et al.*, 1995), para idosos, atletas e dietas de controle de peso (FROKJAER, 1994) e para pacientes fenilcetonúricos (KITAGAWA *et al.*, 1987; SHIMAMURA *et al.*, 1999; CLEMENTE, 2000).

O soro de leite pode exibir diferenças na sua composição de macronutrientes e micronutrientes dependendo de inúmeras variáveis, dentre elas a fonte de origem e a forma utilizada para sua obtenção. De acordo com o procedimento de separação da caseína obtêm-se dois tipos de soro: o soro ácido (pH < 5,0) e o soro doce (pH 6,0-7,0). O soro doce é obtido no processo de coagulação enzimática (enzima quimosina), enquanto o soro ácido resulta da precipitação ácida no pH isoelétrico (pH = 4,6) (SGARBIERI, 2004). O soro ácido geralmente contém maior teor de minerais e menor conteúdo de proteínas que o soro doce, sendo seu uso em alimentação mais limitado devido ao seu sabor ácido e ao elevado teor salino (SISO, 1996).

Também é importante considerar a metodologia empregada para estabelecer os valores referentes às determinações físico-químicas do soro e por isso, no Brasil, a legislação vigente adota uma metodologia como sendo a oficial (BRASIL, 2003).

Venturoso *et al.*, (2007) ao comparar diferentes metodologias para análise da composição química do soro de leite com a oficial, encontraram diferentes resultados, comprovando a importância da escolha adequada do método. Os resultados encontrados pelos autores, conforme metodologia oficial, em 100g de soro do leite obtido pela produção de queijo Minas Frescal foram, em média, 1,030 g.cm<sup>-3</sup> para densidade; 7g de extrato seco desengordurado; 0 g de lipídios e 0,8g de proteína.

Para efeito do desenvolvimento do presente trabalho, os valores citados a cima foram considerados como base para estudo.

As proteínas solúveis do soro do leite apresentam um considerável perfil de aminoácidos (SGARBIERI, 2004; TORRES, 2005). De acordo com Etzel (2004), a composição média de aminoácidos é de 4,9 mg de alanina, 2,4 mg de arginina, 3,8 mg de asparagina, 10,7 mg de ácido aspártico, 1,7 mg de cisteína, 3,4 mg de glutamina, 15,4 mg de ácido glutâmico, 1,7 mg de glicina, 1,7 mg de histidina, 4,7 mg de isoleucina, 11,8 mg de leucina, 9,5 mg de lisina, 3,1 mg de metionina, 3,0 mg de fenilalanina, 4,2 mg de prolina, 3,9 mg de serina, 4,6 mg de treonina, 1,3 mg de triptofano, 3,4 mg de tirosina e 4,7 mg de valina, por grama de proteína.

Com o advento de técnicas de fracionamento por membrana incluindo ultrafiltração, osmose reversa, e microfiltração, foi possível o desenvolvimento de produtos à base do soro do leite. Esses produtos incluem a proteína do soro em pó, o concentrado proteico do soro (WPC), o isolado proteico do soro (WPI), hidrolisado proteico do soro (WPH) dentre outros como a lactoglobulina e lactalbumina puras (HUFFMAN & HARPER, 1999).

A composição dos produtos típicos do soro está representada na Tabela 3.

**Tabela 3.** Composição centesimal dos produtos do soro do leite.

	Soro em Pó	WPC 34	WPC 80	Lactoalbumina	WPI
Proteína%	13	34	80	90	92
Lactose%	75	53	6	0,5	1
Cinzas%	8	7	3	0,5	2
Gorduras%	1	3	7	4	1
Umidade%	3	3	4	4	4

WPC: concentrado proteico de soro; WPI= isolado proteico de soro.  
Fonte: Huffman e Harper (1999)

Estudos sobre os hidrolisados proteicos obtidos a partir do soro de leite bovino mostram que estes, contendo peptídeos de pequeno tamanho, como os dipeptídeos e os tripeptídeos, são absorvidos em maior velocidade ao nível do lúmen intestinal e em órgãos periféricos, em relação aos aminoácidos livres e às proteínas intactas do soro. Sendo assim, são mais eficientes em suas atividades fisiológicas (PACHECO, 2005; TORRES, 2005).

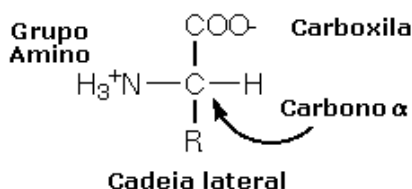
Desde 1994, o Departamento de Ciência de Alimentos da Faculdade de Farmácia da UFMG vem desenvolvendo estudos focados no aproveitamento do soro de leite como parte da Linha de Pesquisa “Propriedades nutricionais e funcionais de proteínas alimentares”. Os pesquisadores envolvidos neste projeto já demonstraram com sucesso a viabilidade do desenvolvimento de formulações proteicas destinadas aos portadores de fenilcetonúria a partir do soro de leite (SILVA *et al.*, 2005; LOPES, *et al.*,

2005; SILVA *et al.*, 2006; SOUZA, 2010). Porém, como pode ser observado pelo perfil de aminoácidos, é necessária a introdução de uma etapa de remoção da Phe. Neste sentido, os estudos dos mecanismos envolvidos no processo de remoção do aminoácido ainda eram desconhecidos, além do adsorvente utilizado ser o comercial. Tudo isso representava o maior custo na etapa de elaboração das formulações. Assim, o foco do presente trabalho consistiu no estudo dos mecanismos envolvidos na remoção do aminoácido bem como a elaboração de um adsorvente de custo reduzido.

## 3.2 AMINOÁCIDOS

### 3.2.1 Estrutura química e classificação

Os aminoácidos são unidades químicas de baixo peso molecular (75-204 dáltons) que possuem, pelo menos, um grupamento amina e outro carboxila ligados ao mesmo átomo de carbono. A única exceção é a prolina, que contém um grupo amina secundário (NH) no lugar do grupo amina. Eles são as unidades básicas da proteína. As proteínas são sintetizadas a partir de apenas vinte aminoácidos existentes na natureza (OLIVEIRA *et al.*, 2002). A estrutura básica de um aminoácido está ilustrada na Figura 1.



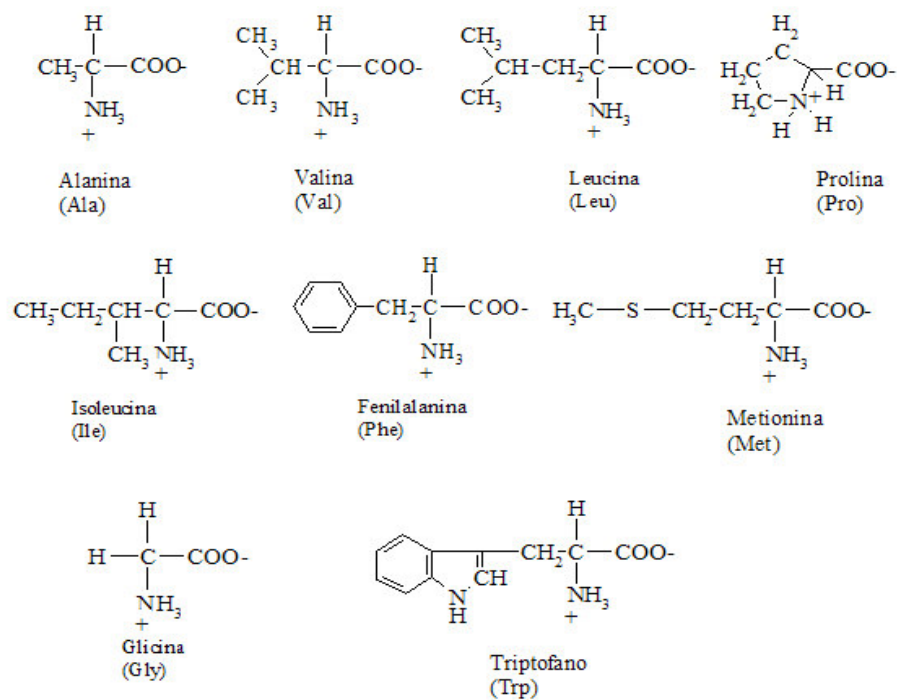
**Figura 1.** Estrutura Básica de um Aminoácido.  
Fonte: DAMODARAN *et al.*, 2010.

Na fórmula geral dos aminoácidos, RCH (NH<sub>2</sub>) COOH, R é a cadeia lateral que pode ser o átomo de hidrogênio, como no caso da glicina, ou um grupo alifático, aromático ou heterocíclico nos demais aminoácidos. O grupo R é específico e define cada aminoácido. É ele que define suas propriedades físico-químicas e, conseqüentemente, a conformação e função das proteínas que constitui (MARZZOCO & TORRES, 1999).

Os aminoácidos podem ser classificados ainda em essenciais e não essenciais. Os aminoácidos não essenciais são aqueles que o corpo humano pode sintetizar. São eles: glicina, alanina, arginina, serina, cisteína, tirosina, ácido aspártico, ácido

glutâmico, asparagina, glutamina e prolina. Os aminoácidos essenciais, são aqueles que não podem ser sintetizados pelo corpo humano e assim, podem ser adquiridos através da dieta alimentar, pela ingestão de alimentos de origem vegetal ou animal. São eles: a valina, leucina, isoleucina, fenilalanina, triptofano, metionina, histidina, treonina e lisina (MARZZOCO & TORRES, 1999).

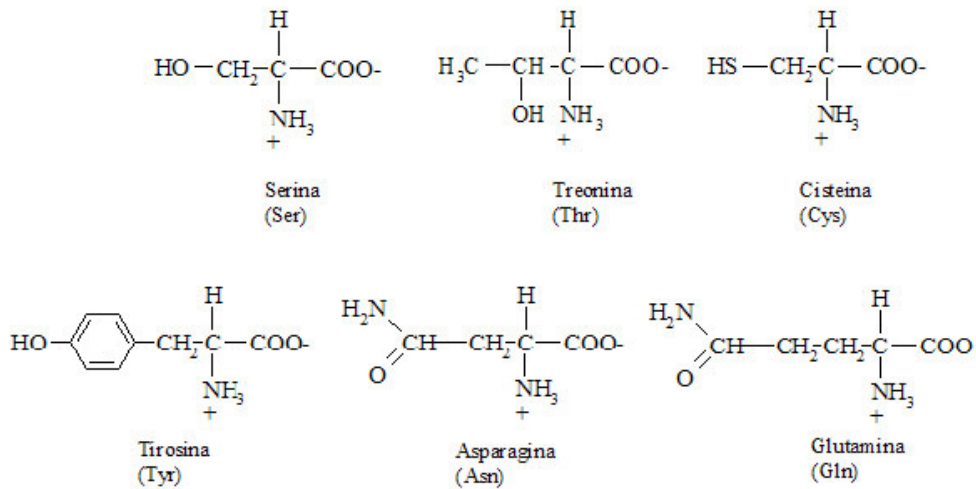
Para sua representação, cada aminoácido é designado abreviadamente por três letras com base nas primeiras três letras do seu nome. Nas Figuras 2, 3 e 4 são mostrados, respectivamente, a estrutura química dos aminoácidos, o nome e a abreviatura com radicais apolares, polares sem carga e polares com carga, respectivamente.



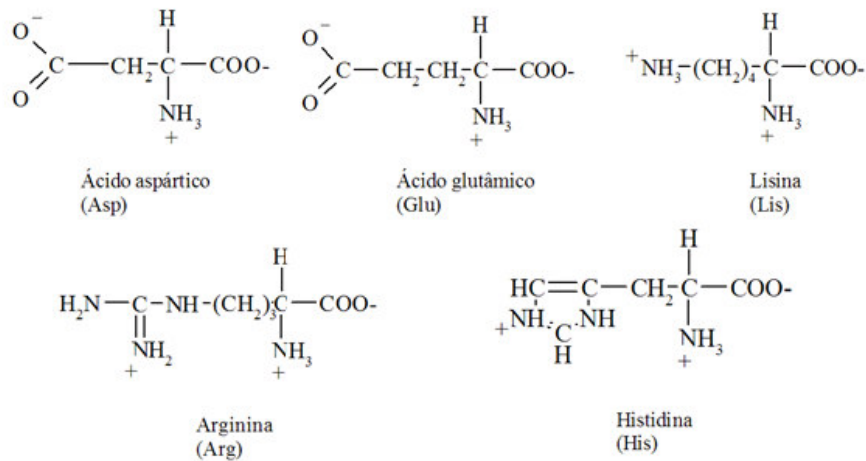
**Figura 2.** Aminoácidos com grupos R apolares.

Fonte: Lehninger, 1980





**Figura 3.** Aminoácidos com grupos R polares sem carga.  
Fonte: LEHNINGER, 1980



**Figura 4.** Aminoácidos com grupos R com carga.  
Fonte: Lehninger, 1980

### 3.2.2 Hidrofobicidade

De acordo com a polaridade de sua cadeia lateral, os aminoácidos são classificados em dois grandes grupos: (I) aminoácidos apolares (grupo R hidrofóbico) e (II) aminoácidos polares (grupo R hidrofílico).

Os aminoácidos classificados como polares possuem, nas cadeias laterais, grupos com carga elétrica líquida ou grupos com cargas residuais, que os capacitam a interagir com a água. Sendo assim, há uma subdivisão em três grupos segundo a carga apresentada pela cadeia lateral em soluções neutras: (a) aminoácidos polares básicos,

se a carga for positiva (lisina, arginina e histidina); (b) aminoácidos polares ácidos, se a carga for negativa (aspartato e o glutamato); e (c) aminoácidos polares sem carga, se a cadeia lateral não apresentar carga líquida (serina, treonina, tirosina, asparagina e glutamina). De todos os aminoácidos a glicina destaca-se por ser o mais simples, pois só possui um átomo de hidrogênio em sua cadeia lateral. A alanina vem a seguir, com um grupamento metila. Dentre os aminoácidos apolares destacam-se a alanina, glicina, valina, leucina, isoleucina, prolina, fenilalanina, triptofano e metionina (LEHNINGER, 1980).

A hidrofobicidade de uma molécula representa a intensidade das interações entre esta molécula e um meio aquoso. Qualquer mudança na conformação da molécula que afete a interação entre esta molécula e o solvente no meio pode afetar a hidrofobicidade desta molécula. Conseqüentemente, a hidrofobicidade pode ser vista, para biomoléculas, como um fator que representa a conformação funcionalmente ativa de uma molécula (GULYAEVA *et al.*, 2002).

El Shafei e Moussa (2001) ao estudarem a adsorção de aminoácidos aromáticos observaram que o aumento da temperatura prejudica as interações hidrofóbicas com a superfície do adsorvente, devido a maior tendência das moléculas dos aminoácidos formarem ligações hidrofóbicas em solução.

Para determinar, quantitativamente, a hidrofobicidade relativa dos aminoácidos é necessário levar em consideração: i) características como o meio aquoso no qual o mesmo se encontra, ii) as condições do meio, como temperatura, pH, concentração e iii) o estado em que se encontra o aminoácido (livre ou associado) (FARFAN, 1990). Nozaki e Tanford (19971) elaboraram uma escala de hidrofobicidade para aminoácidos baseada na energia livre de transferência de cadeias laterais de aminoácidos, de um solvente orgânico (etanol, dioxano, butanol e acetona) para a água. A Tabela 4 apresenta estes valores.

**Tabela 4.** Escala de hidrofobicidade de aminoácidos aromáticos.

<b>Aminoácido</b>	<b><math>\Delta f_t</math> (cal/mol)</b>
Triptofano	3400
Fenilalanina	2500
Tirosina	2400

$\Delta f_t$  é a energia livre para a transferência de aminoácidos de uma solução de 100% do solvente orgânico para a água, a 25 °C.

Fonte: Nozaki e Tanford, 1971

As cadeias laterais aromáticas são as mais hidrofóbicas entre os aminoácidos que existem na forma proteica (forma livre). Isto é primariamente causado pelo maior tamanho dos grupos aromáticos (NOZAKI & TANFORD, 1971).

Nozaki e Tanford (1971) observaram uma diferença entre os dois grupos que constituem a cadeia lateral dos aminoácidos L-Triptofano e L-Histidina. A forma do heterociclo produz a cadeia lateral mais hidrofóbica de todos os aminoácidos. Outro resultado seria o efeito de um grupo funcional OH na hidrofobicidade. O efeito de um grupo OH alifático, comparando Alanina com Serina, diminui a hidrofobicidade em aproximadamente 800 cal/mol.

Como a Tirosina também contém um grupo fenólico ionizável em pH alcalino, ela é considerada um aminoácido polar. Entretanto, com base em suas características de solubilidade em pH neutro, ela deveria ser considerada como aminoácido hidrofóbico (DAMODARAN *et al.*, 2010), apesar do efeito de um grupo OH num anel aromático ser bem menor. A diferença em  $\Delta f_t$  entre L-Tirosina e L-Fenilalanina é de apenas 100/mol.

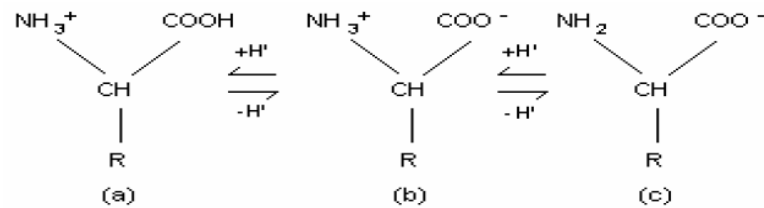
Os parâmetros de hidrofobicidade desses aminoácidos dependem de forças intermoleculares e efeitos estéricos (decorrentes da estereoquímica da estrutura molecular destes radicais) como também de diferenças nas forças intermoleculares entre a água e o aminoácido ou entre o aminoácido e qualquer outro solvente (SOLOMONS, 1994).

### 3.2.3 Propriedades ácido-básicas

Como os aminoácidos contêm um grupo carboxílico (ácido) e um grupo amino (básico), eles se comportam tanto como ácidos quanto bases, ou seja, eles são anfóteros por existir em três diferentes estados ionizados, dependendo do pH da solução (DAMODARAN *et al.*, 2010).

Os aminoácidos se encontram nessa forma dipolar iônica (anfóteros), normalmente em meio aquoso com pH 6,0 – 7,0. Isto ocorre porque o grupo carboxila, sendo ácido, pode perder um próton ( $H^+$ ) por dissociação e o grupo amino, básico, pode capturar um próton ( $H^+$ ). Se ambos os grupos estão ionizados, o resultado é o chamado “zwitterion”, do alemão, significando “íon de ambas as cargas, positiva e negativa”. Como consequência, ao se colocar eletrodos em uma solução contendo aminoácidos, sob a forma de “zwitterion”, e criar uma diferença de potencial entre os eletrodos, não haverá deslocamento dos aminoácidos no campo elétrico. Para cada aminoácido, existe um pH, chamado ponto isoeletrônico (pI), em que a carga positiva no grupo

amino e a carga negativa no grupo carboxílico são completamente neutralizadas (LEHNINGER,1980). Em faixas extremas de pH, por outro lado, eles se apresentarão como espécies iônicas diferentes (Figura 5).



**Figura 5.** Formas iônicas de um aminoácido.  
 Fonte: NASCIMENTO, 2006.

Pode-se estudar a dissociação dos prótons de um aminoácido em solução realizando-se uma curva de titulação e observando-se a variação do pH do meio com o auxílio de um medidor de pH (ou pHmetro).

Quando se adiciona um hidróxido, lentamente, a uma solução contendo um mol de aminoácido na sua forma totalmente protonada, Figura 9 (a), o pH eleva-se e as moléculas vão passando progressivamente da forma totalmente protonada para a forma isoeletrica (Figura 9 (b)). Quando 0,5 equivalente-grama de hidróxido tiver sido adicionado, 50% das moléculas de aminoácido estarão sob a forma totalmente protonada. Os outros 50% estarão sob a forma isoeletrica. O pH da solução, de acordo com a equação (1) de Henderson-Hasselbalch, será igual ao  $pK_1$ :

$$pH = pK + \log \frac{[sal]}{[ácido]} \quad (1)$$

Quando se adicionar a essa solução, com  $pH = pK_1$ , mais 0,5 equivalente-grama de hidróxido, todas as moléculas de aminoácido estarão sob a forma isoeletrica e portanto o pH da solução será igual ao  $pI$ . A adição de mais 0,5 equivalente-grama de hidróxido faz com que 50 % das moléculas estejam sob a forma isoeletrica e 50 % sob a forma totalmente desprotonada (Figura 9 (c)) e o pH da solução será igual ao  $pK_2$  (LEHNINGER,1980; VIEIRA et al., 1991; STRYER, 1992).

Todos os aminoácidos que têm um único grupo  $\alpha$ -amino, um único grupo carboxila e um grupo R não ionizável têm curvas de titulação semelhantes à da glicina.

Aminoácidos, porém, que possuem um grupo R ionizável têm curvas de titulação mais complexas com três estágios que correspondem aos três passos possíveis de ionização: assim, eles possuem três valores de  $pK$ . Os pontos isoeletricos dos aminoácidos nesta classe refletem o tipo de grupo R ionizante presente.

A principal consequência química da proximidade dos grupamentos amina e carboxila, geralmente ligados ao carbono  $\alpha$ , é o deslocamento de seus valores de  $pK$

para pH mais baixos, devido em parte à competição que existe entre os dois grupamentos pelo mesmo próton (BERNARDO, 2000).

### 3.2.4 Propriedades físico-químicas

Devido às diferenças estruturais nas moléculas dos aminoácidos, esses podem apresentar comportamentos distintos conforme suas propriedades e as variáveis existentes no meio onde se encontram (TITUS *et al.*, 2003). Assim, a Tabela 5, descreve resumidamente algumas das propriedades dos aminoácidos aromáticos (por serem objetos de estudo do referido trabalho), sendo que a explicação detalhada será abordada nos itens seguintes dessa revisão de literatura.

**Tabela 5.** Propriedades de aminoácidos aromáticos.

<b>Fenilalanina (Phe)</b>	
Fórmula química:	$C_9H_9NO_2$
Massa molar:	$165,19 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Densidade:	$1,29 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Ponto de Fusão - Ponto de Ebulição:	$275 - 283 \text{ }^\circ\text{C}$
Solubilidade em água:	$27 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$
Acidez (pKa):	$pK_1 = 2,11$
	$pI = 5,48$
	$pK_2 = 9,13$
<b>Tirosina (Tyr)</b>	
Fórmula química:	$C_9H_9NO_3$
Massa molar:	$181,17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Densidade:	$1,46 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Ponto de Fusão - Ponto de Ebulição:	$342-344 \text{ }^\circ\text{C}$
Solubilidade em água:	$0,38 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$
Acidez (pKa):	$pK_1 = 2,20$
	$pI = 5,64$
	$pK_2 = 9,11$
	$pK_3 = 10,10$
<b>Triptofano (Trp)</b>	
Fórmula química:	$C_{11}H_{12}N_2O_2$
Massa molar:	$204,21 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Densidade:	$1,34 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Ponto de Fusão - Ponto de Ebulição:	$290-295 \text{ }^\circ\text{C}$
Solubilidade em água:	$10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$
Acidez (pKa):	$pK_1 = 2,38$
	$pI = 5,89$
	$pK_2 = 9,39$

Fonte: Lehninger,(1980); Vieira *et al.*, (1991); Moreira & Ferreira (2005); Damodaran *et al.* (2010).

### 3.2.5 Propriedades óticas

Com a aproximação de metais ou sais ao sistema  $\alpha$ -aminocarboxílico, pode haver um enfraquecimento das ligações envolvidas com a consequente decomposição química dos aminoácidos. Isso foi observado dissolvendo-se sulfato uranila ou ferroso junto com aminoácidos e expondo a solução à luz solar por um período de 10 minutos. A solução tornou-se verde e liberou vapores de acetaldeído e hidróxido de amônio. O que ocorre é a ativação de certas ligações que absorvem radiação ultravioleta (UV), ocasionando a cisão fotolítica dos grupos amina e carboxila. Quebra e oxidação de anéis como o da Histidina e o da Tirosina também podem ocorrer (BERNARDO, 2000).

Os aminoácidos aromáticos Trp, Tyr e Phe absorvem luz na região próxima do ultravioleta (250-300 nm). Além disso, Trp e Tyr também apresentam fluorescência nessa região (DAMODARAN *et al.*, 2010).

A eficiência da absorção depende tanto da estrutura da molécula como do meio onde se encontra a molécula. A probabilidade de absorção para um único comprimento de onda é caracterizada pelo coeficiente de absorção molar. Isto é mais facilmente definido em termos de como ele é medido. Se a luz de intensidade  $I_0$  passa através de uma substância (que pode estar em solução) de espessura  $d$  e concentração molar  $c$ , a intensidade  $I$  da luz transmitida obedece a lei de Beer-Lambert:

$$I = I_0 10^{-\epsilon dc} \text{ ou } \log(I/I_0) = -\epsilon dc$$

em que  $\epsilon$  é o coeficiente de absorção molar. Os dados de absorção podem ser colocados em porcentagem (%) de transmissão ( $T=100.I/I_0$ ) ou, mais comumente, como a absorvância  $A=\log(I_0/I)$ . Quando  $d=1\text{cm}$ ,  $A$  é comumente chamado de densidade ótica ( $OD_\lambda$ ), em que o índice  $\lambda$  informa o comprimento de onda em que a medida foi feita. A densidade ótica é conveniente, pois é igual a  $\epsilon c$ . Em alguns casos, se  $c$  é alto,  $\epsilon$  aparece como uma função de  $c$  e pode ser dito que a lei de Beer-Lambert foi violada. Isto pode resultar no espalhamento ou em mudanças estruturais (por exemplo: dimerização, agregação, ou mudanças químicas) para altas concentrações (LAKOWICZ, 1983; FREIFELDER, 1976).

O espectro de absorção de um cromóforo é primariamente determinado pela estrutura química da molécula. Entretanto, um grande número de fatores relacionados ao meio, produz mudanças detectáveis em  $\lambda_{\text{máx}}$  e  $\epsilon$ . Fatores relacionados ao meio consistem em mudanças no pH (que produzem mudanças na estrutura da molécula), na polaridade do solvente ou de moléculas vizinhas, e a orientação relativa de cromóforos vizinhos. Os aminoácidos triptofano, tirosina, fenilalanina e histidina, por

exemplo, quando desviados para um meio menos polar, tem seus valores de  $\lambda_{\text{máx}}$  e  $\epsilon$  aumentados (LAKOWICZ, 1983; FREIFELDER, 1976).

O comprimento de onda correspondente ao pico de absorção máxima é chamado  $\lambda_{\text{máx}}$ , e é para este comprimento de onda que  $\epsilon$  é geralmente medido. Algumas das bandas de absorção consistem de múltiplos picos e os comprimentos de onda correspondentes a esses picos têm coeficiente de absorção molar menor que o do  $\lambda_{\text{máx}}$  e são frequentemente registrados (LAKOWICZ, 1983; FREIFELDER, 1976).

Sistemas aromáticos apresentam, normalmente, duas bandas de absorção no UV, sendo que a seleção do comprimento de onda característico dos compostos é feita conforme a banda que apresente maior sensibilidade ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) e menor desvio segundo Lei de Beer-Lambert ( $\epsilon$  constante). Como a segunda banda desses compostos, apesar de menor intensidade, apresenta valores mais constantes, sem deslocamento, comparado à primeira, é a selecionada para caracterização desses compostos (LAKOWICZ, 1983; FREIFELDER, 1976).

Os fenólicos simples possuem absorção máxima entre 220 e 280 nm, que é o caso da Tyr, porém sua absorção é afetada pela natureza do solvente empregado e o pH da solução. Além disso, a possibilidade de interferência dos raios UV sobre o material a ser analisado devem ser considerados. Diante disso, o desenvolvimento de um UV satisfatório é uma tarefa difícil (OWADES *et al.*, 1958; MACHEIX *et al.*, 1990).

Em relação aos pontos de absorbância máximos da tyrosina (adota-se 275 nm, em pH neutro), enquanto que o primeiro diminui o segundo aumenta e se desloca para 295 nm quando a solução é alcalinizada. A fenilalanina e o triptofano também absorvem no UV (260 e 278 nm, respectivamente) (FARFAN, 1990, DAMODARAN *et al.*, 2010).

### 3.2.6 Reatividade química

Os grupos reativos, como amino, carboxílico, sulfidril, fenólicos, hidroxila, tioéter, imidazol, e guanil, em proteínas e aminoácidos livres, são capazes de sofrer reações químicas similares às que ocorreriam se eles estivessem vinculados a outras moléculas orgânicas pequenas. Várias dessas reações podem ser usadas para alterar as propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas e as propriedades funcionais de proteínas e peptídeos (DAMODARAN *et al.*, 2010).

As propriedades químicas dos aminoácidos estão relacionadas a essas capacidades das reações entre seus diferentes grupos (carboxílico, amino e R), como por exemplo (GONÇALVES *et al.*, 2004):

- Reações do grupo  $\alpha$ -COOH – esse dá as reações características da função carboxílica, sendo mais comuns: formação de amida, formação de ésteres, formação de haletos;

- Reações dos grupos  $\alpha$ -NH<sub>3</sub> e  $\epsilon$ -NH<sub>2</sub> – esses grupos são bastante reativos principalmente em sua forma desprotonada. Dentre as inúmeras reações desse grupo, destacam-se: reação com a ninidrina, reação de Sanger, reação de Edman;

- Reações dos radicais R – os principais grupos ativos dos radicais R dos aminoácidos além do grupo  $\alpha$ -NH<sub>2</sub>, são: -SH sulfidrilo (Cys), -OH fenólico (Tyr), imidazólico (Histidina), guanidínico (Arginina).

### 3.3 REMOÇÃO DE AMINOÁCIDOS

Para que as necessidades proteicas dos portadores de aminoacidopatias sejam supridas é preciso que seja ingerida uma quantidade balanceada de aminoácidos livres com restrição do determinado aminoácido, mas que pode ser acrescida de carboidratos, gorduras, vitaminas e minerais (MIRA & MARQUES, 2000).

Para o preparo dos alimentos destinados aos portadores de aminoacidopatias é necessário que se faça a remoção do aminoácido relacionado à doença. Essa remoção se dá muitas vezes pelo processo de adsorção, que é mais comumente conhecida em resina de troca iônica, em adsorventes poliméricos e em carvão ativado (TITUS *et al.*, 2003).

No Japão, na década de setenta, vários métodos para remoção de Phe foram desenvolvidos em escala laboratorial. Em um deles foram utilizadas endopetidases e exopetidases para promover a hidrólise enzimática, e a Phe foi separada da mistura por cromatografia em gel (OUTINEN *et al.*, 1996).

Diversos laboratórios produzem peptídeos com baixos teores de Phe em escala laboratorial e em escala piloto. A remoção de fenilalanina pode ser realizada por diferentes técnicas e procedimentos, como: uso de carvão ativado, cromatografia de exclusão molecular, cromatografia de troca iônica, biorreator com células imobilizadas de *Rhodotorula glutinis*, filme de membrana líquida. A desaminação com a enzima fenilalanina amônia liase também é sugerida. A escolha do procedimento deve considerar a relação custo/eficiência (LOPES-BAJONERO *et al.*, 1991).

Os métodos mais usados envolvem uma hidrólise ácida ou enzimática de uma proteína de alto valor biológico, como as proteínas do leite ou do ovo, seguida de um



tratamento com carvão ativado, resina de troca iônica e filtração em gel (MIRA & MARQUEZ, 2000; SOARES *et al.*, 2004). Yoshida e colaboradores (1995) investigaram a adsorção de ácido glutâmico em derivados de quitosana e resinas de troca iônica por métodos teóricos e experimentais verificando a influência do pH. Wang e Zhao (2000) reportaram a adsorção física de aspartame e fenilalanina na superfície do cobre, verificada por microscopia de varredura por tunelamento no vácuo. Os autores ainda verificaram a adsorção química em Ag/Cu na superfície do cobre com prata depositada.

A adsorção de aminoácidos em zeólitas tem mostrado seletividade na adsorção de fenilalanina e tirosina, invariação com o pH e insignificante diferença com a temperatura (TITUS *et al.*, 2003). Silverio (2004) estudou a adsorção dos aminoácidos: ácido aspártico, ácido glutâmico e fenilalanina, a partir de soluções aquosas em Hidróxidos-Duplo-Laminares (HDL) do sistema Mg-Al-CO<sub>3</sub>. Os resultados de remoção dos aminoácidos, obtidos para HDL calcinado se mostraram mais eficientes do que aqueles observados no HDL não calcinados.

Shimamura *et al.* (1999) propuseram a passagem de hidrolisado proteico de soro de leite em coluna contendo carvão ativado comercial para adsorver aminoácidos aromáticos, especialmente fenilalanina, com uma faixa de remoção entre 85 a 95%. O carvão ativado também foi utilizado com eficiência para a remoção de fenilalanina de hidrolisados enzimáticos de leite em pó desnatado (93,6 a 99 %) (LOPES *et al.*, 2002; SOARES *et al.*, 2004), de soro de leite em pó (75 a 99 %) (DELVIVO *et al.*, 2004; SILVA *et al.*, 2006) e de arroz (85 a 100 %) (BIZZOTTO *et al.*, 2006), utilizando diferentes enzimas e condições hidrolíticas.

Alguns trabalhos reportam a utilização de diversos adsorventes na remoção de fenilalanina em soluções aquosas. Titus *et al.* (2003) realizaram estudos de equilíbrio da adsorção de diversos aminoácidos em zeólita NaZSM-5 e obteve capacidade de adsorção de fenilalanina de 0,041 mg/g a 30°C. Moreira e Ferreira (2005) avaliaram a adsorção de fenilalanina em duas resinas de troca iônica e obtiveram melhor resultado na resina trocadora de ânions, com capacidade de adsorção dez vezes maior que na resina trocadora de cátions ( $q_e = 49,5$  mg/g). Lee *et al.* (2006) verificaram a adsorção e dessorção de fenilalanina em um adsorvente polimérico não-iônico, em diferentes pHs e temperaturas. A capacidade de adsorção máxima alcançada foi de 41,3 mg/g em pH 7 e temperatura de 10 °C. Resultado similar foi obtido por Díez *et al.* (1998), avaliando a adsorção de fenilalanina em quatro tipos de resinas poliméricas. Silvério *et al.* (2008) avaliaram a remoção de fenilalanina em solução através de hidróxidos duplos lamelares e comparando com outros adsorventes descritos na literatura, concluíram

que os hidróxidos duplos lamelares apresentam vantagens que os tornam melhores materiais adsorventes para remover o aminoácido. Long *et al.* (2009) investigaram a adsorção de diversas biomoléculas, incluindo a fenilalanina, em aerogéis esféricos de carbono e obtiveram capacidade de adsorção de 66 mg/g.

O motivo pelo qual se utiliza também o carvão ativado para remoção de aminoácidos é porque esse contém em sua interface átomos como oxigênio e hidrogênio os quais podem estar associados a átomos como cloro, nitrogênio e enxofre. Portanto, interface do carvão ativado é extremamente heterogênea o que explica as suas propriedades de adsorção universais (GORNER, 2002). Tais propriedades justificam o uso do carvão ativo para adsorção de aminoácidos.

Apesar do uso do carvão ativado comercial ser uma das formas mais usadas para adsorção de aminoácidos (TITUS *et al.*, 2003), a utilização desse adsorvente gera um aumento considerável no custo do processo, devido à necessidade de recuperação dos componentes adsorvidos e a sua regeneração para posterior utilização, agravado pela baixa seletividade do adsorvente (POLLARD *et al.*, 1992).

### 3.4 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno de superfície no qual o soluto é removido de uma fase e acumulado na superfície da segunda fase. O material inicialmente adsorvido é o *adsorvato*, e o material onde se faz a remoção é chamado de *adsorvente* (PERUZZO, 2003). A remoção das moléculas a partir da superfície é chamada *dessorção* (MASEI, 1996).

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

No entanto, vale ressaltar que estudos recentes têm demonstrado que sólidos pouco porosos podem ser utilizados como adsorventes, caso haja afinidade entre os grupos químicos presentes na superfície do material e o adsorvato (OLIVEIRA *et al.*, 2008b; OLIVEIRA & FRANCA, 2008).

Quando um único componente está sendo adsorvido na superfície do sólido, diz-se estar ocorrendo adsorção monocomponente. Entretanto, na prática, é pouco frequente a ocorrência deste tipo de sistema, sendo mais comuns casos onde diferentes espécies competem pela superfície do sólido, denotando-se adsorção multicomponente.

Durante o processo, as moléculas encontradas na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (CAMARGO *et al.*, 2005), tais como:

- Ligações de Hidrogênio
- Interações Dipolo-Dipolo
- Forças de London ou van der Waals

Essas forças são determinadas pela energia de adsorção, na qual uma molécula específica será adsorvida em relação a outras do sistema (SUZUKI, 1990). Por isso, a adsorção é um fenômeno que depende da área superficial e do volume dos poros. A estrutura dos poros limita as dimensões das moléculas que podem ser adsorvidas e a área superficial disponível limita a quantidade de material que pode ser adsorvido (ALVES, 2005).

A adsorção de um fluido sobre uma superfície for um fenômeno espontâneo significa, termodinamicamente, que há uma redução na energia livre de Gibbs, ou seja,  $\Delta G_{ads} < 0$ . Antigamente acreditava-se que para o processo ser espontâneo a variação da entalpia tinha que ser negativa ( $\Delta H < 0$ ), assim a adsorção seria um processo exotérmico (AKSU *et al.*, 2008). Entretanto, em alguns casos, a adsorção tem sido reportada como endotérmica, apesar do processo ser espontâneo. Por exemplo, a adsorção de hidrogênio em vidro, a adsorção de oxigênio em prata, e a adsorção de hidrogênio em ferro, são processos endotérmicos. A endotermicidade desses processos de adsorção tem sido atribuída ao aumento na entropia do adsorvato devido à dissociação de moléculas durante o processo de adsorção ou ao aumento na entropia do adsorvente (BANSAL & GOYAL, 2005).

O tempo que a molécula do adsorvato fica ligada à superfície do adsorvente depende diretamente da energia com que a molécula é segura, ou seja, é uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas (HOMEM, 2001).

O processo de adsorção é, muitas vezes, reversível, de modo que a modificação da temperatura e/ou pressão, pode provocar a fácil remoção do soluto adsorvido no

sólido (FOUST *et al.*, 1982). Essas diferenças que podem ocorrer no processo de adsorção irão definir se esse fenômeno é químico ou físico.

### 3.4.1- Adsorção Física

A adsorção física é não-específica, rápida e reversível. O adsorvato encontra-se ligado à superfície somente por forças de van der Waals e eletrostáticas (forças dipolo-dipolo e forças de polarização, envolvendo dipolos induzidos). As contribuições de van der Waals estão sempre presentes enquanto as contribuições eletrostáticas são significativas apenas no caso de adsorventes tais como zeólitas que possuem estrutura iônica (ROMAO *et al.*, 2003).

As forças que originam a adsorção física podem ser classificadas como (BRANDÃO, 2006):

- forças eletrostáticas entre partículas carregadas (íons) e entre dipolos permanentes, quadrupolos e multipolos superiores;
- forças de indução entre um dipolo permanente (ou quadrupolo) e um dipolo induzido;
- forças de atração (também chamadas de forças de dispersão) e
- forças de repulsão.

Essas interações têm um longo alcance, apesar de fracas, sendo que a energia liberada quando uma partícula é assim adsorvida é da mesma magnitude da entalpia de condensação. Nesse caso, essa energia liberada pode ser adsorvida na forma de vibrações do retículo e dissipada por efeito térmico, de forma que essa energia é gradualmente perdida e a partícula finalmente adsorve na superfície através de um processo também conhecido como acomodação. A entalpia de fisissorção pode ser medida pelo aumento da temperatura de uma amostra de capacidade calorífica conhecida (BRANDÃO, 2006).

A interação adsorvato/adsorvente na adsorção física é uma função da polaridade da superfície do sólido e do composto a ser adsorvido. O caráter não polar da superfície no carvão ativado é fator preponderante na adsorção de moléculas não polares por um mecanismo não específico, podendo ser incrementada pela adequada modificação da natureza química da superfície do carvão (por exemplo: oxidação), desde que este produza um incremento na interação superfície-adsorvato (YING *et al.* 2007).

Esse é um processo reversível, em que a substância adsorvida pode ser recuperada por dessorção e o adsorvente pode ser reutilizado (TREYBAL, 1968; SUZUKI,1990). O aumento da temperatura produz uma diminuição notável na quantidade adsorvida. Os dados de uma adsorção física podem ser expressos, muitas vezes, por meio de uma equação empírica. As equações mais comuns para as isotermas de adsorção incluem: Freundlich e Langmuir (FOUST *et al.*, 1982).

### 3.4.2 Adsorção Química

A quimissorção, ou adsorção química, ocorre por interações químicas entre o adsorvente e a substância adsorvida. A força das ligações químicas varia consideravelmente de acordo com os compostos químicos envolvidos no processo, mas essa força de ligação é geralmente muito maior do que a encontrada na adsorção física. Este processo é frequentemente irreversível, e na dessorção a substância original frequentemente é encontrada com algumas alterações químicas (TREYBAL, 1968; SUZUKI,1990).

Nela ocorre a transferência de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, resultando na formação de pelo menos um novo componente químico. Neste caso, as forças envolvidas são forças químicas específicas para a associação e formação de complexo, para a formação de ligações químicas livres, para as quais a ponte de hidrogênio seja talvez o melhor exemplo (BRANDÃO, 2006).

Neste caso, o calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza dos calores de reação. Por esta razão, somente a adsorção física é apropriada a uma operação contínua em estágios. Além disso, na adsorção física podem formar-se camadas moleculares sobrepostas, enquanto que na adsorção química se forma uma única camada molecular adsorvida (monocamada) (ROMAO *et al.*, 2003).

Portanto, podem-se observar algumas diferenças entre o processo de fisissorção e quimissorção. Outro ponto de distinção entre as formas de adsorção é a energia de ativação do processo. Essa é usualmente nula ou muito baixa na física (não mais do que  $4,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), e é mais elevada para adsorção química, da mesma magnitude que o calor das reações químicas (entre  $8,4$  a  $83 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) pela equação de Arrhenius (AKSU *et al.*, 2008). A Tabela 6 resume as principais características de cada processo (COUTINHO, *et al.* 2001).

**Tabela 6.** Critérios de distinção entre adsorção física e química.

<b>Adsorção Física</b>	<b>Adsorção Química</b>
Causada por forças de van der Waals	Causada por ligações covalentes
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
Energia de ativação (Ea) nula ou muito baixa	Energia de ativação (Ea) mais elevada
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da de adsorção
Formação de multicamada abaixo da temperatura crítica	Formação de monocamadas
Acontece somente abaixo da temperatura crítica	Acontece também a altas temperaturas
Lenta ou rápida	Instantânea
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície

### **3.4.3- Fatores que influenciam e controlam a adsorção**

A adsorção é uma operação de uso crescente pela indústria, por ser considerada um processo de alta capacidade na separação e purificação de misturas químicas e, principalmente, por ser um meio de separação alternativo para situações onde os componentes de uma mistura apresentam volatilidade ou degradação a altas temperaturas (SHWANKE, 2003).

Porém a eficiência da adsorção de um dado soluto depende de vários fatores os quais incluem: natureza do adsorvente, do adsorvato e as condições de adsorção (SALAME & BAANDORZ, 2003; ANIA *et al.*, 2002).

As características dos adsorventes incluem:

- Área superficial;
- Distribuição do tamanho dos poros;
- Conteúdo de cinzas;
- Densidade;
- Tipo de grupos funcionais presentes na superfície.

A natureza do adsorvato depende da:

- Polaridade;
- Hidrofobicidade;
- Tamanho da molécula;
- Solubilidade: grupos polares diminuem a adsorção;

- Acidez ou basicidade, determinado pela natureza do grupo funcional presente (SALAME & BAANDORZ, 2003).

As condições de contorno incluem a:

- Temperatura;
- Polaridade do solvente, quando aplicável;
- Velocidade de agitação: dispersão de partículas homogêneas;
- Relação sólido/líquido: quanto mais alta maior a taxa de adsorção;
- Tamanho das partículas: quanto menor o tamanho maior a superfície de contato;
- Concentração inicial: taxa é proporcional à concentração inicial usada porque modifica o coeficiente de difusão;

- Ionização: geralmente adversa à adsorção por sólidos hidrofóbicos. Materiais altamente ionizados são fracamente adsorvidos, baixos pHs favorecem a adsorção de ácidos orgânicos enquanto que pHs altos favorecem a adsorção de bases orgânicas;

- E a presença de outras espécies competindo pelos sítios de adsorção.

A matéria mineral (cinzas) do adsorvente tem, por regra geral, um efeito deletério sobre o processo de adsorção, já que pode preferencialmente adsorver água devido ao seu caráter hidrófilo, reduzindo a adsorção do adsorvato (CASTILLA, 2004).

Grupos constituintes ou impurezas da superfície do carvão também podem limitar a adsorção, podendo repelir as moléculas do adsorvato (ISHIZAK *et al.*, 1981).

Muitos trabalhos reportam o pH e os grupos funcionais como sendo um dos parâmetros mais importantes para influenciar e controlar a adsorção de íons metálicos e de soluções aquosas de compostos orgânicos e inorgânicos. Estes dois parâmetros determinam a natureza e a concentração iônica de espécies moleculares em solução (BANSAL & GOYAL, 2005).

Em geral, o valor inicial do pH pode aumentar ou diminuir a capacidade em adsorver o soluto. O pH da solução é um dos fatores-chaves que controla a adsorção de eletrólitos e polieletrólitos orgânicos, já que determina as interações eletrostáticas. Tal efeito do pH pode ser descrito com base na influência de seu valor no ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ), ponto no qual o balanço de carga da superfície do adsorvente é igual a zero. O aumento do pH da solução eleva o número de grupos hidroxílicos e sendo assim, cresce o número de sítios com cargas negativas, ampliando a atração entre compostos catiônicos e a superfície do adsorvente. O  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  pode ser utilizado como um índice da habilidade da superfície se tornar carregada por cargas positivas ou negativas. Essa habilidade é controlada pelo pH da solução circundante. Quando o pH da solução for menor que o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , o adsorvente irá reagir como uma superfície positiva

e como uma superfície negativa quando o pH da solução for maior que o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ . Assim, os carvões ácidos têm um  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  menor que sete, enquanto que os básicos têm um  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  maior que sete (CASTILLA, 2004; TREYBAL, 1968; QADA *et al.*, 2006).

De uma forma geral, o principal requisito para um processo econômico de separação é um adsorvente com alta seletividade, alta capacidade de adsorção e extensa vida útil. A maioria dos processos de adsorção depende da seletividade e do equilíbrio (SUZUKI, 1990; DO, 1998). Os sistemas de adsorção podem ser projetados a partir de dados como, por exemplo, da isoterma e da cinética de adsorção de um determinado processo. Tais informações possibilitam prever como o adsorvato irá interagir com o adsorvente e ainda a taxa de remoção do adsorvato de soluções aquosas.

### 3.5 Equilíbrio de adsorção

As análises e os projetos dos processos de adsorção requerem o conhecimento dos dados de equilíbrio para o melhor entendimento do processo. Os dados de equilíbrio demonstram os fundamentos físico-químicos e, desta maneira, pode ser avaliada a aplicabilidade do processo de adsorção como uma operação unitária (KUMAR *et al.*, 2005).

Sendo assim, uma das características mais importantes que deve ser avaliada em materiais adsorventes, é a capacidade deste em acumular substâncias na sua superfície. Esse poder adsorptivo pode ser expresso através da quantidade de substância adsorvida por massa de adsorvente ( $q_e$ ) em função da concentração de adsorvato ( $C_e$ ) em solução (LETTERMAN, 1999; OSCIK & COOPER, 1982). Em alguns sistemas pode-se traçar uma curva de concentração do soluto em função da fase fluida e uma vez que esses processos ocorrem à temperatura constante, as curvas obtidas são denominadas *isotermas de adsorção*. Elas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura. A partir de uma isoterma, pode-se, por exemplo, prever a quantidade de carvão necessária para a retirada total, ou parcial, do adsorvato de um meio (CUSSLER, 1997).

Deste modo, diversos modelos de equilíbrio, especialmente os multicomponentes, têm sido desenvolvidos no decorrer dos anos. Alguns destes têm ganhado mais importância devido à sua simplicidade e, em alguns casos, à sua aplicabilidade (MALEK & FORROQ, 1996).



O procedimento experimental para avaliar quantitativamente a adsorção através das isothermas é bastante simples: basta colocar em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido em diferentes concentrações com massa fixa do adsorvente até atingir o equilíbrio. Através das leituras em espectrofotômetro das alíquotas das soluções, tomadas de tempos em tempos, pode-se obter a concentração em solução (C em mg/L) e a quantidade de material adsorvido (q em mg/g). Os gráficos traçados quando o equilíbrio é estabelecido são as isothermas e podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informação importante sobre o processo de adsorção (PERRY, 1998).

A quantidade de adsorvato por unidade de massa de material adsorvente ( $q_t$ ) obtida em reatores do tipo batelada é calculada de acordo com a seguinte relação:

$$q_t = \frac{(C_0 - C)}{m} \times V \quad (2)$$

em que:

$C_0$  = concentração inicial do adsorvato (mg/L);

$C$  = concentração final do adsorvato ou no tempo  $t$  (mg/L);

$V$  = volume da batelada (L);

$m$  = massa do material adsorvente (g).

As isothermas de adsorção são normalmente desenvolvidas para avaliar a capacidade do carvão ativado em adsorver uma molécula de interesse. Além disso, é também uma poderosa ferramenta para uma avaliação teórica e interpretação de parâmetros termodinâmicos, tal como o calor de adsorção. Não importa quantos componentes estão presentes no sistema. O equilíbrio de adsorção de componentes puros é um fator essencial para o entendimento de como os adsorvatos interagem com os adsorventes. Elas constituem a primeira informação experimental, que é geralmente usada como uma janela para discriminar entre diferentes carvões ativados e diferentes parâmetros, o mais apropriado para uma determinada aplicação, além de possibilitar otimização dos procedimentos operacionais (DO, 1998; MORENO-CASTILLA, 2004; ALLEN *et al.*, 2004; ZAFAR *et al.*, 2006; BULUT *et al.*, 2007).

Em operações práticas, a capacidade máxima do adsorvente não pode ser completamente utilizada devido aos efeitos da transferência de massa envolvidos no processo de contato adsorvente/adsorvato. A isoterma de adsorção examina como o

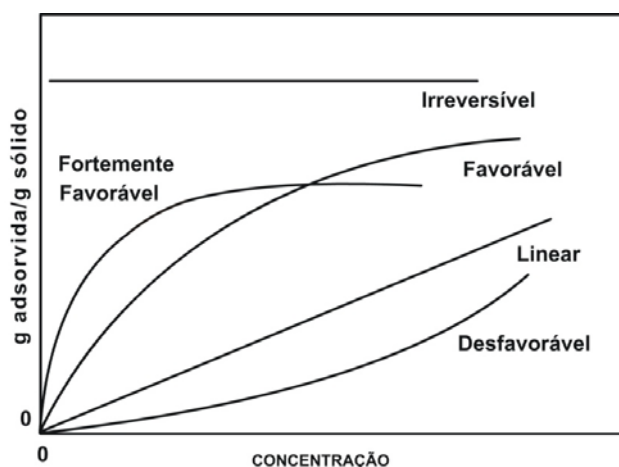
adsorvato interage com o adsorvente, e como a adsorção varia com a concentração do adsorvato em um dado valor de pH e temperatura (SUZUKI, 1990; LIU *et al.*, 2006).

A uma temperatura constante, a quantidade adsorvida aumenta com a concentração do adsorvato (em solução ou na fase gasosa) (BUENO, 2008). Os tipos de isotermas de adsorção são vários e suas expressões teóricas são derivadas de acordo com as diversas suposições sobre o comportamento dos componentes do sistema (KEANE, 1998).

De acordo com o formato da curva da isoterma é possível obter informações sobre o processo de adsorção, conforme apresentado na Figura 6. Pode-se dizer que quando a isoterma é linear, passando pela origem, a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isotermas com a concavidade para baixo são ditas favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto. O caso limite de uma isoterma favorável é a isoterma irreversível, onde a quantidade adsorvida é independente da concentração do adsorvato. Uma isoterma com a concavidade para cima é denominada desfavorável e é uma forma rara de ser encontrada. É assim denominada porque a quantidade adsorvida é baixa (DO, 1998).

A análise dos dados da isoterma, por diferentes modelos, é um passo importante para encontrar um modelo apropriado que possa ser utilizado para descrever o processo. A aplicabilidade do modelo de isoterma para um dado estudo de adsorção é feita comparando os valores dos coeficientes de determinação  $R^2$  (TAN *et al.*, 2007).

Para examinar os dados de equilíbrio existem vários modelos de isoterma e sete deles foram selecionados para este estudo: os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin, BET (Brunauer, Emmet e Teller), Redlich-Peterson, Koble-Corrigan e Generalizado.



**Figura 6.** Isotermas de adsorção.

Fonte: DO, 1998

### 3.5.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é um dos modelos mais simples para representação das isotermas de adsorção, e corresponde a um tipo de adsorção altamente idealizada. Em 1918, Langmuir foi o primeiro a propor uma teoria coerente de adsorção em superfície plana, do ponto de vista cinético. Para esse modelo devem ser feitas algumas considerações como: a superfície de um sólido é constituída por um número finito de sítios de adsorção nos quais as moléculas se adsorvem; cada sítio tem a capacidade de adsorver apenas uma molécula; todos os sítios possuem a mesma energia adsortiva e não existem interações entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos (BRANDÃO, 2006). O modelo proposto por Langmuir tem a seguinte forma geral:

$$q_e = \frac{q_m b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (3)$$

que pode ser expressa na forma linearizada:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b q_m} \times \frac{1}{C_{eq}} + \frac{1}{q_m} \quad (4)$$

em que:

$q_e$  é a quantidade adsorvida na fase sólida ( $\text{mg}_{\text{adsorvato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$ );

$C_{eq}$  é a concentração no equilíbrio na fase líquida ( $\text{mg/L}$ ) e

$q_m$  é um parâmetro de Langmuir que representa a máxima capacidade de cobertura da monocamada ( $\text{mg}_{\text{adsorvato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$ ).

A constante  $b$  também é um parâmetro de Langmuir, que está relacionado com a constante de equilíbrio de Langmuir,  $K_L$ , dada pela expressão (5):

$$K_L = q_m \times b \quad (5)$$

Considera-se que o adsorvato comporta-se como um gás perfeito no modelo de Langmuir. As partículas adsorvidas são confinadas em uma camada monomolecular, todas as partes da superfície apresentam a mesma energia de adsorção. Pode-se considerar ainda que não haja interação adsorvato-adsorvato e que as moléculas adsorvidas são localizadas, ou seja, possuem pontos de ligação na superfície definida.

As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos de um fator de separação adimensional ou parâmetro de equilíbrio,  $R_L$  que é utilizado para prever se o sistema de adsorção é "favorável" ou "desfavorável". Este fator de separação pode ser definido pela equação 6.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L Q_{\max}} \quad (6)$$

A isoterma é desfavorável quando  $R_L > 1$ , é linear quando  $R_L = 1$ , é favorável quando  $0 < R_L < 1$  e é irreversível quando  $R_L = 0$  (MALKOC *et al.*, 2007).

### 3.5.2 Isotherma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica que considera a existência de uma estrutura de multicamadas, e não prevê a saturação da superfície. É um modelo alternativo ao proposto por Langmuir (TAVARES *et al.*, 2003). O modelo considera o sólido heterogêneo e distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas. É possível interpretar a isoterma teoricamente em termos de adsorção em superfícies energeticamente heterogêneas. Este modelo se aplica bem em dados experimentais de faixa de concentração limitada (SUZUKI, 1990). Este modelo de isoterma é aplicado somente abaixo da concentração de saturação (solubilidade ou pressão de vapor de saturação) a partir da qual ocorre a condensação ou cristalização quando o fenômeno de adsorção não é mais significativo (SUZUKI, 1990). O modelo é dado pela expressão:

$$q_e = k C_e^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

que pode ser expresso na forma linearizada:

$$\ln q_e = \ln(k) + n \times \ln(C_{eq}) \quad (8)$$

em que:

$q_e$  é a quantidade adsorvida na fase sólida (mg/g de adsorvente) e

$C_e$  é a concentração de equilíbrio (mg/L).

Os parâmetros empíricos de Freundlich são constantes que dependem de diversos fatores experimentais tais como temperatura, área superficial do adsorvente e do

sistema particular a ser estudado. Essas constantes se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente. O expoente “n” fornece uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável, sendo valores de “n” no intervalo de 1 a 10 representativos de condições de adsorção favorável (LATINI, 2006).

### 3.5.3 Isoterma de Temkin

A equação da isoterma de Temkin considera que o calor de adsorção de todas as moléculas contidas na camada diminui linearmente com a sua cobertura devido às interações adsorvente-adsorvato, e que a adsorção é caracterizada pela distribuição uniforme de sítios de energia de ligação, até uma energia máxima de ligação (MANE *et al.*, 2007; HAMDAROU *et al.*, 2008).

O potencial adsorptivo pode ser avaliado através da isoterma de Temkin, que assume uma queda linear no calor de adsorção em vez de logarítmica, como está implícito na equação de Freundlich e geralmente tem sido aplicada de acordo com a equação 9:

$$q_e = a_T (\ln K_T C_e) \quad (9)$$

A equação 9 pode ser expressa em sua forma linear como:

$$q_e = a_T \ln K_T + a_T \ln C_e \quad (10)$$

As constantes da isoterma  $K_T$  e  $a_T$  podem ser obtidas a partir do gráfico  $q_e$  versus  $\ln(C_e)$ .  $K_T$  é a constante da ligação de equilíbrio ( $L \cdot mg^{-1}$ ) correspondendo a energia máxima de ligação. A constante  $a_T$  está relacionada com o calor de adsorção. Se  $a_T$  aumenta com o aumento da temperatura o processo é endotérmico (MALKOC *et al.*, 2007; MANE *et al.*, 2007).

### 3.5.4 Isoterma de BET

A Equação de BET (Brunauer, Emmet e Teller) considera várias camadas adsorvidas (multicamadas). O modelo de BET obedece às restrições descritas a seguir:

- A adsorção ocorre em várias camadas independentes e imóveis;
- O equilíbrio é alcançado para cada camada;

- Além da primeira camada, a adsorção é aproximadamente igual à condensação, no caso da adsorção em fase gasosa, ou precipitação, no caso da adsorção em fase líquida (PERUCH, 1997).

A isoterma de BET pode ser escrita como:

$$V_a = \frac{V_m c p}{(p_o - p) \left[ 1 + (c - 1) \frac{p}{p_o} \right]} \quad (11)$$

A equação pode ser escrita na forma linear como:

$$\frac{p}{V_a(p_o - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c - 1}{V_m c} \left( \frac{p}{p_o} \right) \quad (12)$$

Alternativamente a equação pode ser escrita como:

$$\frac{p}{n(p_o - p)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c - 1}{n_m c} \left( \frac{p}{p_o} \right) \quad (13)$$

$$V_m = \frac{1}{s + i} \quad (14)$$

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N}{22,414} \cdot am \quad (15)$$

em que:

$n$  = número de moles adsorvidos na pressão  $p$ ;

$n_m$  = capacidade na monocamada em moles;

$V_a$  = volume de gás adsorvido na pressão  $P$  [L];

$V_m$  = volume de gás requerido para formar a monocamada [L];

$c$  = uma constante [-];

$p_o$  = pressão de saturação do gás [Pa].

$\frac{P}{P_o}$  = pressão relativa do adsorvato;

$a_m$  = área molecular do nitrogênio [ $\text{nm}^2$ ];

N = Número de Avogadro;

22,4 = volume molar de um gás ideal nas CNTP;

$S_{\text{BET}}$  = área BET.

A relação linear só é obedecida, para a maioria dos sistemas adsorvente/adsorvato, na faixa de valores de pressão relativa entre 0,05 a 0,35 (GREGG & SING, 1982).

Valores negativos das constantes de BET e Langmuir não têm sentido fisicamente. Indicam que estes modelos não se ajustam para explicar o processo de adsorção, ou seja, não seguem as hipóteses consideradas no modelo (BARROS, 2001). Vale ressaltar que este tipo de isoterma é característico da adsorção de gases, sendo geralmente utilizado em estudos de adsorção de líquidos para caracterização do adsorvente e determinação da área superficial.

### 3.5.5 Isoterma de Redlich-Peterson

Esta isoterma foi proposta para obter-se um melhor ajuste do que aquele que seria obtido com as isotermas de Freundlich e Langmuir. Este modelo foi obtido empiricamente apresentando bons resultados em adsorção sobre superfícies heterogêneas (REDLICH & PETERSON, 1959), e é dado pela equação:

$$q_e = \frac{a_{RP} C_e}{1 + K_{RP} C_e^n} \quad (16)$$

em que  $a_{RP}$  e  $K_{RP}$  são as constantes da isoterma de Redlich-Peterson, com as respectivas unidades ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) e ( $\text{L.g}^{-1}$ ) e  $n$  é o expoente de Redlich-Peterson (adimensional), cujo valor deve ser entre 0 e 1. Esta equação pode ser reduzida para uma isoterma linear no caso de baixa cobertura na superfície e para isoterma de Lagmuir quando o  $n$  for igual a 1. Quando esse expoente é igual a 0 a isoterma assume a forma da isoterma de Henry, cuja equação é:  $q_e = K_F C_e$ . A equação de Henry é uma relação linear, normalmente válida para baixas concentrações de adsorvato. Em concentrações da fase fluida mais alta a concentração no sólido subiria continuamente, o que não é um comportamento real.

Os parâmetros de Redlich-Peterson também podem ser avaliados pela equação linear (17) usando um método de otimização por tentativa e erro:

$$\ln\left(\frac{a_{RP}C_e}{q_e-1}\right) = n \ln C_e + \ln K_{RP} \quad (17)$$

### 3.5.6 Isoterma de Koble-Corrigan

O modelo de Koble-Corrigan também é uma equação de três parâmetros usada para representação dos dados de equilíbrio de adsorção. É uma combinação dos modelos típicos das isotermas de Langmuir e Freundlich (KOBLE & CORRIGAN, 1952) e é dado pela equação:

$$q_e = \frac{a_{KC}C_e^n}{1 + K_{KC}C_e^n} \quad (18)$$

em que A, B e n são os parâmetros Koble-Corrigan.

As três constantes da isoterma,  $a_{KC}$ ,  $K_{KC}$  e n, também podem ser avaliadas a partir da equação linear representada pela equação (19) utilizando um método de otimização por tentativa e erro:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{a_{KC}C_e^n} + \frac{K_{KC}}{a_{KC}} \quad (19)$$

### 3.5.7 Generalizado

A isoterma do modelo Generalizado pode ser descrita como (SUMANJIT *et al*, 2012):

$$q_e = \frac{q_m C_e^n}{K + C_e^n} \quad (20)$$

Sua forma linearizada é:

$$\ln\left(\frac{q_m}{q_e} - 1\right) = \ln K_G - n \ln C_e \quad (21)$$

em que:



$K_G$  = constante de saturação (mg/L),

$n$  = constante de ligação cooperativa,

$q_m$  = capacidade máxima de adsorção (mg/g)

$q_e$  = capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g)

$C_e$  = concentração da solução no equilíbrio (mg/L).

### 3.5.8 Isoterma de Langmuir-Freundlich

A isoterma de Langmuir-Freundlich pode descrever tanto o comportamento adsorptivo característico do tipo de Langmuir como o de Freundlich e, normalmente, se ajusta melhor em casos cujo adsorvente apresenta superfície heterogênea. A forma geral da equação de Langmuir-Freundlich pode ser escrita como (Janos *et al*, 2008):

$$q_e = \frac{q_m (K_{LF} C_e)^n}{1 + (K_{LF} C_e)^n} \quad (22)$$

em que:

$q_e$  é a quantidade de soluto adsorvido sobre a superfície do adsorvente no equilíbrio (mg de soluto/g de adsorvente);

$q_m$  é a capacidade máxima de adsorção do sistema (mg de adsorvato/g de adsorvente)

$C_e$  é a concentração da fase aquosa no equilíbrio (mg/L);

$K_{LF}$  é a constante de afinidade de adsorção (L/mg) e

$n$  é o índice de heterogeneidade

O índice de heterogeneidade,  $n$ , pode variar entre 0 e 1, sendo valores iguais a 1 comuns em materiais homogêneos e, menor do que um, em materiais heterogêneos. Matematicamente, quanto mais próximo de um estiver o  $n$ , maior a aproximação da isoterma de Langmuir. Além disso, quando  $C_e$  ou  $K_{LF}$  apresentarem valores muito baixos, o denominador da equação de Langmuir-Freundlich se aproximará de 1 e, por isso, a expressão irá se reduzir ao do tipo Freundlich.

### 3.5.9 Isotermas de adsorção de sistemas multicomponentes

Vários modelos monocomponente foram desenvolvidos para a representação do processo no equilíbrio como pode ser observado anteriormente. Estes modelos consideram uma ou mais interações do tipo soluto-soluto, soluto-solvente, soluto-adsorvente e a distribuição de energia do adsorvente.

No estudo teórico do equilíbrio de adsorção de um sistema sólido/adsorvente/solução é fundamental o conhecimento prévio do sólido e da solução. A estrutura do sólido e a sua porosidade são importantes para determinar o tipo de modelo a adotar (EVERETT, 1986). No caso de sólidos microporosos, como o carvão ativado, é comum adotar um modelo tridimensional de preenchimento dos microporos.

As interações entre as moléculas dos diversos componentes na fase líquida e na fase adsorvida são fatores importantes, pois dependendo do peso destas interações a fase líquida e adsorvida podem ou não ser consideradas ideais. Na fase adsorvida, além destas interações laterais entre as moléculas dos adsorvatos, há de considerar as interações verticais entre as moléculas dos adsorvatos e a superfície do adsorvente. Aqui, o grau de heterogeneidade energética da superfície do adsorvente pode desempenhar um papel importante e neste caso os modelos contemplam esta heterogeneidade através de uma função de distribuição de energia a superfície. As teorias que descrevem o equilíbrio de adsorção multicomponente podem fazer a previsão partindo só de dados experimentais monocomponente (teorias preditivas) ou necessitar também de dados experimentais de sistemas binários (teorias correlativas) (RAMALHO, 1993).

As informações necessárias sobre o equilíbrio multicomponente são, na grande maioria dos casos, obtidas a partir de isotermas monocomponente, devido à dificuldade de se obter dados experimentais, mesmo para os sistemas multicompostos mais simples (CHIANG *et al.*, 1996). Por este motivo, segundo afirmam RUTHVEN e WONG (1985), o problema da predição do equilíbrio de adsorção multicomponente a partir de isotermas monocomponente é de grande valor prático. Entre os métodos propostos mais bem sucedidos estão (BUARQUE, 1999):

- Teoria da Solução Adsorvida Ideal e sua extensão para sistemas não ideais;
- O Modelo da Solução de Vazios e o Modelo de Enchimento de Poros;
- O Modelo Estatístico Simplificado;
- As extensões de modelos monocomponente, tais como: o Modelo de Langmuir Multicomponente e o de Freundlich Multicomponente, o modelo de Langmuir-Freundlich Multicomponente, o modelo Bi-Langmuir Multicomponente, etc.

Parte destes modelos multicomponentes é derivada da termodinâmica clássica e da mecânica estatística, sendo necessárias operações complexas e com um grande número de parâmetros a encontrar. Entretanto, há outra parte destes modelos, que, embora menos fundamentados, são bastante utilizados nos sistemas de adsorção,

devido a sua simplicidade e precisão (HO & MCKAY, 2000), como os modelos estendidos de Langmuir e Freundlich multicomponente.

Duas técnicas de modelagem matemática foram aplicadas e/ou desenvolvidas por WU *et al.* (2009) para determinar qual o método mais preciso para prever as isotermas dos componentes do sistema. Os autores investigaram as diferenças entre os dados experimentais e os dados calculados. Ao utilizarem e posteriormente avaliarem as técnicas clássicas de modelagem para determinação de isotermas de sistemas binários, desenvolveram modificações, quando necessárias, a fim de melhorar o ajuste dos dados experimentais aos calculados.

### 3.5.9.1 Modelo Competitivo de Langmuir

A adsorção simultânea de mais de um componente numa dada temperatura é descrita por uma isoterma multicomponente. Em geral, a isoterma multicomponente deve ser ajustada aos dados de equilíbrio obtidos durante a composição de toda a faixa de interesse. Na maior parte, os métodos simples são empregados para prever os parâmetros obtidos nas isotermas monocomponente. Em sistemas binários, o modelo competitivo de Langmuir é frequentemente utilizado para ajuste aos dados experimentais. A equação do modelo competitivo de Langmuir é expressa como se segue (LEVAN & VERMEULEN, 1981):

$$q_{e,i} = q_{m,i} \frac{K_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{i=1}^N K_{L,i} C_{e,i}} \quad (23)$$

em que  $q_{m,i}$  é a capacidade de saturação aparente do adsorvente;  $K_{L,i}$  é a constante de Langmuir obtida pelo sistema monocomponente;  $q_{e,i}$  é a quantidade de adsorvato do componente  $i$  retida no adsorvente quando o equilíbrio é alcançado;  $C_{e,i}$  é a concentração do componente  $i$  no equilíbrio e  $N$  é o número de componentes (no caso de sistemas binários são dois).

Chen *et al.* (1990) demonstraram que nem sempre a redição a partir de dados monocomponente é possível. Com relação à igualdade dos  $q_{m,i}$ , Ruthven (1984) e Ruthven e Kaul (1993) mostraram que esta premissa é irrealista para adsorção física de moléculas de tamanhos muito diferentes, e que o uso de diferentes valores de  $q_{m,i}$ , embora permissível, pode não se aplicar em toda a faixa de concentrações. Nestes termos, extrapolações devem ser feitas com cuidado. Assim, o modelo monocomponente de Langmuir não é capaz de considerar a influência da concorrência

entre dois solutos no processo adsorptivo, que depende tanto da energia e interação soluto-adsorvente, soluto-soluto, como do tamanho da molécula e das suas diferentes formas.

### 3.5.9.2 Equação modificada de Freundlich

Nos casos em que a equação competitiva de Langmuir desvia muito dos dados experimentais, especialmente em pontos de maior concentração, o modelo de Freundlich modificado pode ser aplicado. Tal modelo deriva da seguinte equação:

$$q_{e,i} = q_{m,i} \left( \frac{K_{F,i} C_{e,i}}{1 + K_{F,i} C_{e,i}} \right)^y ; 0 < y \leq 1 \quad (24)$$

que é um caso especial de isoterma de Langmuir multiparâmetro:

$$q_{e,i} = q_{m,i} \frac{(K_{F,i} C_{e,i})^y}{\left[ 1 + (K_{F,i} C_{e,i})^K \right]^{\frac{y}{K}}} ; (0 < y \leq 1 < K \leq 1) \quad (25)$$

Quando  $K_{F,i}$  é igual a um, para sistema binário competitivo, a isoterma do modelo é definida como:

$$q_{e,i} = q_{m,i} \left[ \frac{K_{F,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{i=1}^N K_{F,i} C_{e,i}} \right]^y ; (0 < y \leq 1) \quad (26)$$

em que  $q_{m,i}$  é a capacidade de saturação do adsorvente por cada componente puro  $i$ ;  $K_{F,i}$  é a constante de equilíbrio relativa à adsorção.  $C_{e,i}$  é a concentração no equilíbrio do componente  $i$ ;  $y$  é o expoente da constante e  $N$  é o número de componentes (no caso de sistemas binários são dois).

WU *et al* (2009), ao aplicarem a equação de Freundlich modificada, observaram um aumento nos valores estimados de  $q_{e,i}$ . Assim, em concentrações superiores, esse modelo pôde ser utilizado, o que acabou resultando num aumento do valor da constante  $y$ . Os autores observaram ainda que os valores do intercepto tornaram-se mais positivos do que negativos. Os valores de  $y$  no intervalo de 0,90 a 1,20 forneceram valores positivos do intercepto, sendo o valor de 1,10 o que forneceu

melhores previsões do modelo. Assim, o presente estudo adotou a modificação sugerida por esses autores para aplicação desse modelo.

### **3.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO**

Para a compreensão de um processo de adsorção é importante conhecer tanto suas propriedades de equilíbrio como sua cinética. O termo cinética, em seu sentido literal, trata das mudanças nas propriedades químicas ou físicas do processo com o tempo. Já a análise de equilíbrio determina o estado para o qual o sistema tende a se deslocar e é fundamental para avaliação da afinidade ou capacidade do adsorvente.

A equação da isoterma para descrição do equilíbrio de adsorção de um componente simples é fundamental para o sucesso da representação da cinética da adsorção (DING *et al.*, 2002).

A análise da cinética de adsorção é utilizada para projetar modelos eficazes e rápidos de adsorção, investigando a influência do tempo de contato, da massa do adsorvente, do pH da solução e da temperatura na taxa de adsorção (KUMAR *et al.*, 2005; MITTAL, 2006).

O fenômeno da cinética de adsorção envolve tipicamente a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa ao interior do sólido adsorvente. Este mecanismo ocorre em três etapas principais: (i) difusão do adsorvato à superfície externa do adsorvente, (ii) difusão intraparticular, ou seja, a transferência do adsorvato da superfície aos sítios ativos no interior das partículas, e (iii) interação química ou adsorção propriamente dita sobre os sítios ativos, via diferentes mecanismos como quelação, troca-iônica ou complexação (JEON *et al.*, 2003). Vários modelos difusivos têm sido propostos objetivando determinar qual destas etapas controla o mecanismo de adsorção (LAGERGREN *et al.*, 1898; HO & MCKAY, 1998; HO & MCKAY, 1999; HO & MCKAY, 2000; WEBER & MORRIS, 1962). Contudo, os modelos empregados com maior frequência, para estabelecer a ordem do processo, são os de pseudo primeira-ordem e de pseudo segunda-ordem (ONAL, 2006).

#### **3.6.1 Lagergren, modelo irreversível de primeira ordem**

A expressão da taxa do modelo irreversível de primeira ordem de LAGERGREN (1898), baseada na capacidade dos sólidos, é geralmente expressa como se segue:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (27)$$

Depois da integração e aplicação das condições de contorno,  $t=0$  a  $t=t$  e  $q=0$  a  $q=q$ , a forma integrada da equação se torna:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1.t \quad (28)$$

Isolando o  $q_t$ , tem-se a equação utilizada para o ajuste:

$$q_t = - \exp(-K_1.t).q_e + q_e \quad (29)$$

em que  $q_t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) é a capacidade de adsorção no tempo  $t$ ,  $q_e$  é a capacidade de adsorção no equilíbrio ( $\text{mg/g}$ ) e  $K_1$  é a constante de equilíbrio do modelo irreversível de primeira ordem ( $\text{h}^{-1}$ ).

Em muitos casos, a equação de Lagergren não se ajusta bem para toda faixa de tempo de contato, pois é aplicável apenas para estágios iniciais da adsorção (CHAIRAT *et al.*, 2008; BANAT *et al.*, 2007; TAN *et al.*, 2007).

### 3.6.2 Modelo reversível de primeira ordem

O modelo reversível de primeira ordem é derivado do pressuposto de que a taxa da reação de adsorção pela taxa de dessorção é igual a constante de equilíbrio  $k$ . Geralmente, presume-se que a taxa líquida da reação poderia ser expressa em termos da taxa da constante de adsorção e da taxa da constante de equilíbrio  $k$ . A forma linearizada da equação é descrita a seguir:

$$- \ln \frac{(C - C_e)}{(C_0 - C_e)} = k.t \quad (30)$$

Isolando o  $C$ , tem-se a equação utilizada para o ajuste:

$$C = -\exp(K.t) . (C_0 - C_e) + C_e \quad (31)$$

em que  $C$  é a concentração da solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) no tempo  $t$ ,  $C_e$  é a concentração de equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $C_0$  é a concentração inicial ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) e  $t$  é o tempo (h).

### 3.6.3 Modelo de pseudo-segunda-ordem

O modelo de pseudo segunda-ordem (HO & MCKAY, 1999) baseia-se na capacidade de adsorção do adsorvente. Esse modelo prediz o comportamento sobre toda a faixa do estudo, e indica que o processo de adsorção é de natureza química e taxa controlada (CHAIRAT *et al.*, 2008; BANAT *et al.*, 2007; TAN *et al.*, 2007). Esse modelo pode ser expresso de acordo com a equação 32:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (32)$$

em que  $k_2$  é a constante da velocidade de segunda ordem ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ). Integrando a equação 32 e aplicando as condições de contorno:  $q_t = 0$  a  $q_t$ ,  $t = 0$  a  $t$ , obtém-se a equação 33.

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 t \quad (33)$$

Linearizando a equação 33, tem-se a equação 34.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (34)$$

Isolando o  $q_t$ , tem-se a equação utilizada para o ajuste:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2}{1 + k_2 q_e t} \quad (35)$$

Os valores de  $q_e$  e  $k_2$  podem ser determinados pelo intercepto e pela inclinação da reta, respectivamente. Contrariamente ao Lagergren, modelo de primeira ordem, o modelo de pseudo segunda ordem prediz o comportamento de sorção durante todo o tempo do processo (HO, 2006).

### 3.6.4 Modelo de Elovich

A equação de Elovich, que considera uma diminuição exponencial da taxa de adsorção com o aumento da quantidade adsorvida, é geralmente utilizada para determinar a cinética de quimissorção de gases em suportes sólidos heterogêneos. Ela pode ser representada pela seguinte expressão:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha.e^{-\beta q_t} \quad (36)$$

Mas, devido à complexidade da equação original de Elovich, Chien e Clayton (1980) tentaram simplificá-la assumindo que  $\alpha\beta t \gg 1$ , pode ser expressa na forma linear como:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln \alpha\beta + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (37)$$

O parâmetro  $\beta$  da equação de Elovich indica o número de sítios adequados para a adsorção em cada sistema, também é relatado como a extensão da cobertura da superfície de energia de ativação para quimissorção ( $\text{g.mg}^{-1}$ ). E  $\alpha$  é a velocidade de adsorção inicial ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ). Alguns estudos têm empregado esse modelo para descrever adsorção sólido/líquido (HO & MCKAY, 1998; CHEUNG *et al.*, 2001, FRANCA *et al.*, 2010). Caso os modelos acima não forneçam um mecanismo definitivo, o modelo de difusão intrapartícula proposto por Weber e Morris pode ser testado.

### 3.6.5 Modelo de difusão intrapartícula

Dados da cinética de sorção foram tratados para determinar se a difusão intrapartícula era a taxa de limitação e também para encontrar o parâmetro de difusão intrapartícula ( $K_i$ ). O modelo de difusão intrapartícula proposto por Weber e Morris (1963) é caracterizado pela relação entre a sorção e a raiz quadrada do tempo, de acordo com a seguinte equação:

$$k_i = q_t/t^{0,5} \quad (38)$$

Isolando-se o  $q_t$ , tem-se a equação para ajuste:

$$q_t = K_i.t^{0,5} \quad (39)$$

O valor de  $K_i$  pode ser obtido pela inclinação da reta de  $q_t$  ( $\text{mg/g}$ ) *versus*  $t^{0,5}$ .

Anteriormente, vários pesquisadores mostraram que, se esse gráfico representa multilinearidade na sua forma, tal comportamento caracteriza duas ou mais etapas envolvidas na sorção global do processo (VADIVELAN & KUMAR, 2005). Na verdade, os gráficos são de tipo geral, isto é curvo na porção inicial e linear na final. A porção inicial curva, talvez possa ser atribuída ao efeito de difusão na camada limite, enquanto a porção final linear pode ser devido ao efeito de difusão intrapartícula (CRANK, 1965).



Portanto, a inclinação da reta dessa porção linear é definida como um parâmetro ( $K_i$ ), que é característico da taxa de adsorção nessa região, onde a difusão intrapartícula representa um fator limitante no processo (MOHAN *et al.*, 2002).

### **3.7 ADSORVENTES**

Os adsorventes são substâncias naturais ou sintéticas com estrutura microcristalina, cuja superfície interna dos poros é acessível a uma combinação seletiva entre o sólido e o soluto. Um bom adsorvente é aquele que apresenta elevada capacidade adsorptiva, alta seletividade, alta taxa de adsorção e de dessorção (sendo este último, conforme interesse de aplicação), vida longa, estabilidade sob condições operacionais, bem como uma boa cinética (SUZUKI, 1990; DO, 1998; GUO *et al.*, 2000).

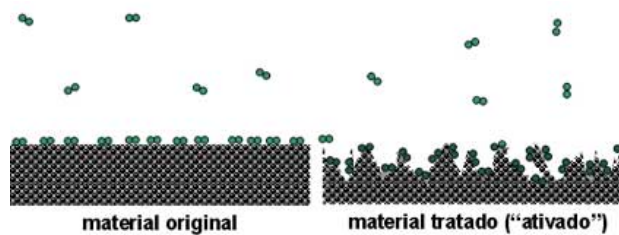
A classificação dos adsorventes encontrada na literatura ainda é um pouco confusa, mas de modo geral os adsorventes são convenientemente divididos em três classes: carvão ativado, materiais inorgânicos e polímeros sintéticos (CUSSLER, 1997).

Além disso, conforme o método de elaboração, aplicação e utilização dos adsorventes, é possível classificá-los em cinco categorias distintas: (i) carvões ativados; (ii) biosorventes (estritamente relacionados com a sua aplicação no que se refere ao "processo de biossorção"), (iii) carvão de osso (material granular obtido pela carbonização de ossos animais); (iv) adsorventes a base de quitina e quitosanas; e (v) resinas de troca iônica (OLIVEIRA & FRANCA, 2008).

Dentre as classes de adsorventes citadas, o carvão ativado foi escolhido como objeto de estudo neste trabalho.

#### **3.7.1- Carvão ativado**

Carvões ativados são materiais carbonáceos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não gráfica, obtidos através dos processos de queima e ativação, empregados estritamente para fins de adsorção (Figura 7) (OLIVEIRA & FRANCA, 2011).



**Figura 7.** Carvão comum comparado ao carvão ativado.

Os carvões ativados podem ser fabricados na forma granular, em pó ou na forma de fibras a partir de uma grande variedade de matérias-primas. O carvão ativado granular (CAG) é considerado como o melhor adsorvente para a eliminação de compostos, tais como: os subprodutos derivados da desinfecção, que incluem os trihalometanos e outros compostos clorados, compostos aromáticos e poliaromáticos, pesticidas, herbicidas, detergentes e matéria orgânica natural que é a causadora da cor, odor e sabor de muitas das águas naturais. O carvão ativado em pó (CAP) é usado com os mesmos propósitos que o carvão ativado granular, a diferença está no tamanho, (aproximadamente 44  $\mu\text{m}$  do pó frente a 0,6-4 mm do granular) que permite velocidades de adsorção mais rápidas. Os carvões ativados em pó são utilizados geralmente como aditivos em batelada, na separação e concentração de produtos em áreas tão diversas como alimentação, produtos farmacêuticos, químicos, petróleo, energia nuclear, e indústrias automotivas. As fibras de carvão ativado (CAF) são materiais caros para serem utilizados em tratamentos de águas residuais, porém eles apresentam a vantagem de poderem ser moldados facilmente na forma do sistema de adsorção e de produzir uma hidrodinâmica de baixa resistência ao fluxo (CASTILLA, 2004; BANSAL & GOYAL, 2005).

Devido à sua elevada capacidade de adsorção, de um amplo espectro de adsorvatos (íons metálicos, corantes, fenóis e derivados fenólicos, e outros), carvões ativados são bastante versáteis e são os adsorventes mais comuns atualmente a serem utilizados na indústria química e de outros setores em todo o mundo (RODRIGUEZ-REINOSO & MOLINA-SABIO, 1998; CLAUDINO, 2003; MORENO *et al.*, 2005; BASAL & GOYAL, 2005; BOURKE *et al.*, 2007).

Apesar da multiplicidade de aplicações, os carvões ativados apresentam algumas desvantagens como o alto custo, devido às perdas durante o processo de recuperação do adsorvente. Outras desvantagens são: a não seletividade (para carbonos não adaptados, que é o caso mais comum), ineficácia de certos tipos de sorvatos e alto custo, devido principalmente à regeneração não linear dos carbonos saturados que, em

geral, decorrem na perda da capacidade de adsorção. Estes aspectos desfavoráveis são as principais razões para conduzir pesquisas sobre a obtenção de carvões ativados a partir de materiais precursores como resíduos agrícolas ricos em compostos lignocelulósicos e de custo reduzido (SAVOVA *et al.*, 2001; DALLAGO *et al.*, 2005; CRINI, 2006; DIAS *et al.*, 2007).

Na maioria dos casos, os carvões ativados são preparados através do tratamento com gases oxidantes de precursores carbonizados, ou por carbonização de materiais carbonosos, misturados com produtos químicos desidratantes, em condições adequadas para desenvolver porosidade (RODRIGUEZ-REINOSO, 2007).

O grau de carbonização e ativação é caracterizado pelo “Grau de Conversão” (GC), dado em termos de porcentagem pela equação 40.

$$GC = \frac{m_o - m}{m_o} \cdot 100 \quad (40)$$

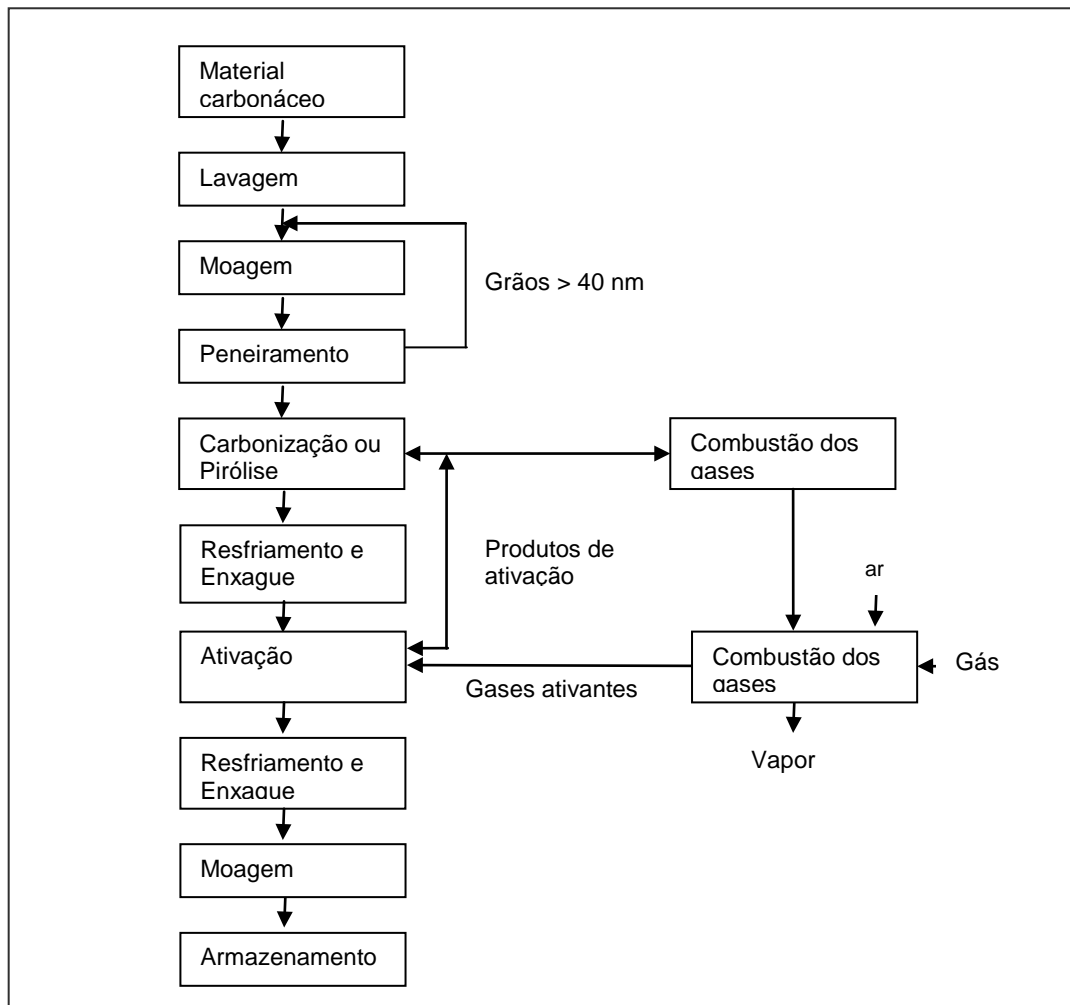
em que  $m_o$  e  $m$  são as massas, inicial e final, respectivamente.

Devido à natureza endotérmica das reações de ativação, as partículas de carvão devem ser mantidas em contato íntimo com os gases oxidantes. A energia para o processo de ativação pode ser fornecida de maneira direta ou indireta dependendo do tipo de forno empregado (SOARES, 2001).

### 3.7.1.1 Produção de carvão ativado

As matérias-primas mais comuns na produção do carvão ativado são materiais que possuem um alto teor de carbono, tais como: carvão de origem mineral, animal, madeiras ou cascas de frutos de diversos vegetais, turfas, resíduos de petróleo, ossos de animais, caroços de pêssigo, de damasco, de amêndoa, de azeitona, grão de café, entre outros materiais carbonáceos. Os precursores do carvão ativado são materiais que se enriquecem durante o tratamento térmico, sem que haja fusão ou abrandamento que impeça a formação de microporos. Caso a porosidade dos precursores seja baixa, é necessário ativá-los (CLAUDINO, 2003).

O processo geral para produzir carvão ativado, é baseado na carbonização e ativação do material carbonáceo original. A ativação pode ser realizada tanto física quanto quimicamente (MARTÍNEZ *et al.*, 2006). Na Figura 8 é mostrado o diagrama contendo as etapas do processo de ativação do carvão.



**Figura 8.** Fluxograma do processo de fabricação de Carvão ativado a partir de carvão mineral.

Fonte: Modificado de Di Bernardo (2005).

A carbonização ou pirólise pode ser descrita como uma decomposição térmica de componentes orgânicos, para produzir carvão, óleo e gás. A pirólise da biomassa é um processo muito versátil que, dependendo das condições da temperatura, taxa de aquecimento, tempo de residência, dentre outras, a produção de carvão, óleo ou gás do produto requerido pode ser otimizada (DOMÍNGUEZ *et al.*, 2006).

Durante esse processo o material precursor sofre um tratamento térmico em atmosfera inerte a temperatura superior a 473 K (200 °C), geralmente em torno de 600°C. É uma etapa de preparação do material, onde se removem componentes voláteis e gases leves (CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>), produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a ativação posterior. Os átomos de carbono residual são então agrupados em pilhas de chapas aromáticas lisas conhecidas como cristalitos grafiticos elementares.

A disposição desses cristalitos é irregular, deixando interstícios livres entre eles, e aparentemente como resultado da deposição e decomposição de alcatrões, esses

espaços são preenchidos ou bloqueados com carbono desorganizado. Por isso, poros muito finos e fechados são criados nessa etapa (RODRIGUEZ-REINOSO *et al.*, 1998; WIGMANS, 1989).

Os parâmetros importantes que irão determinar a qualidade e o rendimento do produto carbonizado são: a taxa de aquecimento, a temperatura final, o fluxo de gás de arraste e a natureza da matéria-prima (SOARES, 2001).

A estrutura microscópica, caracterizada pela distribuição de tamanho dos poros e sua área de superfície inerente, e a composição química da superfície interna são os principais aspectos de um carvão ativado, que contribuem para seu desempenho de adsorção. Assim, o processo de ativação, que controla essas características, é a questão-chave na definição do desempenho de adsorção de um carvão ativado para uma aplicação específica (OLIVEIRA & FRANCA, 2011).

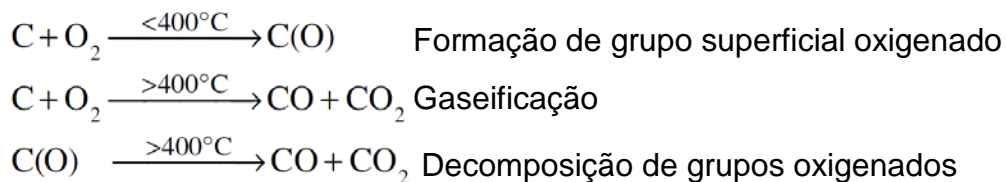
O processo de ativação também é responsável pela estrutura química da superfície interna em carvões ativados. Variando as condições de ativação, não só a porosidade final é variada, mas também a composição química do carbono. A ativação pode ser física ou química (OLIVEIRA & FRANCA, 2011).

### **3.7.1.2 Ativação Física**

O processo de ativação física consiste na reação do carvão com gases contendo oxigênio combinado (geralmente  $H_2O$  e  $CO_2$  ou mistura de ambos) à temperatura em torno ou acima de 800 °C, pois ambos os gases comportam-se como agentes oxidantes moderados na faixa de temperatura de 1073 K a 1273 K.

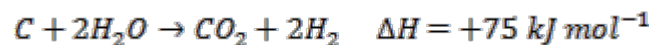
Durante a ativação, os carbonos desorganizados, os mais insaturados, contido no material, são os primeiros a reagir com os gases do processo de ativação, expondo a superfície dos cristalitos elementares à ação dos gases ativantes e eliminando-os como CO. Um maior desenvolvimento da porosidade depende do mecanismo de remoção de carbono através da formação de sítios ativos, onde o volume dos poros aumenta quanto mais se prolongue a ativação. Essas reações podem se dar tanto com o oxigênio atmosférico, como com o gás carbônico e a molécula de água (WIGMANS, 1989; RODRIGUEZ-REINOSO *et al.*, 2004).

As reações do carvão com o oxigênio do ar atmosférico em temperaturas abaixo de 400 °C resultam na quimissorção do  $O_2$  e na formação de carbono superficial oxigenado, já em temperaturas acima de 400 °C ocorre à decomposição dos componentes da superfície e a gaseificação do carvão, como é observado nas equações abaixo (BANSAL & GOYAL, 2005):



Essas reações são altamente exotérmicas, de difícil controle e ocorrem predominantemente na superfície externa com pouca ou nenhuma formação de microporos. Por isso, o oxigênio não é comumente utilizado como agente ativante.

O dióxido de carbono é preferencialmente utilizado como gás ativante nos processos de ativação física, uma vez que ele pode ser facilmente manuseado e é amplamente disponível em diferentes graus de pureza. Por outro lado, a ativação com vapor de água apresenta a vantagem de ser menos cara do que a ativação com dióxido de carbono. Outra vantagem no emprego desses dois agentes ativantes é devido a maior facilidade de controle durante o processo (MARSH & RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006; IOANNIDOU AND ZABANIOTOU, 2007). Essas reações são descritas pelas equações abaixo:



O rendimento do carvão ativado fisicamente, a partir dos materiais precursores, é na maioria dos casos, menor que 50 % e em alguns casos menor que 10 % (SUZUKI, 1990; CLAUDINO, 2003).

De modo geral, a ativação física produz uma estrutura de poro tipo fenda bastante fina, tornando os carvões assim obtidos apropriados para o uso em processo de adsorção de gases; enquanto a ativação química gera carvões com poros maiores, sendo mais apropriados a aplicações de adsorção na fase líquida (SOARES, 2001).

### 3.7.1.3 Ativação química

A ativação química dos carvões é feita através da impregnação de materiais lignocelulósicos por um agente ativante seguida de um tratamento térmico. A carbonização e a ativação são realizadas simultaneamente e geralmente a temperaturas mais baixas do que na ativação física, porém a partir de 673 K (400 °C) (IOANNIDOU & ZABANIOTOU, 2007; GURSES *et al.*, 2006).

A ativação química tem certas vantagens e algumas desvantagens em relação à ativação física. Estas vantagens podem ser descritas sumariamente como: (i) baixas temperaturas para pirólise, (ii) tem maior rendimento do que a ativação física, (iii) permite obter maior área superficial, (iv) possibilita o controle e manutenção de uma melhor distribuição das dimensões dos poros e (v) incorporação de grupos funcionais. A literatura também menciona algumas desvantagens da ativação química como o envolvimento de produtos altamente corrosivos e a necessidade de um passo extra de lavagem do produto final (LILLO-RÓDENAS *et al.*, 2003).

A estrutura superficial dos carvões ativados sofre influência, tanto pela natureza do agente químico precursor utilizado como pelo seu grau de impregnação. Além desses fatores, os gases atmosféricos presentes também irão contribuir para maiores modificações (OLIVEIRA & FRANCA, 2011).

Em geral, a ação promovida pela impregnação de um agente de ativação químico, pode ser descrita pela promoção simultânea da hidrólise e aumento da estrutura do carvão durante o tratamento térmico (MOHAMED *et al.*, 2010).

Os agentes químicos mais comumente utilizados na ativação de materiais lignocelulósicos são os agentes de desidratação inorgânicos, como os ácidos (por exemplo,  $H_3PO_4$  e  $H_2SO_4$ ), cloretos de metais (por exemplo,  $ZnCl_2$ ,  $FeCl_3$  e  $CaCl_2$ ) e hidróxidos de metais (por exemplo,  $KOH$  e  $NaOH$ ), sendo o  $H_3PO_4$ , o  $ZnCl_2$  e o  $KOH$  os mais populares entre eles (OLIVEIRA & FRANCA, 2011). O que estes agentes têm em comum é a capacidade desidratante que influencia na decomposição por pirólise, inibindo a formação de betuminosos no interior dos poros (BANSAL, *et al.* 1998; MANOCHA, 2003).

#### **3.7.1.3.1 Ativação química com $H_3PO_4$**

O ácido fosfórico é o segundo ácido de maior importância comercial em todo o mundo. Segundo Becker (1989), 90% da produção mundial é destinada à fabricação de fertilizantes e os 10% restantes para a produção de fosfatos alimentares, para tratamento de superfícies, tratamento de águas, e outros fins.

Por ser um aditivo alimentício autorizado pela FDA (U.S. Food and Drug Administration) e amplamente empregado, o ácido fosfórico, é o agente mais recomendado no processo de ativação de carvões com aplicação em alimentos. Muitos estudos tem examinado o preparo de carvões a partir de resíduos agrícolas lignocelulósicos ativados quimicamente com ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) com o intuito de minimizar os custos e os impactos ambientais (MOLINA-SABIO & RODRIGUEZ-

REINOSO, 1995a; JAGTOYEN & DERBYSHIRE, 1998; FIERRO *et al.*, 2005; OLIVARES-MARÍN *et al.*, 2006; GUO e ROCKSTRAW, 2007), além de investigar os efeitos dos parâmetros do processamento térmico na porosidade do produto final (MOLINA-SABIO & RODRIGUEZ-REINOSO, 1995b; GIRGIS *et al.*, 2007).

Vários mecanismos foram propostos para a ação do  $H_3PO_4$  na estrutura do material carbonáceo, incluindo catálise ácida para promover a ruptura de uma ligação, hidrólise, a desidratação e condensação, e a formação de ligações de fosfato (por exemplo, fosfato e ésteres polifosfato) que promovem o “cross-linking” entre ácido fosfórico e os biopolímeros lignocelulósicos (principalmente celulose e hemicelulose) (ZUO *et al.*, 2009a).

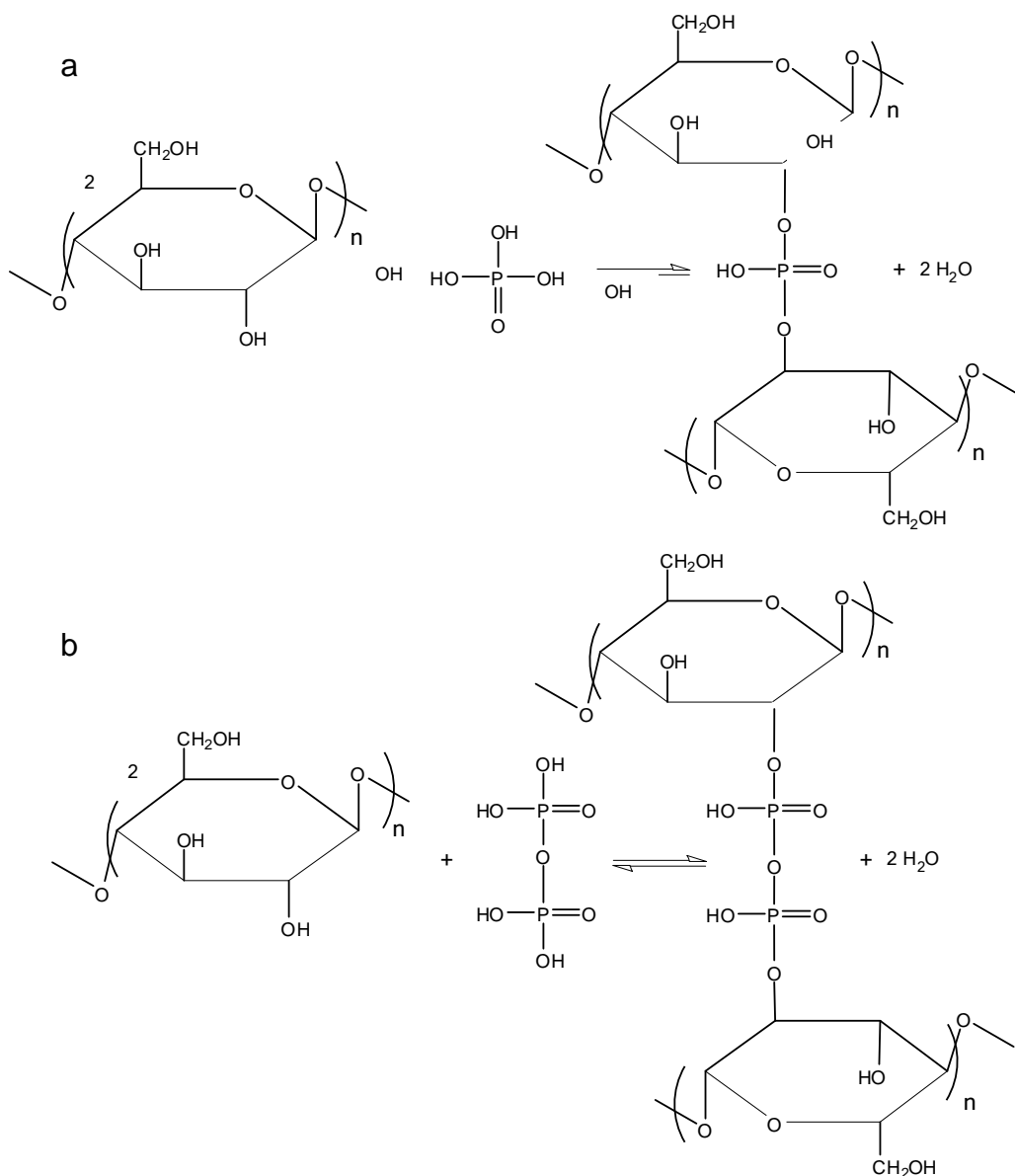
Na ativação do ácido fosfórico, a desidratação do material lignocelulósico começa com temperaturas mais baixas do que as da ativação física. Jagtoyen e Derbyshire (1998) observaram que o tratamento com o ácido em carvalho branco e em álamo amarelo promoveu a remoção de oxigênio e de hidrogênio a partir da matriz de carbono, com eliminação de água, em temperaturas tão baixas quanto 75 °C. Durante a ativação com o ácido fosfórico nos precursores lignocelulósicos, um aumento no volume estrutural global e o desenvolvimento concomitante de microporosidade são normalmente observado para temperaturas na faixa de 150 a 350 °C e um novo incremento na temperatura resulta em desenvolvimento de mesoporos, principalmente através do alargamento dos microporos existentes (MOLINA-SABIO & RODRIGUEZ-REINOSO, 1995a; JAGTOYEN & DERBYSHIRE, 1998).

A formação de ligações de éster de fosfato entre cadeias de celulose é considerada a principal contribuinte para o aumento do volume da estrutura de carbono, uma vez que esses vínculos são baseados na inserção de moléculas de ácido fosfórico entre as cadeias de celulose, os separando ainda mais. Essa expansão pode ser reforçada pela formação e inserção posterior de polifosfatos na estrutura através de ligações éster, com cadeias de celulose, que por sua vez é considerado um dos principais contribuintes para o desenvolvimento de mesoporos.

Jagtoyen e Derbyshire (1998) propõem que o fosfato de ligações cruzadas pode tornar-se mais volumoso em temperaturas mais altas devido à polimerização favorecida do ácido fosfórico. Esses resultados foram sustentados pelo fato de que o volume de mesoporos aumentava proporcionalmente com o aumento na taxa de impregnação de  $H_3PO_4$  (MOLINA-SABIO & RODRIGUEZ-REINOSO, 1995a; JAGTOYEN e DERBYSHIRE, 1998).



O mecanismo de incorporação dos ésteres de fosfatos e pirofosfatos em estruturas de celulose proposta por Jagtoyen e Derbyshire (1998) é mostrado na Figura 9.



**Figura 9.** Mecanismo de ativação química da celulose com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  com a formação de éster de (a) fosfato e (b) pirofosfato ( $T < 450 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Fonte: Jagtoyen e Derbyshire (1998).

Em temperaturas superiores a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , as ligações de éster de fosfato são termicamente instáveis e começam a se romper, levando a uma contração da estrutura de carbono. Jagtoyen e Derbyshire (1998) observaram que, no tratamento térmico de madeiras impregnadas com ácido fosfórico a  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ , a contração geral no sentido radial foi de apenas 11%, enquanto a estrutura geral foi ainda dilatada em relação à extensão da contração experimentada a temperaturas inferiores a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Jagtoyen e Derbyshire (1998) inferiram que, durante a impregnação e ativação subsequente de materiais lignocelulósicos, o ácido, primeiramente, ataca a lignina e a

hemicelulose, ambos os polímeros amorfos, que são mais facilmente acessíveis do que a celulose. A ativação de polímeros amorfos produz principalmente microporos, enquanto que a ativação de celulose cristalina produz uma gama mais ampla de tamanhos de poros. A celulose cristalina apresenta um potencial muito maior para a dilatação do que suas contrapartes de polímeros amorfos devido, entre outros aspectos, ao fato de que é mais propensa a altos graus de esterificação com fosfatos e polifosfatos.

Após a ativação com o ácido fosfórico, uma prática comum é lavar o carvão com água para eliminar os resíduos do ácido e também para uma possível recuperação desse agente. A presença da água remove o ácido fosfórico com a formação de fosfato, juntamente com o produto proveniente da conversão em  $P_2O_5 \times H_2O$  mediante carbonização a temperatura elevada, deixando um espaço vazio que compreende um microporo com um volume correspondente ao do ácido removido (MOLINA-SABIO & RODRIGUEZ-REINOSO, 1995a; JAGTOYEN e DERBYSHIRE, 1998). Assim, pode-se afirmar que, além de sua ação química, o ácido fosfórico também atua na formação de microporos.

A atmosfera usada para ativação com ácido fosfórico de materiais lignocelulósicos, incluem nitrogênio, vapor, ar atmosférico, dióxido de carbono e gases pirolíticos provenientes dos materiais lignocelulósicos. Por isso, ocorre um pronunciado efeito também nas propriedades físico-químicas do carvão ativado (OLIVEIRA & FRANCA, 2011).

Molina-Sabio e Rodriguez-Reinoso, (1995b) investigaram a influência do fluxo de nitrogênio e gás atmosférico durante o processo de carbonização de carvões de caroços de pêssigo ativados com  $H_3PO_4$ . Os carvões produzidos sob fluxo de nitrogênio apresentaram rendimento superior aos elaborados sob o ar atmosférico.

No entanto, Girgis *et al.* (2007), ao estudarem a influência de gases no processo de carbonização a 500 °C por 2 h da casca de caroço de pêssigo tratada com ácido fosfórico, observaram melhor desempenho do material carbonizado sem a presença de  $N_2$ . Segundo os autores, o fluxo de nitrogênio resultou na perda de microporos e ligeiro aumento de mesoporos, enquanto a ausência de fluxo de gases durante a pirólise resultou em textura mais estável de mesoporos, reforço nas de microporos e aumento da presença de grupos funcionais oxigenados na superfície. Isso pode ter ocorrido porque o oxigênio do ambiente pode reagir com o carvão ativado em temperaturas igual ou inferior a empregada, resultando na sua quimissorção e assim na formação de grupos oxigenados em sua superfície, enquanto que temperatura mais alta resulta na

decomposição dos componentes da superfície e na gaseificação do carvão (BANSAL & GOYAL, 2005).

O emprego desse agente ativante, além de permitir a eliminação de compostos de lixiviação por simples lavagens com água (PUZIY *et al.*, 2005), requer temperaturas mais brandas de ativação (em torno de 400 a 500°C), o que gera um maior rendimento do produto final. Além disso, os carvões ativados pelo H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> apresentam capacidade de permuta catiônica química e termicamente estáveis (PUZIY *et al.*, 2002).

#### **3.7.1.4 Propriedades Físico-Químicas dos Carvões Ativados**

A estrutura e a composição do carvão ativado derivam tanto de suas propriedades adsorventes, como de suas propriedades químicas. As propriedades adsorventes se devem principalmente a alta superfície interna do carvão ativado, onde as moléculas de gás e soluto se movem desde o fluido até o interior da partícula, e se unem na superfície do carvão principalmente por forças de dispersão, de forma que a concentração do gás e do soluto na interface é mais alta do que a do fluido. Como a maior parte da superfície do carvão ativado reside em microporos, são estes os principais responsáveis por sua capacidade de adsorção (RODRIGUEZ-REINOSO, 2007).

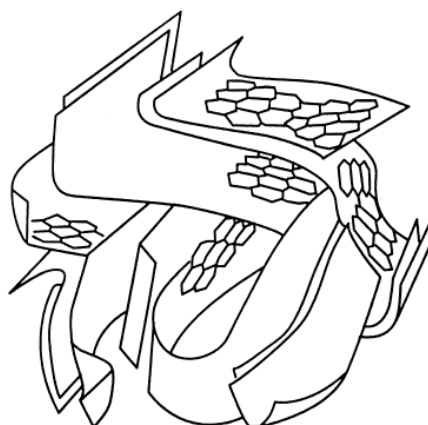
A seletividade de adsorção de um carbono se dá tanto pelo efeito de peneira molecular (tamanho e forma de seus poros) como pela composição química da superfície (RODRÍGUEZ-REINOSO & MOLINA-SABIO, 1998).

A capacidade de adsorção do carvão ativado depende de vários fatores como: área superficial, distribuição do tamanho dos poros e de grupos funcionais contidos na superfície do adsorvente, polaridade, solubilidade e tamanho molecular do adsorvato, pH e presença de outros íons na solução. Muitas vezes a área superficial é um indicador chave do poder adsortivo do carvão ativado. Porém, a funcionalidade da superfície exerce papel dominante em determinar a heterogeneidade da superfície e, portanto, as características adsortivas do carvão (YANG *et al.*, 2004; ATTIA *et al.*, 2008).

As propriedades físicas da superfície são descritas pela área superficial específica e porosidade, enquanto que as propriedades químicas dependem da presença ou ausência de grupos ácidos ou básicos sobre sua superfície (MORENO-CASTILLA, 2004).

### 3.7.1.4.1 Estrutura porosa

Carvões porosos são constituídos de seções imperfeitas de camadas gráficas de tamanhos pequenos, amassadas, com muitos defeitos em sua estrutura, ligados em conjuntos para criar uma rede tridimensional. Os espaços entre as camadas constituem a porosidade do carvão, como apresentado na Figura 10. Naturalmente, essa estrutura altamente desorganizada depende do material precursor e do seu tratamento. O grau de ativação determinará a redução do número de camadas gráficas do carvão original, deixando, em alguns casos, camadas únicas e, em geral, irregulares (RODRÍGUEZ-REINOSO *et al.*, 1998).



**Figura 10.** Representação esquemática da estrutura porosa de um carvão ativado.  
Fonte: Rodríguez-Reinoso & Molina-Sabio (1998).

A caracterização da textura é fundamental para se compreender o comportamento cinético do adsorvente e exige a determinação dos seguintes parâmetros: área específica, volume específico de poros, porosidade e distribuição do tamanho de poros. Os poros são geralmente classificados em três grupos, de acordo com seu tamanho, conforme apresentado na Tabela 7.

**Tabela 7.** Classificação de poros segundo União Internacional de Química Pura e aplicada (IUPAC).

Tipo de poro	Diâmetro médio	Função Principal
<b>Microporos</b>	$D < 2 \text{ nm}$	Contribuem com a maior parte da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns.
<b>Mesoporos</b>	$2 \text{ nm} < D < 50 \text{ nm}$	São importantes para a adsorção de moléculas grandes, tais como corantes, e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos.
<b>Macroporos</b>	$D > 50 \text{ nm}$	São normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas.

Fonte: CLAUDINO (2003)

Quando o estudo do fenômeno de adsorção é feito com o objetivo de se obter informações sobre a área específica e a estrutura porosa de um sólido, a construção de uma isoterma de adsorção é de fundamental importância, pois sua forma revela muitos detalhes sobre as características do material (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

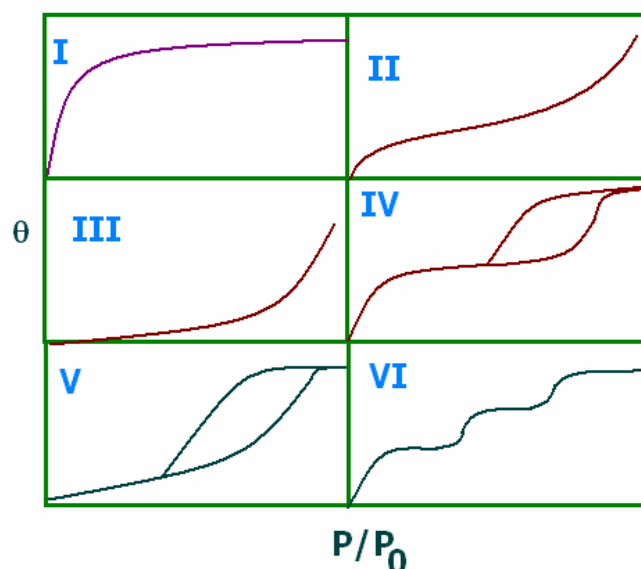
A isoterma mostra a relação entre a quantidade molar de gás  $n$  adsorvida ou desorvida por um sólido, a uma temperatura constante, em função da pressão do gás. Por convenção, costuma-se expressar a quantidade de gás adsorvida pelo seu volume  $V_a$  em condição padrão de temperatura e pressão (0 °C e 1 atm), enquanto que a pressão é expressa pela pressão relativa  $P/P_0$ , ou seja, a relação entre a pressão de trabalho e a pressão de vapor do gás na temperatura utilizada (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

A área superficial específica dos adsorventes pode ser caracterizada por meio de técnicas padronizadas, dentre elas pode ser citado o método de BET. O método desenvolvido por Brunauer-Emmett-Teller (BET) é a mais utilizada para a determinação de áreas superficiais. Este método baseia-se no modelo simplificado de adsorção em multicamada, onde se utiliza a adsorção de gás nitrogênio, em baixas temperaturas, para caracterização de materiais porosos (SING, 1998; VILAR *et al.*, 2007).

A distribuição de tamanhos de poros também é um parâmetro muito importante para o estudo da estrutura porosa, já que está intimamente relacionado à área total do sólido. O método desenvolvido por Barret, Joyner e Halenda (BJH) é muito utilizado para a determinação da distribuição e do diâmetro médio dos poros. Este método utiliza a equação de Kelvin e assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com o decréscimo da pressão. Pode ser aplicado tanto ao ramo de adsorção como ao de desorção da isoterma, desde que o decréscimo da pressão se inicie do ponto onde os poros sejam considerados totalmente preenchidos, normalmente para  $P/P_0$  igual a 0,95 ou uma pressão igual a 95% da pressão de saturação (TEIXEIRA *et al.*, 2001). Assim, os carvões ativados podem ser classificados quanto a sua estrutura porosa (conforme as isotermas apresentadas na Figura 11) (GREGG & SING, 1982; WEBB & ORR, 1997).

O Tipo I é a do tipo Langmuir e é característica de adsorventes com poros extremamente pequenos (0,8 nm a 1,8 nm). Baseia-se na aproximação gradual da adsorção limite que corresponde à monocamada completa.

A isoterma do tipo II corresponde à formação de multicamadas, representando adsorvente não poroso ou de poros relativamente grandes.



**Figura 11.** Tipos de isotermas de adsorção.  
 Fonte: Gregg e Sing (1982); Webb e Orr (1997).

A isoterma do tipo III é relativamente rara; a adsorção inicial é lenta em virtude de forças de adsorção pouco intensas.

Quanto às isotermas do tipo IV e V, essas refletem o fenômeno da condensação capilar, característicos de materiais mesoporosos.

E por fim, a isoterma do tipo VI é indicativa de um sólido não poroso com uma superfície quase completamente uniforme e é bastante rara, onde a adsorção ocorre em etapas.

O carvão obtido por carbonização de materiais celulósicos e carvão mineral é essencialmente microporoso, mas esta microporosidade pode ser ocupada ou parcialmente bloqueada com o alcatrão ou outros produtos de decomposição. Neste caso, é necessária uma ativação para aumentar a área e o volume destes microporos. Esta extensão é importante para que o fluido tenha passagem livre e, por isso, um carvão ativado eficiente deve possuir, além de uma grande área superficial, uma boa distribuição de poros. O volume de poros varia consideravelmente com o material adsorvente utilizado e com o processo de ativação empregado que pode ser físico ou químico (RODRIGUEZ-REINOSO *et al.*, 1998; HU & SRINIVASAN, 2001).

O tamanho dos poros determina a acessibilidade das moléculas de adsorvato ao interior do adsorvente. Portanto, a distribuição de tamanho dos poros é uma importante propriedade na capacidade de adsorção do adsorvente. Já em relação à polaridade, os adsorventes podem ser classificados em polares ou hidrófilos e apolares ou hidrofóbicos. Em geral, os adsorventes polares são empregados para adsorver substâncias mais polares que o fluido no qual estão contidas. Já os apolares são

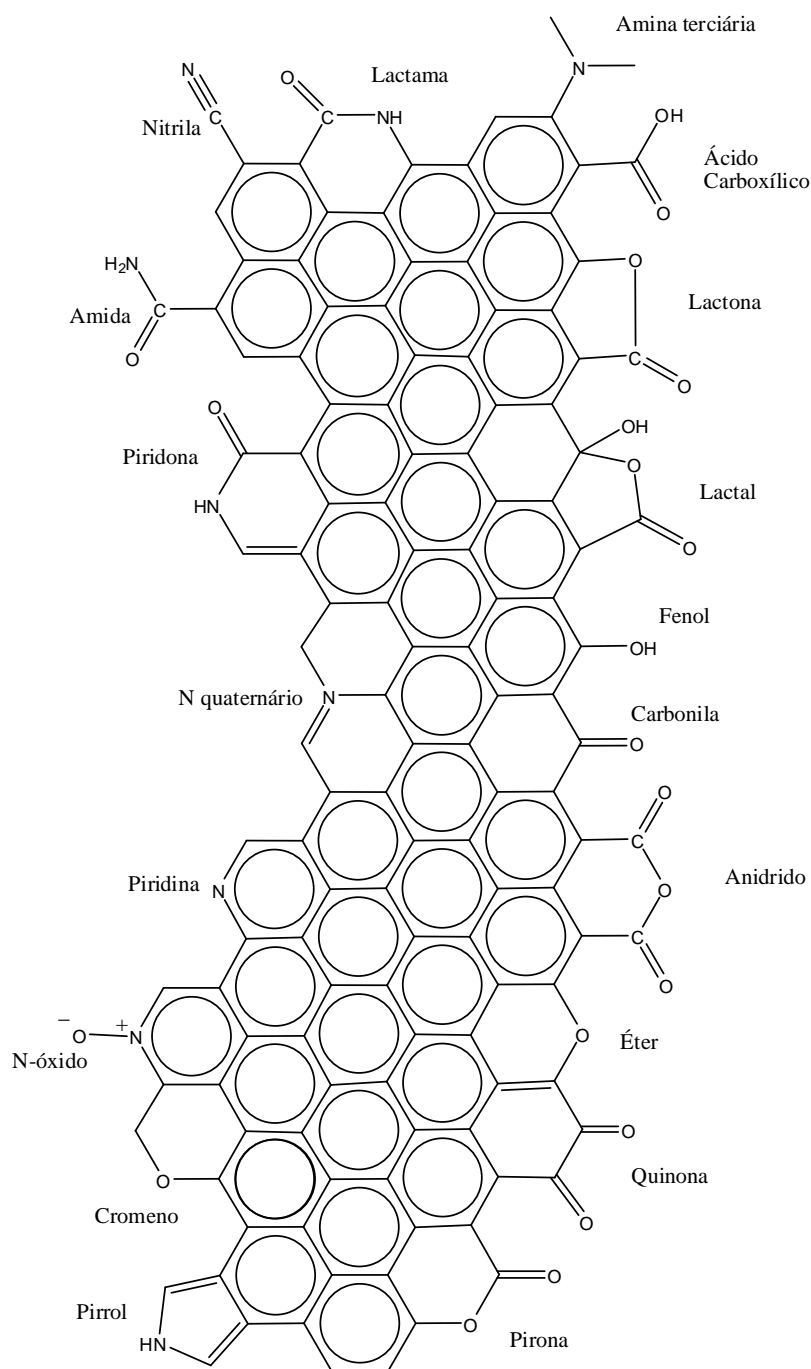
empregados para a remoção de espécies menos polares. Normalmente a presença de grupos ácidos (postulados como carboxílicos, lactônicos e fenólicos) na superfície dos carvões confere um caráter polar e os grupos básicos (postulados como pirônicos e cromenos) um caráter menos polar (BANSAL & GOYAL, 2005; BRANDÃO, 2006). Apesar dos grupos lactônicos serem postulados na titulação de Boehm como ácidos, na realidade se refere a ésteres orgânicos formados a partir da reação de um grupo OH (hidroxila) de uma molécula com um grupo COOH (carboxila) de outra. O nome vem dos lactídeos, substâncias formadas através da desidratação do ácido láctico. O controle dos tamanhos dos poros e sua respectiva distribuição dentro da matriz de carbono, juntamente com a sua composição química da superfície interna, leva a uma produção de uma ampla gama de adsorventes que permitem uma grande diversidade na seletividade dos adsorvatos (CRITTENDEN & THOMAS, 1998).

#### **3.7.1.4.2 Química da superfície**

Embora a estrutura física fosse o principal enfoque da caracterização de carvões ativados por décadas, desde a sua introdução em escala industrial, no início dos anos 90 (POLLARD, 1992), hoje é de conhecimento que a capacidade de adsorção de um dado carvão ativado também é fortemente influenciada pela natureza química da superfície. A química da superfície dos carvões determina o seu conteúdo de umidade, propriedades catalíticas e caráter ácido-base e é governada pela quantidade de cinzas e heteroátomos incorporados na matriz carbônica (GUIMARÃES, 2006).

A natureza química da superfície do carvão ativado é mais complexa do que a rede dos poros. Esta propriedade depende de fatores, por exemplo, da fonte de carbono bem como da forma de como o carvão é ativado (CASTILLA *et al.*, 1995; DO, 1998).

O carvão ativado apresenta em sua estrutura átomos de carbono com valência insaturada e, além disso, grupos funcionais (principalmente de oxigênio e nitrogênio) e componentes inorgânicos responsáveis pelas cinzas, todos eles com um efeito significativo sobre processos de adsorção. Os grupos funcionais são formados, durante o processo de ativação, por interação dos radicais livres na superfície do carvão com átomos como o oxigênio e nitrogênio, que podem ser provenientes do material precursor ou da atmosfera (RODRÍGUEZ-REINOSO, 2007). Os grupos funcionais podem ser vistos na Figura 12.



**Figura 12.** Principais grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões.  
 Fonte: FERNANDES (2005)

Durante a pirólise do material precursor, heteroátomos, como oxigênio, hidrogênio e nitrogênio são eliminados na forma de gases voláteis e os produtos residuais elementares, átomos de carbono, são, em seguida, agrupados em blocos de folhas planas aromáticas conectadas de forma aleatória. Em casos típicos de precursores celulósicos, o material perde pequenas moléculas voláteis tais como água e dióxido de carbono, junto a uma série de ácidos alifáticos, carbonil, álcoois, etc. em temperatura na faixa de até 600 °C sob atmosfera inerte ou vácuo. Com a remoção dos grupos



óxidos da superfície em altas temperaturas, o caráter básico do carvão ativado é enfatizado. A evolução do CO<sub>2</sub> é observada a temperaturas abaixo de 600 °C e a superfície ácida está fortemente relacionada com a quantidade envolvida do CO<sub>2</sub>. Acima de 600 °C, o CO envolvido corresponde aos grupos funcionais básicos na superfície do carvão (SUZUKI, 1990; RODRÍGUEZ-REINOSO *et al.*, 1998).

A química superficial dos materiais carbonosos depende essencialmente, de seu conteúdo de heteroátomos, principalmente de seu conteúdo em complexos superficiais de oxigênio. Estes determinam a carga da superfície, sua hidrofobicidade e a densidade eletrônica das camadas grafênicas (CASTILLA, 2004).

Os átomos de carbono dos extremos de uma lâmina aromática são muito propensos à formação de ligações C-O, C-S, C-Cl, etc. Ao ser a estrutura do carvão tão desordenada, e os tamanhos dos microcristais tão pequenos, a quantidade de heteroátomos que podem ser incorporados ao carvão é elevada, a ponto de modificar suas propriedades adsorventes (RODRIGUEZ-REINOSO, 2007).

Assim, quando um sólido tal como um material carbonoso é submerso em água, desenvolve sobre sua superfície, uma carga proveniente da dissociação de grupos funcionais superficiais. Esta carga superficial depende do pH do meio e das características da superfície do carvão. A carga superficial negativa provém da dissociação dos grupos superficiais de caráter ácido, como os grupos carboxílicos e fenólicos. A origem da carga superficial positiva (em carvões sem grupos nitrogenados) é mais incerta, já que pode provir de grupos de oxigênio de caráter básico, como as pironas ou cromenos, ou da existência de regiões ricas em elétrons, nas camadas grafênicas, que atuam como base de Lewis (CASTILLA, 2004; BARTON *et al.*, 1997).

Muitas propriedades dos materiais carbonosos, em particular sua umidade e comportamento de adsorção, são decisivamente influenciadas pelo oxigênio quimissorvido (BOEHM, 2002). O carvão ativado está invariavelmente associado com uma quantidade apreciável de heteroátomos, como o oxigênio e o hidrogênio, que são quimicamente ligados à sua estrutura, e componentes inorgânicos (cinzas) (CASTILLA, 2004).

Dentre os heteroátomos presentes na superfície dos carvões, o mais importante desses elementos é o oxigênio, que pode estar ligado na forma de vários grupos funcionais, os quais são similares aos conhecidos da química orgânica (BOEHM, 2002).

Os grupos funcionais podem afetar a capacidade de adsorção e podem ser modificados por tratamento térmico e químico (JUNG *et al.*, 2001). As características

químicas superficiais dos materiais carbonosos, determinadas pela acidez ou pela basicidade, podem ser alteradas quando na fase líquida ou gasosa, em tratamento, existir agentes oxidantes como, por exemplo, o ozônio, óxido nitroso, óxido nítrico, dióxido de carbono, etc, e com soluções oxidantes como ácido nítrico, hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio, permitindo assim, a modificação da natureza e a quantidade de oxigênio na superfície complexa do carbono (RODRIGUEZ-REINOSO, 1998; FIGUEIREDO *et al.*, 1999).

Estes tratamentos fixam certa quantia de complexos de oxigênio na superfície do adsorvente como carboxila, lactonas, fenóis, cetonas, quinonas, álcoois e éteres, que tornam o material carbonoso mais ácido e hidrofílico, diminuindo o pH até sua estabilização, e aumentando a densidade da carga superficial. Ao mesmo tempo, os sítios de superfície básica estão associados à acidez de Lewis, justificado pelo fato de que um aumento no conteúdo de oxigênio no carvão diminui a densidade eletrônica dos planos basais e conseqüentemente reduz a basicidade da superfície do carvão (CASTILLA, 2004).

A ativação na fase gasosa aumenta consideravelmente a concentração de grupos hidroxílicos e grupos carbonílicos na superfície do carvão, enquanto que a oxidação na fase líquida eleva a quantidade de grupos carboxílicos (FIGUEIREDO *et al.*, 1999).

Os carvões com propriedades superficiais ácidas possuem a propriedade de troca de cátions. Carvões com baixo conteúdo de oxigênio apresentam propriedades superficiais básicas e comportamento de troca de ânions. As propriedades superficiais básicas são atribuídas à presença de grupos superficiais básicos (BOEHM, 1994).

Além do oxigênio, têm-se ainda outros heteroátomos como o nitrogênio, hidrogênio e fósforo. O conteúdo dos heteroátomos depende da origem do carvão e do método de ativação. O nitrogênio se apresenta na forma de aminas e grupos nitro e o fósforo como fosfato.

Carvões podem ser oxidados por tratamentos térmicos na presença de ar, CO<sub>2</sub> ou oxigênio. A natureza e a quantidade dos grupos oxigenados formados por diferentes tratamentos térmicos dependem da característica da superfície do carvão e do histórico de sua formação, além da sua área superficial, do tratamento oxidativo e da temperatura (BANSAL & GOYAL, 2005).

Estudos termogravimétricos revelam que, durante a carbonização de um material lignocelulósico, grupos carboxílicos são os mais termolábeis (menos refratários) dos grupos oxigenados, pois pode ocorrer a sua decomposição como CO<sub>2</sub> a temperaturas na faixa de 100 a 400 °C; enquanto anidridos carboxílicos e lactonas decompõem na

gama de 430 a 660 °C; os outros tipos de grupos oxigenados (fenólicos, éteres, carbonílicos e quinônicos) são decompostos termicamente quer como CO ou CO<sub>2</sub> a temperaturas superiores a 600 °C, sendo as mais estáveis termicamente, as estruturas pironas (decompõem em 900 a 1200 °C) (BOURKE *et al.*, 2007). Assim, para controlar a natureza ácida ou básica do carvão ativado produzido, com exceção das propriedades intrínsecas do material precursor, a temperatura e as taxas de aquecimento devem ser cuidadosamente controladas no processo de carbonização e ativação (OLIVEIRA & FRANCA, 2008).

#### **3.7.1.4.2.1 Métodos para Determinação da química superficial**

Os métodos para determinação dos grupos funcionais encontrados na superfície dos adsorventes incluem técnicas titulométricas, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análises termogravimétricas (TGA), espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), entre outros (BOEHM, 2002; GUIMARÃES, 2006; WANG *et al.*, 2007).

##### **3.7.1.5.2.1.1 Método de Boehm**

O método de Boehm envolve a neutralização seletiva dos grupos ácidos da superfície do carvão ativado com bases de forças diferentes, enquanto que os grupos básicos são neutralizados por solução ácida (GUIMARÃES, 2006). Este método baseia-se no uso de reações da química orgânica para caracterização dos oxigênios quimissorvidos na superfície do carvão ativado, como grupos carboxílicos, fenólicos e lactonas. Estes grupos reagem com diferentes bases em uma típica reação de neutralização: ácidos carboxílicos podem ser neutralizados pela reação com NaHCO<sub>3</sub>; ácidos carboxílicos e lactonas são neutralizados com Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e todos estes grupos mais os fenóis podem ser neutralizados por NaOH. O número de sítios com caráter básico pode ser avaliado utilizando-se HCl (BOEHM, 1994; GUILARDUCI *et al.*, 2006).

Na prática, os carvões ativados são agitados durante 24 horas com quantidade conhecida de cada base e o excesso é determinado por titulação ácido-base por retorno (BOEHM, 1994). O método de Boehm fornece informações qualitativa e quantitativa sobre a superfície do carvão. Entretanto, as informações sobre os grupos ácidos são limitadas a compostos tais como fenóis, lactonas, e ácidos carboxílicos, ignorando outros grupos presentes como, por exemplo, cetonas, éteres, aldeídos, pironas, assim como outros grupos contendo nitrogênio, fósforo ou enxofre (SALAME & BAANDORZ, 2003).

### 3.7.1.5.2.1.2 Espectroscopia

A espectroscopia por transmitância é a técnica de medição mais utilizada, pela sua simplicidade e versatilidade, podendo ser utilizada na análise de gases, sólidos e líquidos. Nesta técnica, o feixe de energia é forçado a atravessar a amostra, perdendo energia e, através do monocromador ou do interferograma, alcança o detector. O espectro de gases e líquidos de baixo ponto de ebulição pode ser obtido pela expansão da amostra no interior de uma célula previamente evacuada. Existe uma grande variedade de materiais utilizados na confecção dessas células, mas na região do Infravermelho médio (MIR) e infravermelho próximo (NIR), as células de cloreto de sódio e brometo de potássio são as mais utilizadas (SABLINSKAS *et al.*, 2003; HOLLAS, 2004; SILVERSTEIN & WEBSTER, 2000). Os sólidos são analisados, geralmente, com o uso de pastilhas. A amostra é moída em grau juntamente com o brometo de potássio (KBr) até a obtenção de partículas com diâmetro inferior a 2  $\mu\text{m}$ . O material é prensado a vácuo produzindo a pastilha de KBr, transparente e com aplicação ao longo de toda a região do Infravermelho (IR), que é analisada diretamente no equipamento (HOLLAS, 2004; SILVERSTEIN & WEBSTER, 2000).

Nas análises de IR por transmitância, o feixe de energia é forçado a atravessar a amostra. Porém, como as fontes de energia IR fornecem uma pequena quantidade de energia, severas limitações técnicas são impostas, já que uma amostra mais espessa ou mais concentrada, que absorva fortemente em determinada faixa do espectro irá absorver toda a energia fornecida e nenhum sinal chegará ao detector. Desta forma, para se obter um bom espectro por transmitância é necessário fazer um pré-tratamento da amostra, como a produção de pastilhas ou a diluição em solventes, que muitas vezes são trabalhosos e requerem experiência. No caso das análises por reflexão, estas limitações são eliminadas, já que o feixe de energia não precisa atravessar a amostra (SEDMAN *et al.*, 1999). A técnica pode ser dividida em duas categorias: reflexão externa e interna.

A reflexão externa mede a radiação refletida por superfícies, e se divide em reflexão especular e difusa. A reflexão especular ocorre quando o ângulo da radiação refletida se iguala ao ângulo da radiação incidente. A quantidade de luz refletida varia com o ângulo da radiação incidente, o índice de refração, a rugosidade da superfície e as propriedades de absorção da amostra. Na reflexão difusa, ou DRIFT, a energia penetra na amostra, o que não ocorre na reflexão especular, e é refletida em todas as direções. Esta penetração pode se tornar um problema em determinadas regiões do espectro onde há uma alta absorção de energia pela amostra, e os efeitos de superfície

causam bandas Reststrahlen. O fenômeno Reststrahlen pode levar a distorção e inversão de bandas de absorção, tornando as análises quantitativas difíceis ou impossíveis. Para solucionar este problema, as amostras em pó analisadas por DRIFT são misturadas com KBr e moídas até a obtenção de partículas pequenas (CULLER, 1993; STUART, 2004).

### **Espectroscopia no Infravermelho**

A espectroscopia no infravermelho é o método espectroscópico mais comumente utilizado e disseminado por várias razões: rapidez, sensibilidade, facilidade de manipulação e possibilidade de análise de amostras sólidas, líquidas ou gasosas. A energia de infravermelho corresponde à região do espectro eletromagnético situada na faixa de número de ondas entre 14290 e 200  $\text{cm}^{-1}$ . Essa região é dividida em infravermelho próximo (NIR), infravermelho médio (MIR), e infravermelho distante (FIR), sendo que as duas primeiras regiões são as mais utilizadas. O formato padrão de um espectro de IR, de acordo com a IUPAC, é transmitância (% T) *versus* número de onda  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) (HOF, 2003).

A região do IR compreende vibrações fundamentais de átomos ligados. Sempre que esses átomos ligados absorvem energia e vibram, eles exibem bandas no espectro. Os movimentos vibracionais se dividem em estiramentos e deformações angulares. Os estiramentos alteram o comprimento das ligações e podem ser simétricos ( $\nu_s$ ), quando duas ligações entre três átomos sempre apresentam o mesmo tamanho, e assimétricos ( $\nu_{as}$ ), quando uma ligação se torna mais curta enquanto a outra se alonga. As deformações angulares ( $\delta$ ) resultam da variação no ângulo das ligações, e podem ocorrer no plano (tesoura, balanço) ou fora do plano (sacudida, torção), alterando apenas sua referência em relação aos eixos cartesianos (BARBOSA, 2008).

As características de um espectro de IR (número das bandas de absorção, suas intensidades e suas formas) estão diretamente relacionadas com a estrutura molecular de um composto individual, é uma propriedade física exclusiva desse composto, como a sua impressão digital molecular ou *fingerprint* (HOF, 2003).

### **Espectroscopia no infravermelho médio**

O infravermelho médio compreende a região de 4000  $\text{cm}^{-1}$  (2,5  $\mu\text{m}$ ) a 400  $\text{cm}^{-1}$  (25  $\mu\text{m}$ ) do espectro, que pode ser dividido em três regiões. A primeira de 4000 a 1400 $\text{cm}^{-1}$  abrange vibrações de alongamento entre átomos de baixo peso molecular (menor que

20 g.mol<sup>-1</sup>), como O–H, N–H, C≡C, C≡N, N≡N e C=O. A segunda região, de 1400 a 900 cm<sup>-1</sup>, é comumente chamada de região de *fingerprint* pela grande quantidade de bandas características de ligações simples ou grupamentos químicos muito específicos. Entre as ligações encontram-se: C–H, C–O, C–N e P–O (SABLINSKAS *et al.*, 2003, WANG *et al.*, 2009). A terceira região, de 900 a 400 cm<sup>-1</sup>, é caracterizada por vibrações de dobramento entre os átomos de C–H de compostos aromáticos. A ausência de vibrações entre 900 a 650 cm<sup>-1</sup> é um indicativo de que o composto analisado não apresenta anéis aromáticos. Moléculas contendo átomos da família dos halogênios também contribuem nesta região (SABLINSKAS *et al.*, 2003).

Quanto à instrumentação, existem dois tipos de espectrômetros utilizados no MIR: dispersivo e por Transformada de Fourier (FT), sendo o último mais utilizado (SABLINSKAS, 2003).

A espectroscopia por FTIR pode ser utilizada na região do visível, ultravioleta e infravermelho, com especial importância no último. O seu diferencial é que, como não se usam monocromadores, todos os comprimentos de onda são medidos simultaneamente, enquanto que nos espectrômetros dispersivos, são medidos consecutivamente. Isso faz com que as análises por FTIR sejam muito rápidas e apresentem alta resolução ( $\leq 0,001$  cm<sup>-1</sup>). O centro do FTIR é o interferômetro, sendo o de Michelson o fundamental. Ele é constituído, basicamente, por um refletor e dois espelhos planos, sendo um fixo e outro móvel. Os refletores mais comuns são feitos de KBr e devem ter uma refletividade de 50% e nenhuma absorção ao longo da faixa de uso (SABLINSKAS, 2003; HOLLAS, 2004).

A espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é frequentemente utilizada na identificação de grupos funcionais de carvão ativado. A atribuição das bandas é baseada no trabalho que é feito com os compostos orgânicos, mas existem divergências nas conclusões. A dificuldade deve-se ao fato de que cada grupo origina várias bandas com diferentes valores de número de onda, portanto, cada banda pode incluir contribuição de vários grupos (GUIMARÃES, 2006).

### **3.8 Resíduos agroindustriais**

Os materiais agroindustriais se destacam pelo caráter de resíduo, conferido por sua obtenção após o processamento de matérias-primas que apresentam maior valor agregado, e pela vocação natural que o Brasil possui para sua geração.

Mundialmente, a quantidade de resíduos agroindustriais, materiais lignocelulósicos, produzidos é estimada em 1,55 bilhões de toneladas/ano incluindo sabugo de milho, palha de cevada, de trigo, de arroz e de sorgo e bagaço de cana (EPOBIO, 2009).

No Brasil, a quantidade de resíduos agroindustriais gerada anualmente é de aproximadamente 350 milhões de toneladas (PEREIRA Jr., 2007). As culturas de maior produtividade mundial e nacional estão destacadas na Tabela 8 com os dados referentes aos principais resíduos gerados devido a sua manufatura.

**Tabela 8.** Produção mundial e nacional (safra de 2011) de matérias-prima e dos seus respectivos resíduos.

Matéria-prima / resíduo	Produção da matéria-prima		Produção dos resíduos	
	Mundial (Mt)	Brasil (Mt)	Mundial (Mt)	Brasil (Mt)
Cana de açúcar / bagaço	1500	624	448,5	186,5
Milho / sabugo	870	57	174	11,4
Arroz / casca	456	10	127,6	2,8
Soja / casca	263	75	21,04	6
Café / casca	8	3	4,8	1,5

Fonte: Os dados de produtividade dos cultivares foram extraídos da CONAB (2012) e o cálculo da produção de resíduo foram estimados com base nas proporções dos constituintes das cultivares, extraídos de Cortez et al. (2008), exceto do sabugo de milho e da casca de soja que foram de Barbosa (2004) e de Restle et al. (2004), respectivamente.

As biomassas lignocelulósicas são constituídas por três principais frações poliméricas: lignina, hemicelulose e celulose, que são unidas entre si por ligações covalentes, formando uma rede complexa resistente a ataques microbianos (JEFFRIES, 1990). Essas frações majoritárias são responsáveis por 97-99% de toda massa seca dos materiais. Internamente, as fibrilas da fração celulósica, polissacarídeos compostos por glicose, encontram-se dispostas como espirais, de forma a conferir força e flexibilidade ao material. Esta fração encontra-se envolvida pela lignina, polímero aromático heterogêneo formado por ligações éter biologicamente estáveis (HIGUCHI, 1982), cuja função é aumentar a resistência da estrutura a ataques químicos e enzimáticos. A terceira e última fração principal, a hemicelulose, atua como um elo químico entre a celulose e a lignina, apresentando natureza heteropolissacarídica ramificada, formada, principalmente, por blocos de construção de pentoses (xilose, raminose e arabinose), hexoses (glicose, manose e galactose), ácidos urônicos (ácidos 4-O-metilglucurônico e galacturônico) e radicais acetila (SZENGYEL, 2000; RAMOS, 2000). Apresenta-se na Tabela 9 a composição química parcial dos principais resíduos lignocelulósicos.

A geração de resíduos está associada ao desperdício no uso de insumos, às perdas entre a produção e o consumo, e aos materiais que, gerados ao longo da cadeia agroindustrial, não possuem valor econômico evidente. Os dados sobre o tipo e volume de resíduos gerados no agronegócio mundial sem valor agregado são escassos (ONG BANCO DE ALIMENTOS, 2012).

**Tabela 9.** Composição química parcial dos principais resíduos lignocelulósicos.

<b>Resíduos lignocelulósicos</b>	<b>Celulose (%)</b>	<b>Hemicelulose (%)</b>	<b>Lignina (%)</b>	<b>Referências</b>
Bagaço de cana	47	27,5	20-26	Canilha <i>et al.</i> , (2007) e Rodrigues, (2007)
Sabugo de milho	29	45	16	Neiva <i>et al.</i> , (2007)
Palha de arroz	43,5	22	17,2	Mussato e Roberto, (2002)
Casca de soja	40-53	14-33	1-3	Soya Handbook, (2003)
Casca de café	46	30	24	Souza, (2001)

Resíduos podem representar perda de biomassa e de nutrientes, além de aumentar o potencial poluidor associado à disposição inadequada que conduz a poluição de solos e de corpos hídricos. Por outro lado, o elevado custo associado ao tratamento, ao transporte e à disposição final dos resíduos gerados tem efeito direto sobre o preço do produto final. Atenção especial tem sido voltada à minimização ou reuso de resíduos e ao estabelecimento de novos usos de produtos e subprodutos agropecuários em substituição aos recursos não renováveis (LEISTRITZ *et al.*, 2007).

### 3.8.1 Sabugo de milho

Consumido pelos povos americanos desde o ano 5 mil a.C., o milho (*Zea mays*) foi a alimentação básica de várias civilizações importantes ao longo dos séculos. Com a descoberta da América e as grandes navegações do século XVI, a cultura do milho se expandiu para outras partes do mundo. Hoje é cultivado e consumido em todos os continentes e sua produção só perde para a do trigo e do arroz. No Brasil, o cultivo do milho vem desde antes do descobrimento. Os índios, principalmente os guaranis, tinham o cereal como o principal ingrediente de sua dieta. Com a chegada dos portugueses, o consumo aumentou e novos produtos à base de milho foram incorporados aos hábitos alimentares dos brasileiros (ABIMILHO, 2012).

No Brasil, esta é uma cultura que ocupa extensas áreas. Entre as principais regiões produtoras estão o Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás, Minas Gerais, São Paulo,



Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. O estado do Paraná é o maior produtor seguido de Minas Gerais (ABIMILHO, 2012).

Tecnicamente a espiga de milho é conhecida como a inflorescência que apresenta um eixo, chamado de sabugo, rodeado de flores que se soltam facilmente, transformando-se em grãos. Uma espiga de milho madura é composta pelas seguintes partes: casca e palha, grãos e sabugo (EMBRAPA, 2010). A parte principal da planta é a espiga, composta de 70% de grãos, 20% de sabugo e 10% de palhas (BARBOSA, 2004).

Então, para cada 100 kg de espigas de milho, aproximadamente 20 kg (base úmida), são formados pelo sabugo. A produção brasileira de milho esperada para a safra 2011/12 deverá ficar em 59,21 milhões de toneladas, com variação de 2,9% em relação à safra passada, quando foram colhidas 57,51 milhões de toneladas. Esta estimativa é baseada em uma safra normal, e as variações para mais ou para menos, estarão relacionadas à maior ou menor influência dos fatores de produção durante o transcurso de todo o ciclo produtivo (CONAB, 2012). Baseando-se nestes dados, estima-se que em 2012, o Brasil produzirá aproximadamente 11 milhões de toneladas de sabugo de milho.

O sabugo de milho é um material lignocelulósico e por isso rico em fibras (celulose, hemicelulose e lignina). Sua composição química pode ser observada na Tabela 10.

**Tabela 10.** Teores de matéria seca (MS), extrato etéreo (EE), proteína bruta (PB), fibra em detergente ácido (FDA), fibra em detergente neutro (FDN), celulose (CEL), lignina (LIG) e hemicelulose (HEM) na MS de sabugo de milho.

MS%	EE%	PB%	FDA%	FDN%	CEL%	LIG%	HEM%
91,73	0,53	2,40	46,44	92,20	28,99	16,04	45,76

Fonte: Neiva *et al.* (2007).

A composição elementar retrata a constituição do material, em porcentagem de massa dos elementos: carbono (C), hidrogênio (H), enxofre (S), oxigênio (O), nitrogênio (N), além dos constituintes de umidade (W) e material residual (Cinzas). A Tabela abaixo mostra valores dessa composição para o sabugo de milho.

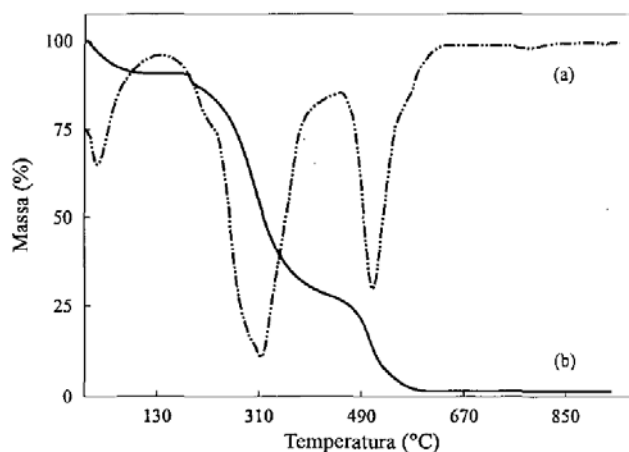
**Tabela 11.** Composição elementar da biomassa de sabugo de milho (base seca).

W%	C%	H%	O%	N%	S%	Cinzas%
8,27	46,6	5,9	45,5	0,47	0,01	1,4

Fonte: Cortez *et al.* 2008.

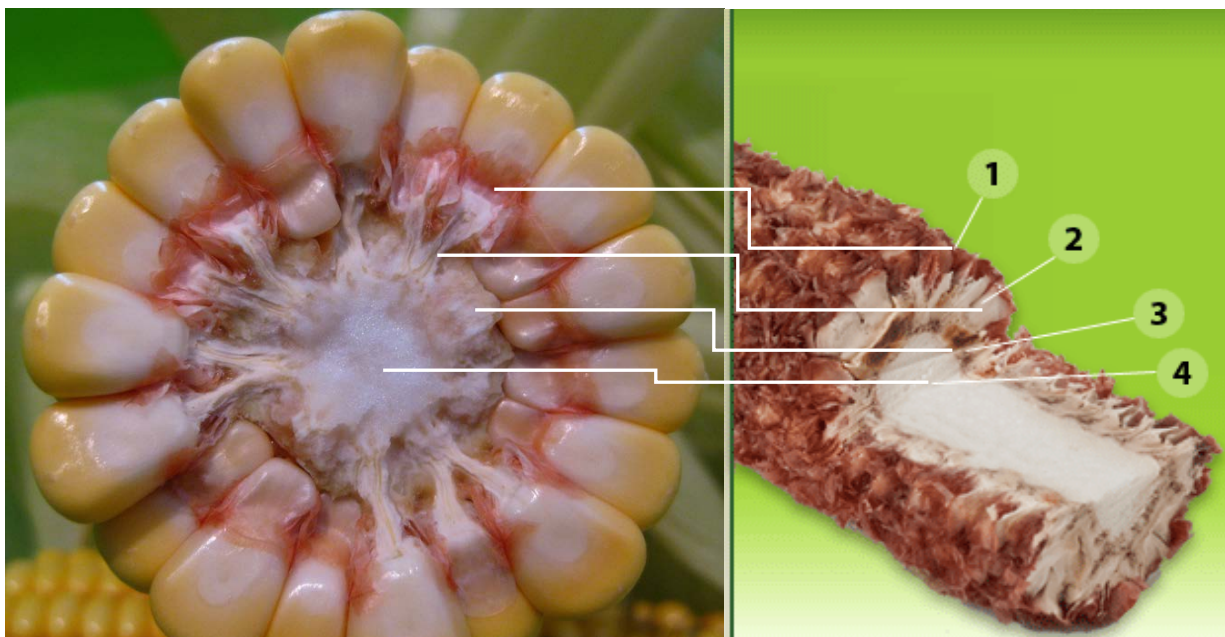
Análise Térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra,

sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada. A Figura 13 apresentam a curva de termogravimetria (TG) e sua respectiva derivada (DTG) para amostra de sabugo de milho. Pode-se notar que a curva TG apresenta, em média, perdas de massa em três intervalos de temperatura: de 30 a 130 °C, de 130 a 400 °C e de 400 a 850 °C. A primeira perda foi associada à evaporação da água, a segunda à decomposição térmica dos polissacarídeos e a terceira à decomposição da lignina (ou de seus resíduos) e produtos estáveis da pirólise dos polissacarídeos (SILVA *et al.* 1998).



**Figura 13.** Curvas DTG (a) TG (b) da matéria bruta (sabugos de milho).  
Fonte: Silva *et al* (1998).

Estruturalmente, o sabugo é formado por quatro partes distintas: palha fina, palha grossa, anel lenhoso e medula (Figura 14). A palha fina constitui aproximadamente 4,1% do sabugo de milho em peso; a palha grossa 33,7%; o anel lenhoso 60,3% e a medula, 1,9%. Devido às características de dureza e resistência à abrasão, os componentes do sabugo serviram de base ao início de suas aplicações na indústria (BAGBY e WIDSTROM, 1984). O pH da superfície granular do sabugo é 7,4, e no seu interior 4,9. Estes valores contribuem para que o sabugo funcione como suporte inerte para vários materiais (FOLEY & VANDER HOOVEN, 1981).



**Figura 14.** Constituição estrutural das partes do sabugo de milho: 1) palha fina; 2) palha grossa; 3) anel lenhoso e 4) medula.

O sabugo é utilizado para a produção de ração animal, alimentação bovina, bem como na confecção de feno e adubo. No âmbito industrial, devido às suas características de dureza e ainda por ser um material muito resistente, o sabugo tem sido utilizado como suporte e carga para vários materiais como plásticos, colas adesivos, compostos de borracha, pneus, etc. Além disso, é utilizado como abrasivos e polidores em produtos de limpeza, fabricação de tijolos e cerâmica (KENT, 1975).

Uma das utilizações industriais do sabugo de milho é a produção do furfural. Os produtos de furfural reagem com outros componentes químicos a fim de formar materiais inertes quimicamente, que podem ser utilizados, posteriormente na fabricação de tubos resistentes à corrosão. Algumas resinas do furfural são ainda utilizadas em colas e moldes de fundição, podendo servir como intermediário de vários outros produtos químicos como o hexametilendiamina, usado na produção de nylons, (FOLEY & VANDER HOOVEN, 1981).

Devido a enorme quantidade de resíduo de sabugo de milho gerada no Brasil, essas aplicações ainda são insuficientes para atender a necessidade da demanda. Por isso, outro emprego promissor seria o desenvolvimento de adsorventes a partir deste material.

### 3.8.1.1- Adsorventes produzidos a partir do sabugo de milho

A reciclagem de resíduos orgânicos tornou-se muito importante e o desenvolvimento de tecnologia para a reciclagem destes resíduos é imprescindível para o desenvolvimento sustentável industrial (NAKANISHI *et al.*, 2002).

Os subprodutos agrícolas têm provado ser matéria-prima promissora para a produção de carvão ativado devido à sua disponibilidade e baixo custo. Eles podem ser utilizados para produzir carvão ativado com alta capacidade de adsorção, grande resistência mecânica e baixo teor de cinzas.

Revisões literárias indicam que muitas tentativas vêm sendo realizado para obtenção de adsorventes de baixo custo a partir de resíduos agrícolas como palhas de milho, bagaço de cana de açúcar, bétula de madeira, casca de girassol, canola, resíduos de algodão, sementes de amêndoa, azeitona, uva, pêssego, cereja, cascas de aveia, amendoim, milho e arroz (IOANNIDOU *et al.*, 2007).

Existe um interesse crescente em desenvolver substitutos para o carvão ativado convencional devido ao custo elevado deste adsorvente. No passado, os carvões ativados regulares eram designados de carvão mineral, carvão vegetal e osso queimado. Atualmente, dois grupos de adsorventes de baixo custo estão em desenvolvimento: (a) sorventes naturais obtidos a partir de resíduos agrícolas e materiais ocorridos naturalmente; (b) adsorventes carbonáceos obtidos pela carbonização de sorventes naturais (GONZÁLES *et al.*, 2001).

O material precursor escolhido como adsorvente carbonáceo para o desenvolvimento do presente trabalho foi o sabugo de milho. Sendo assim, a seguir, será apresentada uma breve descrição dos trabalhos desenvolvidos até o momento que utilizaram esse resíduo como material precursor para o desenvolvimento de carvões ativados.

Tsai e Lee (1997) prepararam diversos carvões a partir do sabugo de milho ativados quimicamente com  $ZnCl_2$ . Os efeitos das variáveis do processo de produção do material adsorvente tais como temperaturas de pirólise, tempo de imersão e taxa de impregnação ( $ZnCl_2$ /sabugo de milho) foram examinados. O parâmetro mais importante na ativação química do sabugo de milho com o  $ZnCl_2$  foi a taxa de impregnação. Quanto maior a taxa de impregnação menor o percentual de microporos observados na superfície estrutural do adsorvente. A temperatura de pirólise foi outra variável importante, que apresentou um efeito significativo na evolução da área superficial dos poros. A temperatura de 500 °C foi a que forneceu as melhores condições para a

produção de um material adsorvente ativado com  $\text{ZnCl}_2$  com alta área superficial. Este estudo mostrou que a ativação com o  $\text{ZnCl}_2$  foi adequada no preparo de carvões ativados essencialmente microporosos.

Chang *et al* (2000) focaram no estudo dos efeitos da ativação física pela presença de  $\text{CO}_2$  de carvões elaborados a partir do sabugo de milho. As temperaturas de pirólise empregadas neste estudo foram de 800 e 900 °C. Os autores observaram que a introdução do fluxo de  $\text{CO}_2$ , nas duas temperaturas de queima, resultou num aumento da área superficial de BET, volume dos poros e diâmetro dos poros. Além disso, o emprego de temperaturas mais elevada durante a ativação minimizaram o inconveniente de um longo período de ativação necessário para atingir maiores áreas superficiais e a possibilidade da obtenção de um carvão ativado com maior capacidade de adsorção a partir desse resíduo.

Tsai *et al* (2001) prepararam carvões de sabugo de milho ativados quimicamente com sais de potássio e/ou ativados fisicamente com  $\text{CO}_2$ . Sob as condições experimentais investigadas, o  $\text{KOH}$  e o  $\text{K}_2\text{CO}_3$  foram agentes ativantes efetivos empregados sob as condições utilizadas no preparo do adsorvente: 800 °C na taxa de 10 °C/min com subsequente ativação física pela gaseificação com  $\text{CO}_2$ . O estudo mostrou que os carvões que foram ativados quimicamente com os sais de potássio apresentaram maior área superficial porosa do que aqueles que não passaram por tal procedimento.

El-Hendawy (2003) investigou os impactos dos tratamentos químicos com  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  nas características estruturais e nas propriedades adsorptivas de sabugo de milho. O tratamento que resultou em maiores modificações na estrutura da superfície do carvão foi com  $\text{HNO}_3$ . Os estudos das propriedades adsorptivas foram feitos pela avaliação da remoção de compostos fenólicos, azul de metileno e chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ). De modo geral, o tratamento com  $\text{HNO}_3$  promoveu adsorventes que removeram bem tanto espécies orgânicas quanto inorgânica, uma vez que conseguiu adsorver todos os componentes estudados. Porém, o tratamento com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  produziu carvões mais seletivos, apresentando o melhor desempenho na adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$ .

Tseng *et al* (2006) produziram carvões de sabugo de milho ativado com  $\text{KOH}$  e  $\text{CO}_2$  para remoção de corantes e fenóis em soluções aquosas a 30 °C. Os tratamentos promoveram carvões com estrutura altamente porosa e com satisfatória capacidade de adsorção. Os autores observaram ainda que o prolongado tempo de exposição do material adsorvente a atmosfera de  $\text{CO}_2$  foi benéfico quanto ao aumento do volume dos poros que os tornaram mais acessíveis às moléculas dos corantes. O modelo de

equilíbrio que melhor descreveu o processo adsorptivo tanto dos compostos fenólicos como dos corantes foi o de Lagmuir.

Peternele *et al.* (2006) estudaram a remoção do corante reativo azul 5G em soluções aquosas sintéticas, pelo processo de adsorção, usando diferentes biomassas como adsorvente. Os pesquisadores avaliaram a cinética de adsorção e a capacidade de adsorção dos adsorventes em meio tamponado com pH 6,0 e temperatura de 30 °C. Eles utilizaram os três materiais lignocelulósicos: bagaço de cana-de-açúcar, serragem de grevilea e sabugo de milho. Os adsorventes foram secos em estufa com circulação de ar a 65 °C, por 72 horas. Dos adsorventes utilizados, o bagaço de cana-de-açúcar e o sabugo de milho foram os que apresentaram melhor desempenho na adsorção do corante reativo azul 5G.

Cao *et al.* (2006) estudaram os principais fatores que afetam a área superficial de carvões produzidos a partir de sabugo de milho e ativados com KOH e sabão (que atuam como surfactantes). Os experimentos mostraram que, além do tempo e temperatura de ativação, o grau de impregnação do material carbonizado e o método utilizado para essa ativação química, exerceram influencia na área superficial específica final. A adição do sabão como surfactante agiu de forma a reduzir o tempo necessário de impregnação do agente ativante. A estrutura do carvão ativado apresentou, preferencialmente, formação de microporos.

Santos *et al.* (2007) avaliaram o potencial adsorptivo de diferentes biomassas (sabugo de milho, serragem de madeira, mesocarpo de coco e bagaço de cana) com e sem tratamento para remoção de óleos e graxas. Os autores observaram que o tratamento com ácido não apresentou influência significativa sobre os valores da capacidade de adsorção dos resíduos estudados quando comparados aos das suas formas naturais.

Garg *et al.* (2007) realizaram um estudo com a tentativa de se explorar resíduos agrícolas gerados pelo processamento da cana de açúcar (bagaço de cana de açúcar), da moagem do milho (sabugo de milho), e da produção do biodiesel (torta de semente de *Jatropha*), como adsorventes sustentáveis para a remoção de cromo de sistemas aquosos sob diferentes condições experimentais. Nos experimentos avaliaram-se os efeitos das variações do pH da solução, do tempo de contato, da dosagem do adsorvente e concentração da solução do cromo. A porcentagem adsorvida foi maior para maiores dosagens de adsorvente, pois ocorre o aumento da área superficial e da disponibilidade de sítios de adsorção. Para os três adsorventes estudados a máxima adsorção foi alcançada em pH 2 e 60 minutos de contato, dosagem de 20 g/L.

Em trabalho desenvolvido por Elizalde-Gonzalez *et al.* (2008), a superfície química de sabugo de milho foi alterada pela ação dos agentes desidratantes: ácido fosfórico e diferentes aminas (trietanolamina, dietilenotriamina e 1,4 diaminobutano). As condições empregadas nas reações de fosforilação e quaternização usando esses agentes modificadores afetaram o conteúdo de oxigênio e nitrogênio do material precursor. As modificações feitas pelas aminas apresentaram resultados superiores quanto à capacidade de adsorção do alaranjado de metila em comparação ao material *in natura* e modificado por outros agentes. A ativação química também contribuiu para aumentar a capacidade de adsorção do arsenito e arsenato pelo sabugo de milho.

Šciban *et al* (2008) estudaram a eficiência da utilização dos resíduos agrícolas palha de trigo, palha de soja, talo de milho e sabugo de milho na remoção de diferentes íons de metais pesados presentes em águas contaminadas. Os adsorventes investigados mostraram diferentes capacidades de adsorção de íons cobre, cádmio, níquel e chumbo. Todos eles, exceto o de sabugo de milho, adsorveram bem os íons cobre. Entretanto, os de sabugo de milho e palha de trigo foram os que apresentaram maior capacidade de adsorção para os íons cádmio e níquel. Quanto à palha de soja e o talo de milho, mostraram uma boa capacidade de adsorção para os íons de chumbo. A fim de aumentar as capacidades de adsorção e diminuir a lixiviação de matérias extrativas de todas as biomassas investigadas, as seguintes modificações foram feitas: (1) formaldeído em meio ácido, (2) hidróxido de sódio com e sem a modificação prévia com o formaldeído, (3) soluções ácidas ou (4) apenas lavagens em água. Os efeitos desses tratamentos foram avaliados em ensaios de adsorção com íons cobre. Os tratamentos com formaldeído, ácido sulfúrico e NaOH 5% não apresentaram resultados satisfatórios. Os adsorventes modificados com NaOH 1% e com lavagem em água apresentaram bons resultados, porém os resultados provenientes dos materiais *in natura* ainda eram bem satisfatórios. A fim de evitar a lixiviação da matéria orgânica a partir das biomassas durante a adsorção, a lavagem dos materiais lignocelulósicos com água foi selecionada por ser o processo mais barato e adequado.

A capacidade de adsorção de óleos em diferentes materiais adsorventes foi testada por Folleto *et al.* (2009) em comparação a um carvão ativado comercial. A capacidade de adsorção dos materiais pelos óleos, em ordem decrescente, foi a seguinte: salvínia sp. > serragem > borra de café > sabugo de milho > cinzas de casca de arroz > turfa > casca de amendoim > carvão ativado comercial > casca de arroz. Os resultados sugerem que biomassas de menor custo podem ser usadas em substituição ao adsorvente comercial.

Bagheri e Abedi (2009) produziram carvões de sabugo de milho ativados quimicamente por hidróxido de potássio (KOH). Os autores estudaram os efeitos de diferentes parâmetros, tais como, tamanho de partícula, método de impregnação do agente ativante, relação entre a quantidade de agente ativante e massa da matéria prima e tempo e temperatura de ativação no rendimento do produto final e nas características da estrutura porosa. A relação agente ativante/sabugo de milho e o método utilizado para impregnação do agente químico foram os que causaram efeito mais pronunciado nas características físicas do carvão ativado.

Aworn *et al* (2009) produziram carvões a partir do sabugo de milho usando CO<sub>2</sub> como agente no processo de ativação. Os autores investigaram os efeitos da matéria volátil remanescente na superfície do sabugo de milho combinada com o CO<sub>2</sub> da ativação a fim de aprimorar as propriedades estruturais do adsorvente elaborado. Os valores encontrados referentes à quantidade de matéria volátil do resíduo foram de 17 a 25% e o carvão ativado apresentou superfície altamente porosa. As capacidades máximas de adsorção do monoetileno glicol pelo adsorvente foram comparadas às do carvão ativado comercial, apresentando resultados similares. As termodinâmicas dos ensaios de ambos adsorventes apresentaram baixos valores de energia de ativação, o que demonstra a característica de processos físicos.

Sun e Webley (2010) investigaram o desempenho de adsorventes elaborados a partir do sabugo de milho sob a ação de diferentes agentes ativantes e metodologias de ativação para remoção de gases. Todos os carvões preparados apresentaram estrutura predominantemente de microporos, exceto o ativado por uma única etapa com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, em que a isoterma de BET exibiu histerese característica de mesoporos. A energia de ativação foi em torno de 7KJ/mol, típico de fisissorção.

Bagheri *et al.* (2011) estudaram a adsorção do gás metano em carvões de sabugo de milho ativado com KOH sob diferentes pressões relativas (500, 1000, 1500 e 2000 psi) e diferentes temperaturas (298 e 323 K). Os autores perceberam que a capacidade de adsorção do carvão era dependente da pressão e da temperatura. A maior capacidade de adsorção do gás metano pelo carvão ativado foi observada para temperatura de 298 K e 1500 psi.

Njoku e Hameed (2011) prepararam carvão de sabugo de milho ativado com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> com taxa de impregnação de 1:1 (g/g) por 24h e carbonizado em forno mufla a 500 °C sob fluxo de N<sub>2</sub> (150 cm<sup>3</sup>/min) por 2h. Os carvões ativados foram utilizados para remover o ácido 2,4-diclorofenoxyacetico de soluções aquosas. Os estudos de equilíbrio foram realizados em três temperaturas distintas (30, 40 e 50 °C). Os



resultados mostraram uma remoção de até 73,86% do ácido da solução de concentração inicial 400 mg/L pelo adsorvente elaborado.

Wu *et al.* (2011) elaboraram carvões ativados a partir de sabugo de milho para remover 4-clorofenol e azul de metileno em solução aquosa. Os sabugos de milho sofreram um pré-tratamento com  $H_2SO_4$  seguida de uma carbonização a vácuo a 290°C por 2h. Após lavagem do material, esses foram imersos em solução de KOH sob diferentes taxas de impregnação e ativados a 780 °C por 1h. A isoterma que melhor se ajustou aos dados experimentais para os dois componentes foi a de Langmuir. A cinética de adsorção foi satisfatoriamente descrita pela equação de Elovich. A grande quantidade de material adsorvido e a rápida saturação demonstraram o potencial deste resíduo no preparo de carvões ativados.

# CAPÍTULO I

## PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

### RESUMO

Este capítulo teve como objetivo principal a elaboração de um carvão ativado de baixo custo e alta capacidade de remoção da Phe em solução aquosa. O material precursor utilizado para elaboração do adsorvente foi o sabugo de milho. As variáveis envolvidas no preparo desse material que resultaram em alta capacidade de adsorção da Phe associadas ao maior rendimento do adsorvente elaborado foram: carbonização em forno convencional a 400 °C sob atmosfera ambiente tendo o  $H_3PO_4$  como agente de ativação. A caracterização física e química do carvão ativado foi feita pelas análises de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), determinação da superfície específica (pela análise de BET, BJH e t-método), determinação dos grupos funcionais (pelas análises de termogravimetria, FTIR e Boehm), além da determinação do potencial de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ). As análises de caracterização física revelaram uma estrutura altamente porosa, bem definida e irregular, com a presença de mesoporos e, principalmente, microporos na superfície do adsorvente. Os grupos funcionais foram predominantemente os ácidos, sendo os grupos fenólicos em maior quantidade, seguidos pelos ácidos carboxílicos e éster lactônicos.

**Palavras-chave:** sabugo de milho, carvão ativado, preparo, caracterização, fenilalanina.

# 1 INTRODUÇÃO

A adsorção é uma operação de uso crescente pela indústria, porém a eficiência da adsorção de um dado soluto depende de vários fatores os quais incluem a natureza do adsorvente.

Os adsorventes são substâncias naturais ou sintéticas com estruturas microcristalinas, cuja superfície interna dos poros é acessível a uma combinação seletiva entre o sólido e o soluto. Um bom adsorvente é aquele que apresenta elevada capacidade adsorptiva, alta seletividade, alta taxa de adsorção, vida longa, estabilidade sob condições operacionais, bem como uma boa cinética (SUZUKI, 1990; DO, 1998; GUO *et al.*, 2000).

Os carvões ativados são materiais carbonáceos porosos, obtidos através dos processos de queima e ativação, empregados estritamente para fins de adsorção (OLIVEIRA & FRANCA, 2011).

Apesar da multiplicidade de aplicações, os carvões ativados apresentam algumas desvantagens como o alto custo. Por isso, pesquisas vêm sendo conduzidas para a obtenção de carvões ativados a partir de materiais precursores como os resíduos agrícolas, ricos em compostos lignocelulósicos e de custo reduzido (SAVOVA *et al.*, 2001; DALLAGO *et al.*, 2005; CRINI, 2006; DIAS *et al.*, 2007).

Os precursores do carvão ativado são materiais que se enriquecem durante o tratamento térmico, sem que haja fusão ou abrandamento que impeça a formação de microporos. A ativação desse material pode ser realizada tanto física quanto quimicamente (MARTÍNEZ *et al.*, 2006).

O processo de ativação física consiste na reação do carvão com gases contendo oxigênio combinado (geralmente H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> ou mistura de ambos) a temperatura em torno ou acima de 800 °C, pois ambos os gases comportam-se como agentes oxidantes moderados na faixa de temperatura de 1073 K a 1273 K. Já a ativação química dos carvões é feita através da impregnação de materiais lignocelulósicos por um agente ativante seguida de um tratamento térmico. A carbonização e a ativação química são realizadas simultaneamente e geralmente a temperaturas mais baixas do que na ativação física, porém a partir de 673 K (400 °C) (IOANNIDOU & ZABANIOTOU, 2007; GURSES *et al.*, 2006).

A estrutura e a composição do carvão ativado derivam tanto de suas propriedades adsorventes, como de suas propriedades químicas. As propriedades físicas da superfície são descritas pela área superficial específica e porosidade, enquanto que as

propriedades químicas dependem da presença ou ausência de grupos ácidos ou básicos sobre sua superfície (MORENO-CASTILLA, 2004). O conhecimento dessas propriedades é de fundamental importância para compreensão dos mecanismos envolvidos no processo de adsorção de um determinado soluto.

Os parâmetros importantes que irão determinar a qualidade e o rendimento do produto carbonizado são: metodologia e agente de ativação, taxa de aquecimento, temperatura final, fluxo de gás de arraste e a natureza da matéria-prima (SOARES, 2001).

Sendo assim, os objetivos principais deste trabalho foram: investigar, estabelecer e controlar os parâmetros envolvidos no processo de produção do carvão ativado e realizar a caracterização física e química desse adsorvente.

## 2 - MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Biocombustíveis do Departamento de Engenharia Mecânica da UFMG (DEMEC/UFMG) com a colaboração do Laboratório de Espectrofotometria do Departamento de Química da UFMG (DQ/UFMG).

### 2.1 MATÉRIA-PRIMA

O resíduo-agroindustrial, sabugo de milho, foi fornecido pela EMBRAPA Milho e Sorgo de Sete Lagoas - MG. Padrões do aminoácido L-Fenilalanina foram adquiridos da Sigma-Aldrich (São Paulo, Brasil).

### 2.2 PREPARO DO ADSORVENTE

O adsorvente do presente estudo foi preparado conforme o processamento empregado em estudos prévios (CLARK *et al.*, 2012) que utilizou a torta prensada de grãos de café defeituosos como material precursor, acrescido de pequenas modificações decorrentes da avaliação das variáveis empregadas no processo.

Para se obter um adsorvente de alta capacidade de adsorção e maior rendimento, os parâmetros envolvidos durante o seu processamento foram investigados e encontram-se descritos nos itens a seguir.

A avaliação da capacidade de adsorção da Phe pelo adsorvente elaborado a cada etapa de processamento foi realizada por ensaio de adsorção, detalhado no item 2.3. O cálculo do rendimento percentual foi efetuado pela seguinte equação:

$$\text{rendimento\%} = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (1)$$

em que  $m_f$  é a massa referente ao produto final (obtido após a etapa de preparo investigada) e  $m_i$  é a massa referente ao produto inicial (obtido antes da etapa de preparo investigada).

Estabelecidas às condições de preparo, o adsorvente produzido será aqui denominado como CASM. O adsorvente preparado pela ativação da torta prensada de grãos defeituosos (CLARK *et al.*, 2012) será referido no presente estudo como CACD.

### **2.2.1 Processamento térmico e ativação com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**

O sabugo de milho, previamente moído com auxílio de um pilão e peneirado em malha grossa de diâmetro aproximado de 15 mm, (100g) foi ativado quimicamente pela impregnação com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85% (100 mL) e agitado manualmente por 3 minutos a temperatura de 25 °C. A taxa correspondente de impregnação (g H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85%/g sabugo de milho) foi de 1,7:1 (CLARK, *et al*, 2012). Após, a mistura foi lavada com água destilada para remover o excesso de ácido a fim de cessar a reação (FENG *et al.*, 2004). Em seguida, efetuou-se a carbonização das amostras, obtendo-se dois adsorventes distintos, sendo um a) carbonizado em forno convencional a 350 °C na taxa de 20 °C.min<sup>-1</sup> por 1 hora sob atmosfera ambiente e o outro b) em micro-ondas por 5 minutos em potência média. Após, as amostras foram submetidas a diversas lavagens com solução de bicarbonato de sódio 1 % até que o filtrado atingisse pH 6 (SRIHARI & DAS, 2008), seguido por lavagens com água destilada para remover resíduos de matéria orgânica e mineral (NAMANE *et al.*, 2005). O material adsorvente foi então macerado e peneirado para obtenção de partículas com diâmetro entre 0,85 a 0,425 mm, granulometria atribuída por ser a mais próxima do carvão ativado comercial.

### **2.2.2 Atmosfera de carbonização**

Estabelecido o processamento térmico, duas atmosferas de carbonização foram investigadas: a) inerte (pela presença de fluxo de N<sub>2</sub> com grau de pureza 99,999% da White Martins) a 0,5 L.min<sup>-1</sup> e a b) ambiente.

### **2.2.3 Temperatura de carbonização**

Conforme definido os parâmetros de ativação química, processamento térmico e atmosfera de carbonização, diferentes temperaturas de queima (300 °C, 350 °C, 400 °C, 450 °C e 500 °C) foram avaliadas para o preparo do material adsorvente.

### **2.2.4 Granulometria do adsorvente**

O desempenho do carvão ativado foi investigado para quatro faixas granulométricas: a) partículas com diâmetros entre 1,00 e 0,85 mm (peneiradas em conjunto de malhas de 16 e 20 mesh); b) entre 0,85 a 0,425 mm (peneiradas em conjunto de malhas de 20 e 35 mesh); c) 0,425 a 0,15 mm (peneiradas em conjunto de malhas de 35 e 100 mesh) e d) entre 0,85 a 0,15 mm (peneiradas em conjunto de malhas de 20 e 100 mesh).

## 2.3 ENSAIO DE ADSORÇÃO

Ensaio de adsorção foram feitos em sistema de batelada (TITUS *et al.*, 2003) com soluções aquosas de Phe a  $500 \text{ mg.L}^{-1}$ . A dosagem empregada do material adsorvente nas soluções (em pH próximo ao neutro) foi de  $10 \text{ g.L}^{-1}$  contidas em frascos Erlenmeyers de 250 mL acoplados a uma mesa com agitação constante de 100 rpm. Os ensaios foram conduzidos à temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Durante intervalos de tempo predeterminados (5, 15, 30, 60, 180, 360 e 720 min), alíquotas de 2 mL foram tomadas. A averiguação das absorbâncias das alíquotas foi feita por espectrofotômetro UV-Vis (Hitachi U-2010) no comprimento de onda característico da Phe 257 nm. Através de curvas de calibração, as concentrações das alíquotas foram calculadas. As capacidades de adsorção do carvão, em função do tempo, foram avaliadas de acordo com a equação:

$$q_t = \frac{(C_i - C_t) \cdot V}{m} \quad (2)$$

em que,  $C_i$  e  $C_t$  correspondem às concentrações iniciais e no tempo  $t$  do adsorvato na solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ ), respectivamente;  $q_t$  é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo  $t$ ;  $V$  é o volume da solução (L) e  $m$  é a massa de adsorvente utilizada (g).

Os testes foram feitos em triplicatas.

## 2.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DO ADSORVENTE

### 2.4.1 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

Para a análise por microscopia eletrônica de varredura, o carvão ativado elaborado foi colado com fita de carbono de dupla face sobre um suporte de alumínio (stubs), recobertos com uma fina camada de ouro (0,6 nm) em um evaporador (BAL-TEC-SCDa50) e visualizados em um microscópio eletrônico de varredura (MEVLEO-Evo40xvp) a uma tensão de aceleração de 20Kv.

## **2.4.2 Determinação da superfície específica**

A área superficial específica, bem como o volume e diâmetro dos poros formados durante o processo de ativação/carbonização do sabugo de milho foram medidas pela adsorção de nitrogênio, conforme método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.).

As características dos poros das amostras foram analisadas usando um equipamento de adsorção física Autosorb – Quantachrome NOVA, pela adsorção de nitrogênio à temperatura de 77 K. As amostras puras foram desgaseificadas por 1 hora a 100 °C, antes de cada ensaio. Os dados de volume adsorvido e desorvido em várias pressões relativas foram utilizados para gerar informações sobre a área superficial por BET, volume de poros, distribuição e tamanho médio de poros, e área superficial de micro e mesoporos. Medidas da área superficial específica foram baseadas nas teorias de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (SHIELDS, 1983), análises do tamanho de poros e volume total de poros foram obtidas pelo método de Barret, Joyner e Halenda (BJH) (BARRET, 1951; KRUK, 1997) e a determinação do volume e área de microporos foi baseada no método-t (SHIELDS, 1983).

## **2.4.3 Determinação dos grupos funcionais**

A caracterização química da superfície dos adsorventes, antes e depois da adsorção, foi feita por termogravimetria, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e pelo método de Boehm.

### **2.4.3.1 Termogravimetria**

As análises termogravimétricas foram realizadas em uma Termobalança SIMADZU TGA-50. Os testes foram desenvolvidos em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL.min<sup>-1</sup> e razão de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> até 800 °C. As curvas de TG e DTG foram traçadas para o adsorvente elaborado.

### **2.4.3.2 Método de Boehm**

O método de titulação de Boehm foi realizado de acordo com os procedimentos descritos por Oliveira e Franca (2008), adotando adaptações sugeridas por Guillarduci *et al.* (2006). Esta análise foi realizada para identificar os grupos funcionais presentes no adsorvente elaborado.

Soluções padrões de: HCl 0,1M, NaOH 0,1M, NaHCO<sub>3</sub> 0,1M e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,05M foram preparadas e padronizadas a fim de se obter a concentração Molar real de cada



uma delas. Em frascos de 250 mL contendo um grama de amostra, foram adicionados 50 mL de cada solução padrão separadamente. Os frascos foram saturados e lacrados com atmosfera de N<sub>2</sub>. Os procedimentos foram feitos em triplicata com um branco correspondente, tomando-se 25 mL de cada solução padrão sem adição de carvão ativado. Os frascos foram mantidos sob rotação a 100 rpm por 24 horas em uma mesa agitadora a temperatura ambiente.

A) Determinação dos grupos básicos:

Após a filtração da mistura contendo HCl 0,1M e a amostra, foram coletados 25 mL do filtrado, que foram titulados com solução de NaOH 0,1M, usando-se o indicador fenolftaleína. Foi feita uma prova em branco, em duplicata, tomando-se os 25 mL da solução padrão de HCl 0,1M, sem a adição da amostra, e titulando-se com a solução padrão de NaOH 0,1M da mesma forma anterior. A quantidade de grupos básicos ( $Q_B$ ), em mol/g, foi determinada pela equação:

$$Q_B (\text{mol / g}) = \frac{(V_b - V_{am}) \cdot M \cdot V_e}{V_{al} \cdot m} \quad (3)$$

Onde  $V_{am}$  é o volume gasto para titular a amostra (mL);  $V_b$  é o volume gasto para titular o branco (mL);  $M$  é a concentração real da solução de NaOH (M);  $V_e$  é o volume de solução utilizado inicialmente (L);  $V_{al}$  é o volume da alíquota retirado do filtrado (mL); e  $m$  é a massa da amostra (g).

B) Determinação dos grupos ácidos:

Para a determinação dos grupos ácidos, foram coletados 25 mL do filtrado de cada mistura contendo as soluções padrões: NaOH 0,1M, NaHCO<sub>3</sub> 0,1M e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,05M e adicionados, a cada uma delas, 40mL de solução de HCl 0,1M. A solução foi levada a aquecimento para eliminação do ácido carbônico formado e em seguida resfriada à temperatura ambiente para que fosse titulada com solução de NaOH 0,1M usando-se a fenolftaleína como indicador. Um branco de cada solução básica foi preparado em duplicata e titulado da mesma forma. A quantidade de grupos carboxílicos ( $Q_C$ ), éster lactônicos ( $Q_L$ ) e fenólicos ( $Q_F$ ) é dada pelas equações:

$$Q_C (\text{mol / g}) = \frac{(V_{am} - V_b) \cdot M \cdot V_e}{V_{al} \cdot m} \quad (4)$$

$$Q_L (\text{mol} / \text{g}) = \frac{(V_{am} - V_b) \cdot M \cdot V_e}{Val \cdot m} - Q_C \quad (5)$$

$$Q_F (\text{mol} / \text{g}) = \frac{(V_{am} - V_b) \cdot M \cdot V_e}{Val \cdot m} - Q_L \quad (6)$$

em que  $V_{am}$  é o volume gasto para titular a amostra (mL);  $V_b$  é o volume gasto para titular o branco (mL);  $M$  é a concentração real da solução de NaOH (M);  $V_e$  é o volume de solução utilizado inicialmente (L);  $Val$  é o volume da alíquota retirado do filtrado (mL); e  $m$  é a massa da amostra (g).

Segundo Boehm (1966), o número de grupos ácidos é determinado usando a consideração de que NaOH neutraliza grupos carboxila, lactonas e fenólicos;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutraliza grupos carboxílicos e lactonas e  $\text{NaHCO}_3$  neutraliza somente os grupos carboxílicos. O número de sítios básicos é determinado pela quantidade de HCl que reage com a amostra (VALDÉS *et al.*, 2002).

#### 2.4.3.3 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

As análises por FTIR foram realizadas no equipamento IRAffinity-1 (Shimadzu, Japão), com um detector DLATGS (Deuterated Triglycine Sulfate Doped with L-Alanine), que abrange a faixa de  $7800\text{-}370\text{ cm}^{-1}$  do espectro. As leituras foram efetuadas na faixa de  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  (Infravermelho médio), com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , 20 scans e apodização Happ-Genzel utilizada antes da transformação de Fourier. As análises foram realizadas em atmosfera seca e à temperatura de  $20 \pm 0,5\text{ }^\circ\text{C}$ .

Os espectros médios obtidos por Absorbância em DRIFT foram analisados de forma qualitativa, relacionando picos e bandas com possíveis grupos funcionais do material adsorvente. Na reflexão difusa, ou DRIFT, a energia penetra na amostra, o que não ocorre na reflexão especular, e é refletida em todas as direções. Esta penetração pode se tornar um problema em determinadas regiões do espectro onde há uma alta absorção de energia pela amostra, e os efeitos de superfície causam bandas *Reststrahlen*. O fenômeno *Reststrahlen* pode levar a distorção e inversão de bandas de absorção, tornando as análises quantitativas difíceis ou impossíveis. Para solucionar

este problema, as amostras em pó analisadas por DRIFT são misturadas com KBr e moídas até a obtenção de partículas pequenas (CULLER, 1993; STUART, 2004).

Para a análise do adsorvente comparado ao material carbonizado sem a etapa de ativação, utilizou-se a proporção de 7% da amostra e 93% de KBr. As amostras foram maceradas com KBr e secas em estufa à 105 °C de um dia para o outro. Após, foram encaminhadas a um dessecador e permaneceram lá até resfriamento, para em seguida serem conduzidas a análise.

#### **2.4.4 Determinação do Ponto de Carga Zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ )**

Os métodos mais comumente utilizados para determinação experimental do Ponto de Carga Zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) são titulações potenciométricas e em massa e a técnica de imersão. Porém, cada uma dessas técnicas possui limitações. A técnica de imersão geralmente oferece pouca precisão, enquanto a titulação de massa requer grande quantidade do sólido, que nem sempre é disponível e, em alguns casos, a polimerização de partículas do sólido pode tornar a determinação bastante difícil. Já nas técnicas mais familiares de titulação potenciométrica, a mudança da força iônica pode influenciar a solubilidade na superfície das partículas do sólido, alterando suas características (VAKROS *et al.*, 2002).

O  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  foi estimado por titulação em massa, de acordo com o procedimento descrito por Valdes *et al.* (2002), adotando algumas adaptações propostas por Oliveira *et al.* (2008a) . Através desse método, o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  é identificado como o ponto de convergência do pH de equilíbrio em que uma quantidade fixa de material adsorvente é submersa em soluções de diferente acidez, sob constante agitação por 24 horas.

Foram preparadas três soluções com diferentes valores de pH (pH = 3, 6 e 11) pela adição cuidadosa de HCl 0,1 M e NaOH 0,1 M. Para cada pH inicial, foram adicionadas diferentes quantidades de adsorventes (0,05 %, 0,1 %, 0,5 %, 1 %, 3 %, 7 % e 10 % em massa) em sete frascos contendo 20 mL de solução. Os frascos foram constantemente agitados, em temperatura ambiente, durante 24 h para alcançar um valor de pH de equilíbrio. O pH final de cada solução foi então medido usando um pHmetro digital (Micronal, São Paulo, Brasil) e o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  foi determinado pela convergência do valor do pH das curvas das massas do adsorvente *versus* o pH.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resíduo agrícola, sabugo de milho, foi utilizado como base para o desenvolvimento do adsorvente por ser um material lignocelulósico de grande abundância no Brasil e no mundo. Porém o resíduo íntegro e carbonizado (pelo processamento térmico convencional e por micro-ondas), sem ativação, quase não apresentou remoção da Phe em solução.

Então, a ativação química tornou-se necessária. Como o objetivo do presente estudo é a aplicação do material adsorvente para fins alimentícios, o produto final não pode representar risco de contaminação. Nesse sentido a utilização do  $H_3PO_4$  como agente de ativação se faz mais recomendável.

#### 3.1 Ativação química do material lignocelulósico com $H_3PO_4$

O trabalho desenvolvido por Clark *et al.* (2012) foi tomado como referência para a seleção da metodologia de ativação. Os autores estudaram o emprego de um adsorvente elaborado a partir do resíduo prensado de grãos de café defeituosos modificado quimicamente por  $H_3PO_4$  e carbonizado em forno mufla para remoção da Phe em solução. A taxa de impregnação do agente ativante utilizada no estudo foi de 168 % (1,68g  $H_3PO_4$  85%/g sabugo de milho). Os resultados obtidos foram bastante satisfatórios e por isso considerado para o desenvolvimento do presente trabalho. Além disso, outros pesquisadores que utilizaram esse agente de ativação em materiais lignocelulósicos carbonizados em temperaturas de 400 a 500°C relataram taxas ótimas de impregnação (considerando a estrutura porosa do adsorvente) na faixa de 150 a 200 % (LIM *et al.*, 2010; REFFAS *et al.*, 2010; NAHIL & WILLIAMS, 2012).

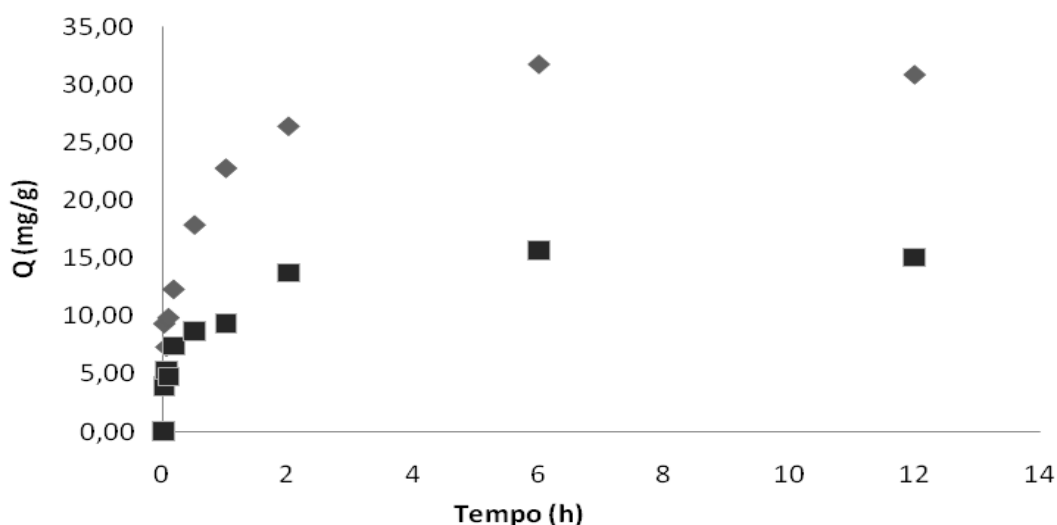
O emprego do  $H_3PO_4$  como agente de ativação em adsorventes apresenta as vantagens de: não ser poluente; não representar riscos de contaminação ao produto, sendo inclusive empregado em produtos alimentícios; permitir a sua total eliminação por simples lavagem com água; possuir menor custo; necessitar de menores temperaturas e tempos de ativação; formação de micro e mesoporos e possibilitar a incorporação de grupos oxigenados em sua superfície (ZUO *et al.*, 2009). Além disso, carvões oxidados em fase líquida conferem maior seletividade de adsorção (STRELKO *et al.*, 2012).

Yakout & Sharaf El-Deen (2011) ao compararem os pesos de carvões ativados com ácido fosfórico antes e após a lavagem com água destilada, perceberam uma

nítida redução nesses valores quando o material foi submetido à lavagem. Essa perda de massa foi atribuída à remoção das espécies de ácido fosfórico decorrente da lavagem do adsorvente. A lixiviação das espécies de fósforo ocorre devido à alta polaridade das moléculas, o que as tornam bastantes solúveis em água. Essa alta solubilidade também pode ser atribuída à redução no tamanho das espécies de fósforo decorrente do processo de carbonização.

### 3.2 AVALIAÇÃO DO PROCESSAMENTO TÉRMICO CONVENCIONAL E POR MICRO-ONDAS EM SABUGO DE MILHO ATIVADO COM $H_3PO_4$

A influência do tipo de pirólise (por micro-ondas em potência media por 5 minutos ou forno mufla a 350 °C por 1 hora) empregada no material ativado com ácido fosfórico 85% foi investigada e os resultados da capacidade de adsorção da Phe podem ser visualizados na Figura I.1.



**Figura I 1.** Capacidade de adsorção no tempo (t) do sabugo de milho ativado com ácido fosfórico e carbonizado em (♦) forno mufla e por energia de (■) micro-ondas.

A capacidade de adsorção da Phe pelo adsorvente submetido à carbonização por micro-ondas foi inferior quando comparada ao carbonizado pelo processo convencional. Observou-se ainda uma queima incompleta do material carbonizado por micro-ondas que pode contribuir para o baixo desempenho do adsorvente.

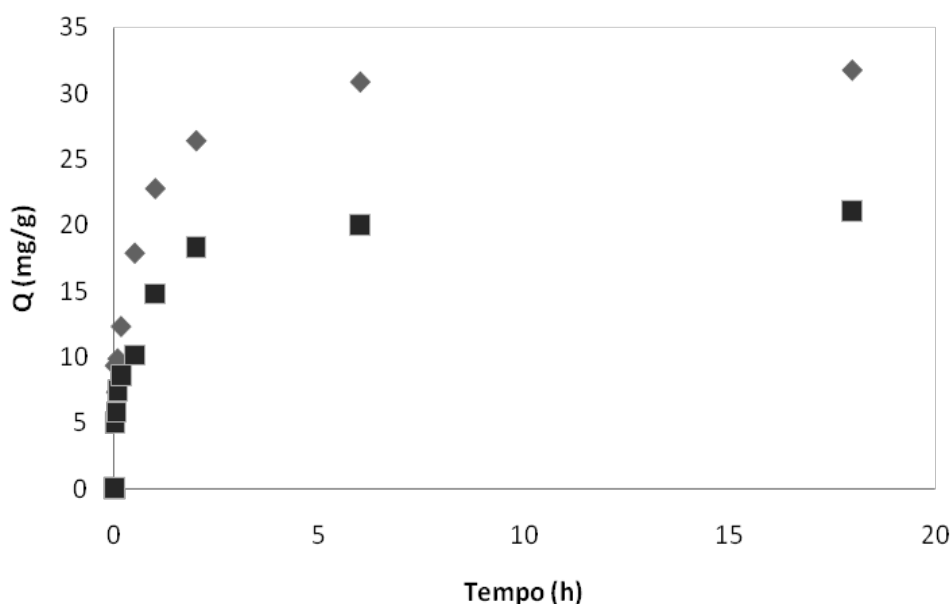
Durante a carbonização ocorre a decomposição térmica de componentes orgânicos que contribuem para a formação da estrutura porosa primária. A porosidade e a composição química superficial em carvões ativados sofrem grande influência tanto

pela ação do agente ativante como pela temperatura e tempo de residência. Além desses fatores, os gases atmosféricos presentes também irão contribuir para maiores modificações (DOMÍNGUEZ et al., 2006; OLIVEIRA & FRANCA, 2011). Por isso, um maior tempo de residência do material precursor sob processamento térmico, que no presente estudo ocorre simultaneamente com a ativação química, irá promover maior hidrólise e oxidação do material, decorrentes das ações do agente de ativação, e da temperatura e natureza dos gases da atmosfera local, e, assim, auxiliar na maior formação de poros e incorporação de grupos funcionais na superfície do adsorvente.

Como o processo de carbonização por micro-ondas é muito rápido e de difícil controle, a menor exposição do material ativado e consequente queima incompleta podem se tornar um fator limitante na formação de microporos e incorporação dos grupos funcionais, que, por sua vez, conduzem a menor capacidade de adsorção do carvão ativado.

### 3.3 AVALIAÇÃO DA ATMOSFERA DE CARBONIZAÇÃO

Com o intuito de avaliar a influência da presença de gás nitrogênio durante a carbonização do material adsorvente em forno mufla, ensaios de adsorção foram conduzidos e os resultados podem ser visualizados na Figura I 2.



**Figura I 2.** Capacidade de adsorção no tempo (t) do sabugo de milho ativado com ácido fosfórico e carbonizado em forno mufla (◆) sem fluxo de N<sub>2</sub> e (■) com fluxo de N<sub>2</sub>.

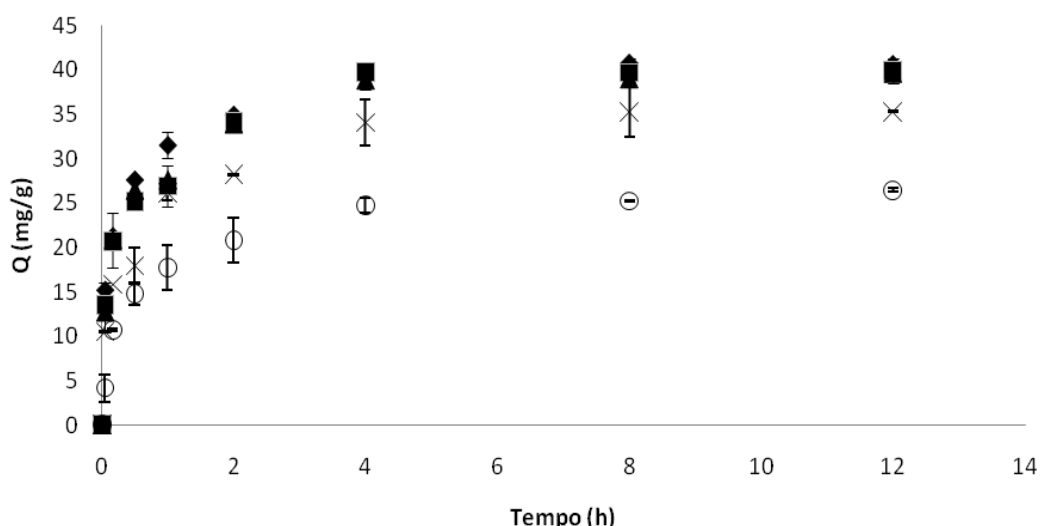
O fluxo de  $N_2$  ajuda a evitar a oxidação do carvão e maiores perdas da matéria durante o aquecimento (BEDIA *et al.*, 2009; PATNUKAO *et al.*, 2008; SRIHARI & DAS, 2008). Entretanto, pela Figura I 2, nota-se uma capacidade de adsorção da Phe inferior quando o material foi carbonizado em atmosfera inerte. A carbonização do material em temperaturas de até 400 °C favorece a reação do oxigênio ambiente com o carvão ativado, resultando na sua quimissorção e, assim, na formação de grupos oxigenados em sua superfície, enquanto que temperatura mais alta resulta na decomposição dos componentes da superfície e na gaseificação do carvão (BANSAL & GOYAL, 2005). Assim, as condições empregadas durante a carbonização do material sob atmosfera ambiente, apresentam vantagens pela incorporação de grupos funcionais oxigenados, ausência de perdas decorrentes da gaseificação do carvão e menores gastos pela ausência de fluxo de  $N_2$ , além da redução na temperatura e do tempo de carbonização.

Girgis *et al.* (2007), ao estudarem a influência de gases no processo de carbonização a 500 °C por 2 h da casca de caroço de pêssigo tratada com ácido fosfórico, observaram melhor desempenho no material carbonizado sem a presença de gás inerte. Segundo os autores o fluxo de nitrogênio resultou na perda de microporos e ligeiro aumento de mesoporos, enquanto a ausência de fluxo de gases durante a pirólise resultou em textura mais estável de mesoporos, reforço nas de microporos e aumento da presença de grupos funcionais oxigenados na superfície.

### **3.4 – AVALIAÇÃO DA TEMPERATURA DE CARBONIZAÇÃO**

O efeito da temperatura de carbonização na capacidade de adsorção da Phe também foi investigado. Os resultados obtidos são apresentados na Figura I 3.

As temperaturas de carbonização de 400 °C, 450 °C e 500 °C foram as que originaram carvões ativados com melhor desempenho. Nas temperaturas abaixo de 400 °C, a capacidade de adsorção dos adsorventes foi menor. Esses resultados corroboram os dados encontrados na literatura, os quais relatam que a temperatura de carbonização na ativação química deve ser igual ou superior a 673 K (ou 400 °C), pois é a partir dessa temperatura que ocorre a incorporação de grupos oxigenados e aumento da superfície de contato e, conseqüentemente, dos sítios ativos de adsorção, pela formação dos poros (IOANNIDOU & ZABANIOTOU, 2007; GURSES *et al.*, 2006).

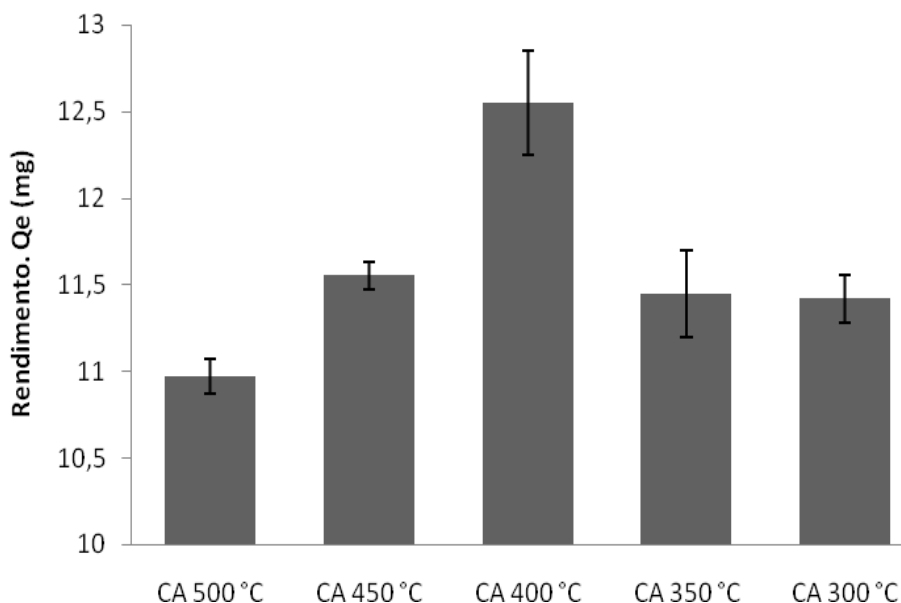


**Figura I 3.** Capacidade de adsorção no tempo (t) do sabugo de milho ativado com ácido fosfórico e carbonizado em forno mufla a (◆) 500 °C; (■) 450 °C; (▲) 400 °C; (X) 350 °C; (O) 300 °C.

Apesar do bom desempenho dos carvões produzidos nas temperaturas de 400 a 500 °C, a escolha deste parâmetro deve ser feita, considerando também o rendimento do material gerado. Assim, testes para averiguar a influência da temperatura de carbonização, conforme a capacidade de adsorção e o rendimento do material adsorvente, foram realizados como é apresentado na Figura I 4.

O sabugo de milho é um material lignocelulósico, cujos componentes principais são a celulose, a hemicelulose e a lignina. Durante a carbonização/ativação, essas estruturas poliméricas se decompõem e liberam a maior parte dos elementos que não possuem o carbono em sua composição, principalmente o oxigênio, o hidrogênio e o nitrogênio, sob a forma líquida (chamados de alcatrões) e de gases, deixando para trás uma rígida estrutura de carbono em forma de lâminas aromáticas. Em outras palavras, a reação hidrolítica do ácido com o material lignocelulósico começa assim que os componentes são misturados. O ácido ataca primeiro a hemicelulose e a lignina, já que a celulose é mais resistente à hidrólise ácida (JAGTOYEN & DERBYSHIRE, 1998). Essas reações são acompanhadas por transformações químicas adicionais que incluem a degradação, desidratação, e condensação. Embora haja geração de vapor durante o processo de desidratação pelo ácido fosfórico, a cinética da reação de gaseificação ( $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ ) não prejudica tanto o rendimento final do material adsorvente, no processo convencional de queima, quando se utiliza temperaturas mais brandas (LIM *et al.*, 2010).





**Figura I 4.** Efeito da temperatura de carbonização do adsorvente produzido no rendimento final e na capacidade de adsorção da fenilalanina.

Durante a decomposição térmica dos precursores lignocelulósicos, a presença de ácido fosfórico em seu interior pode inibir a formação do alcatrão, bem como a de outros componentes como o ácido acético e o metanol, proveniente de ligações cruzadas e, assim, o bloqueio dos poros superficiais da partícula precursora pela ocupação dessas substâncias (GUO & LUA, 2003). Além disso, o ácido fosfórico pode formar uma camada protetora na estrutura interna dos poros superficiais pela presença de fosfato e ésteres de polifosfato que impedem a queima excessiva do adsorvente (LIM et al., 2010).

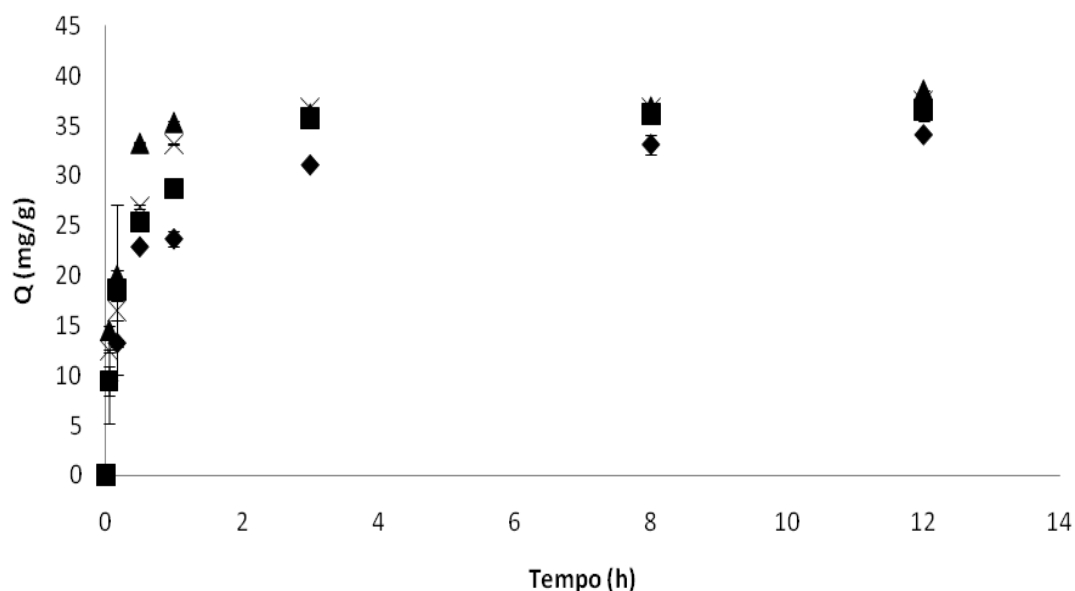
Assim, apesar da alta capacidade de adsorção observada para os adsorventes carbonizados na faixa de 400 a 500 °C, o rendimento em temperaturas mais brandas é superior e, por isso, o critério utilizado para determinar a temperatura de carbonização que resultou no adsorvente com alta capacidade de adsorção e bom rendimento foi através da multiplicação desses dois parâmetros. A temperatura de carbonização, então, foi escolhida referente ao maior valor encontrado. Pela Figura I 4, é possível observar que a temperatura de 400 °C é a mais recomendada para a pirólise do material. Esse resultado era esperado, uma vez que nessa temperatura ainda ocorre a incorporação de grupos oxigenados pela ação dos gases atmosféricos e menores perdas da matéria decorrentes da gaseificação do produto. Para temperaturas de carbonização/ativação inferiores a 400 °C, a capacidade de adsorção foi inferior,

ocasionando o baixo valor do coeficiente calculado. Essa menor capacidade de adsorção pode ser justificada pela menor área superficial adquirida (pela formação dos poros) na faixa de temperaturas de carbonização/ativação abaixo de 400 °C, que limita a quantidade de soluto adsorvido nos sítios ativos. Já em temperaturas acima de 400°C, apesar da alta capacidade de adsorção, ocorre uma aceleração da degradação do material adsorvente que implicam em perdas de massa significativas.

Yagmur *et al.* (2008), ao estudarem os efeitos da temperatura de carbonização em adsorventes elaborados a partir de resíduos provenientes da indústria de chá, ativados com ácido fosfórico, concluíram que temperaturas de 350 a 450 °C promoviam maior área superficial específica de BET, aumentando a capacidade de adsorção. Resultado similar ao encontrado no presente trabalho foi observado em estudos que correlacionaram o aumento da área superficial específica com a temperatura de carbonização (acima de 300 °C e abaixo de 500 °C) de carvões ativados com ácido fosfórico (GUO & ROCKSTRAW, 2007; GONZALEZ-SERRANO, *et al.*, 2004).

### 3.5 - EFEITO DA GRANULOMETRIA DO ADSORVENTE

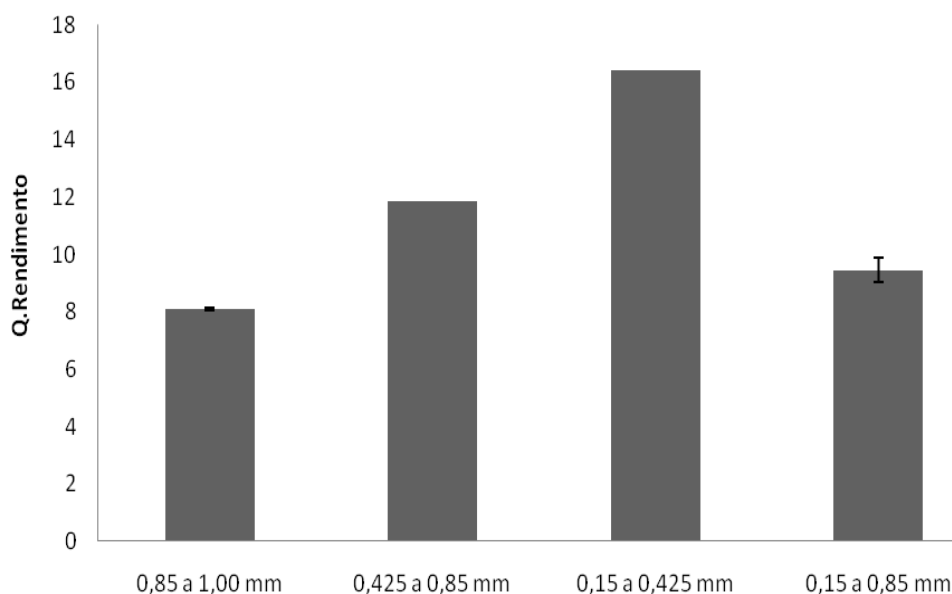
O efeito da granulometria do adsorvente na eficiência da adsorção está apresentado na Figura I 5.



**Figura I 5.** Efeito da granulometria na capacidade de adsorção dos adsorventes elaborados com diâmetro médio de grânulos de (◆) 0,85 a 1,0 mm; (X) 0,425 a 0,85mm; (▲) 0,15 a 0,425 mm; (■) 0,15 a 0,85 mm.

Os resultados obtidos por este ensaio demonstram que a capacidade de adsorção da fenilalanina aumentou com a diminuição da granulometria do adsorvente. Essa melhora no desempenho da adsorção com a redução do tamanho da partícula pode ser explicada pelo aumento da área de contato e melhor acessibilidade aos poros. De acordo com Senthilkumaar *et al.* (2005), a redução de grandes partículas pode também abrir pequenos canais fechados, os quais podem se tornar disponíveis para adsorção. Resultados similares ao efeito provocado pelo tamanho das partículas têm sido relatados para adsorventes produzidos de outros resíduos como caroços de frutas (BANAT *et al.*, 2003), casca de coco (SINGH *et al.*, 2003; SENTHILKUMAAR *et al.*, 2005) e torta prensada de grãos de café defeituosos (CLARK *et al.*, 2012). Porém, nesse último estudo, foi observada uma diminuição na eficiência de adsorção quando o diâmetro da partícula era reduzido a medidas inferiores a 0,50 mm. A atribuição a esse comportamento foi dada à diminuição correspondente da densidade das partículas muito finas, obtidas durante a moagem do material, que ocasionavam mistura inadequada com a solução devido à suspensão dos grânulos (CLARK *et al.*, 2012). Como no caso citado os autores não estabeleceram um limite inferior de faixa granulométrica, provavelmente, grande parte dessas partículas deveriam ter diâmetros inferiores a 0,15 mm e, por isso, tal efeito não foi observado no presente estudo, que utilizou  $0,15 \text{ mm} < D < 0,425 \text{ mm}$  como menor intervalo de diâmetro das partículas.

Entretanto, os resultados da capacidade de adsorção no equilíbrio para os carvões de diâmetro médio de 0,425 a 0,85 mm, de 0,15 a 0,425 mm e de 0,15 a 0,85 mm, foram muito próximos. Por isso, a seleção da granulometria do adsorvente foi feita pelo valor resultante da multiplicação entre a capacidade de adsorção e o rendimento final, como é visto na Figura I 6.



**Figura I 6.** Efeito da granulometria do adsorvente produzido no rendimento em massa e na capacidade de adsorção da fenilalanina.

O diâmetro médio dos grânulos, então, foi escolhido referente ao maior valor encontrado e como pode ser observado pela Figura I 6, foi o de 0,15 a 0,425 mm.

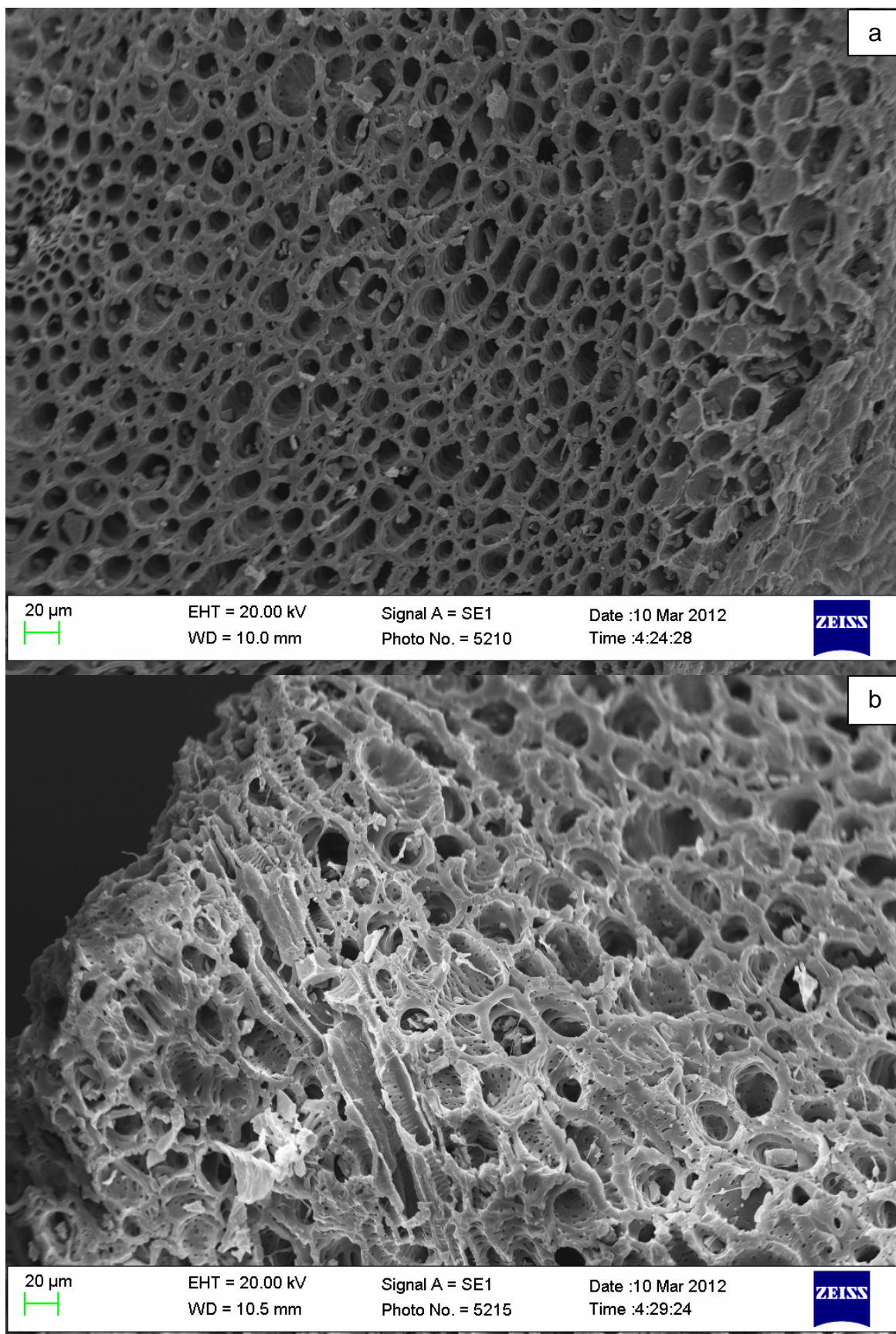
### 3.6 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DO ADSORVENTE

#### 3.6.1 – Caracterização física do adsorvente por MEV

A imagem do adsorvente elaborado no MEV pode ser visualizada na Figura I 7.

A imagem revelou uma estrutura altamente porosa, bem definida e irregular pela presença de mesoporos e microporos (pequenos pontos que podem ser visualizados melhor na fotomicrografia b).

Para confirmar e quantificar a estrutura porosa do carvão, análises de Bet, BJH e método-*t* foram feitas e os resultados encontram-se detalhados no item a seguir.

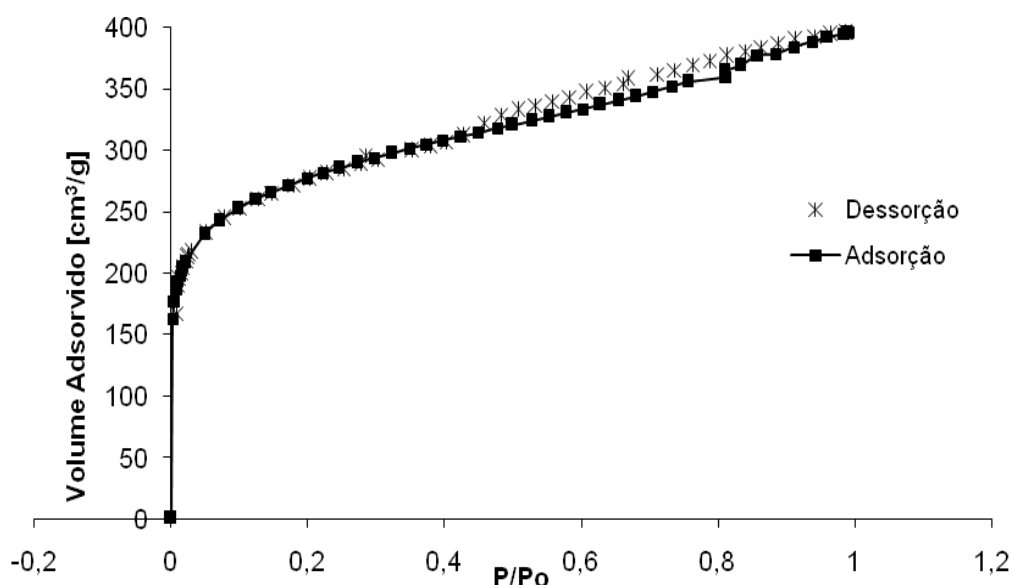


**Figura I 7.** Fotomicrografias do adsorvente elaborado a uma ampliação de (a) 300 X e (b) 400 X.

### 3.6.2 – Determinação da superfície específica (BET)

A adsorção do nitrogênio a temperatura de 77 K é um procedimento padrão frequentemente utilizado para análise da área superficial e caracterização da textura de materiais adsorventes. A isoterma de adsorção proveniente deste procedimento pode nos fornecer informações sobre a estrutura porosa e o calor de adsorção do adsorvente característico de processos químicos ou físicos. As isotermas podem ser classificadas em seis tipos, segundo a IUPAC, 1982 (SING *et al.*, 1985).

A isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio do adsorvente elaborado é apresentada na Figura I 8 e os resultados da caracterização textural estão sumarizados na Tabela I 1.



**Figura I 8.** Isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> pelo adsorvente elaborado.

Como observado na Figura I 8, a isoterma apresenta uma mistura da isoterma de Tipo I, que está associada com sólido microporoso tendo uma área de superfície externa relativamente pequena, com a do Tipo IV, a qual está associada com as estruturas mesoporosas. A elevada adsorção a baixas pressões de N<sub>2</sub> evidencia a formação de microporos e a porção que ocorre sua inclinação caracteriza o preenchimento dos poros maiores.

**Tabela I 1.** Características porosas do adsorvente elaborado comparada a de outros adsorventes da literatura.

Adsorvente (taxa de impregnação)	$S_T$ ( $m^2.g^{-1}$ )	$V_T$ ( $cm^3.g^{-1}$ )	Mesoporo				Microporo				Ref.
			$S_{me}$ ( $m^2.g^{-1}$ )	%	$V_{me}$ ( $cm^3.g^{-1}$ )	%	$S_{mi}$ ( $m^2.g^{-1}$ )	%	$V_{mi}$ ( $cm^3.g^{-1}$ )	%	
CASM(168%)	893,7	0,612	192,4	21	0,248	40	610,6	68	0,288	47	Este estudo
CACD(168%)	490,8	0,277	31,0	6	0,034	12	421,5	85	0,199	72	Clark et al. (2012)
CABC1(30%)	514	0,280	103	20	0,066	23	311	60	0,169	60	Reffas et al. (2010)
CABC2(120%)	745	0,446	417	56	0,279	62	158	21	0,100	22	Reffas et al. (2010)
CABC3(180%)	925	0,718	821	88	0,666	92	60	6	0,046	6	Reffas et al. (2010)
CATA1(30%)	330	0,160	306	93	0,150	98	13	4	0,010	1	Nahil e Williams (2012)
CATA2(300%)	1160	0,810	417	36	0,290	36	661	57	0,500	61	Nahil e Williams (2012)

Os microporos são os principais poros encontrados nos carvões ativados e estes são os maiores contribuintes pela capacidade de adsorção para moléculas de pequenas dimensões, como gases e solventes. Portanto os microporos são os maiores fornecedores de sítios ativos em solução aquosa. Assim, a adsorção dos aminoácidos em carvão ativado procede através de uma sequência de passos de difusão da fase fluida para dentro dos mesoporos e em seguida aos microporos. Entretanto, uma longa difusão no caminho dos microporos pode resultar em uma grande probabilidade de bloqueio dos poros, tendo como consequência uma pequena cobertura. Quando o carvão ativado possui mesoporos, o comprimento do percurso que a molécula do aminoácido faz para se difundir sobre os mesoporos e atingir os microporos se torna mais curta do que sem o auxílio dos mesoporos. Sobre tais circunstâncias, os mesoporos podem representar uma função importante não somente acelerando a difusão para dentro dos poros, mas também aumentando a cobertura de equilíbrio na superfície dos microporos.

Apesar da isoterma do presente trabalho apresentar histerese pouco pronunciada, característica de isotermas do tipo IV, outros estudos evidenciaram a presença de microporos e mesoporos em isotermas semelhantes à encontrada. Reffas *et al.* (2010) ao prepararem carvões a partir da borra de café ativados com  $H_3PO_4$  a 450 °C sob atmosfera ambiente, observaram isotermas típicas de materiais microporosos, classificadas pela IUPAC como do Tipo I, quando a taxa de impregnação do agente foi relativamente baixa (em torno de 30%). À medida que a taxa de impregnação do ácido era aumentada, histereses eram observadas nas isotermas de BET (para taxas de impregnação igual ou superior a 120%). Tal comportamento também foi relatado em

trabalhos desenvolvidos por Nahil e Williams (2012), em talos de algodão ativados com  $H_3PO_4$  com taxas de impregnação variando de 30 a 300%, sendo somente a de 30% com ausência de histerese.

É importante destacar que os métodos aplicados para caracterização textural são baseados em teorias diferentes. Assim, os valores reportados na Tabela I 1 foram avaliados ou comparados com dados na literatura conforme o mesmo método empregado nas análises.

O adsorvente produzido é principalmente composto por estrutura microporosa, com aproximadamente 68% da área total da superfície correspondente aos microporos. Tanto a área superficial específica quanto o volume total dos poros do adsorvente preparado (CASM) são comparáveis ao obtido pela ativação das borras de café com  $H_3PO_4$  a uma alta taxa de impregnação (CABC3). Porém, observa-se, pela Tabela I 1, que o adsorvente (CABC3) apresenta estrutura mesoporosa altamente predominante. O adsorvente preparado no presente estudo, no entanto, tem maior área e volume de microporos, mesmo sendo a taxa de impregnação elevada. Comportamento semelhante pode ser observado em talos de algodão que utilizaram o  $H_3PO_4$  com taxa de impregnação de 300% (CATA2) em dois estágios de ativação, o primeiro a temperatura ambiente/1 h e o segundo a 500°C/2 h sob atmosfera inerte.

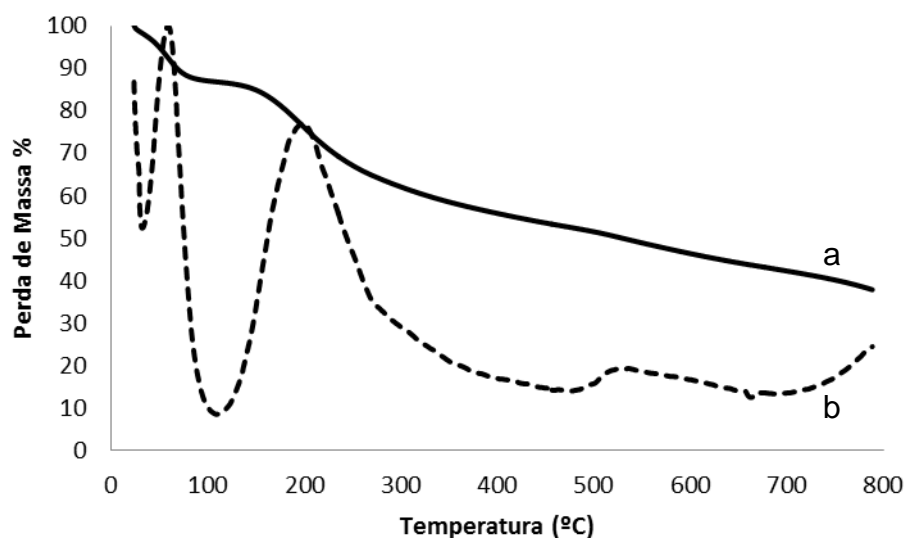
Essa diferença pode ser atribuída às diferenças na estrutura e na composição original das matérias-primas utilizadas na produção dos adsorventes. Nota-se que o adsorvente preparado pela ativação da torta de grãos de café defeituosos (CACD) em semelhantes condições de preparo (exceto pela temperatura de carbonização que foi de 350 °C, mediante a de 400 °C empregada no presente estudo), apresentou área superficial bem menor em comparação ao elaborado (CASM), o que confirma o efeito significativo do material precursor e da temperatura de ativação/carbonização, a partir de 400 °C, nas propriedades texturais do adsorvente. Além disso, o tempo de impregnação utilizado no presente estudo (3 min) é significativamente menor do que os utilizados por Reffas et al. (2010) e por Nahil e Williams (2012), que foi de 3 e 2 horas, respectivamente, não sendo, portanto, suficiente para aumentar o volume de mesoporos. No entanto, é importante mencionar que as dimensões da molécula de fenilalanina são da ordem de 0,7 x 0,5 x 0,5 nm, por isso, a maioria dos poros, incluindo os microporos (menor que 2 nm), são acessíveis a este aminoácido. Assim, a área superficial específica é o fator preponderante para determinar a capacidade de adsorção de pequenas biomoléculas (LONG *et al.*, 2009).



Como apresentado, o valor da área superficial específica e do volume dos poros foram altos, demonstrando que o binômio tempo/temperatura utilizado no processo de carbonização foi eficaz para elevar a área superficial deste carvão e promover grande capacidade de adsorção da fenilalanina.

### 3.6.3 Caracterização funcional por Termogravimetria

A Figura I 9 apresenta a curva de TG/DTG do carvão ativado elaborado.



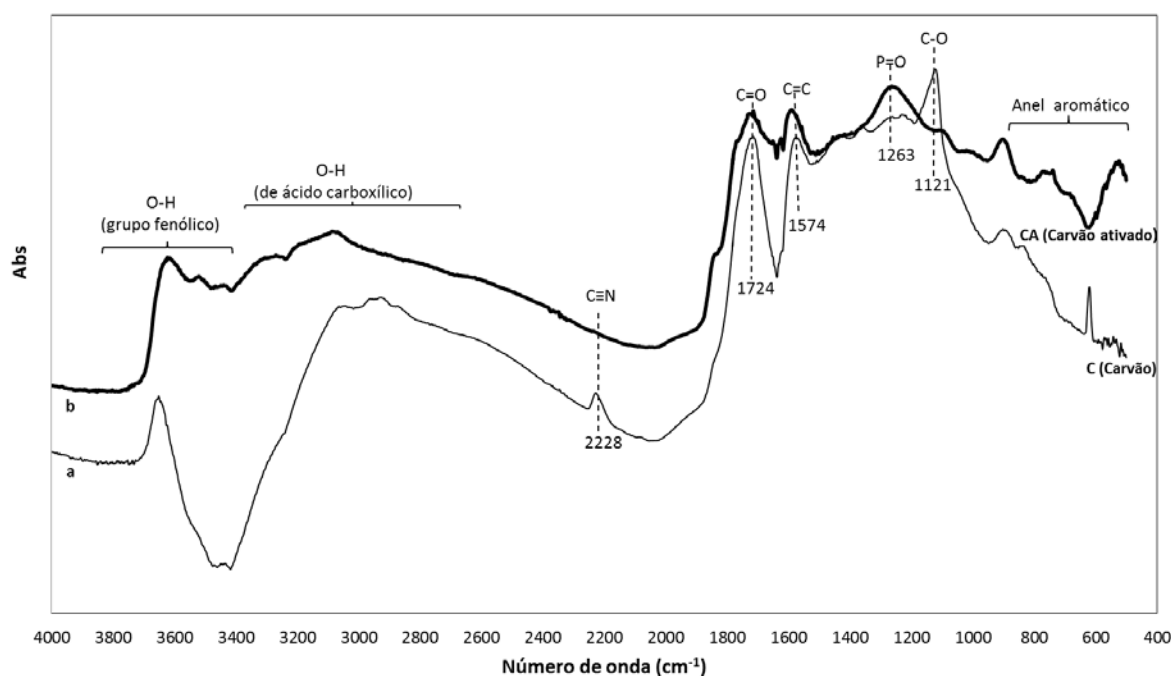
**Figura I 9.** Curvas (a)TG e (b) DTG do carvão ativado elaborado.

Pode-se notar pela curva DTG, perdas de massa em quatro intervalos de temperatura: de 20 a 55 °C, de 55 a 200 °C, de 200 a 520 °C e de 520 a 800 °C. Autores que realizaram estudos termogravimétricos em carvões provenientes de materiais lignocelulósicos ativados por ácidos, mostraram que os grupos oxigenados são estáveis até 200 °C e, por isso perdas de massa em temperaturas inferiores são atribuídas à evaporação da água. A perda de massa acima de 200 °C deve-se à degradação dos grupos com oxigênio da superfície do carvão ativado. Os grupos carboxílicos são menos estáveis e se decompõem a 400 °C, produzindo CO<sub>2</sub>. Já os grupos fenólicos e carbonila se decompõem a 800 °C, produzindo CO e CO<sub>2</sub> (POLOVINA *et al.*, 1997; JULIEN *et al.*, 1998; BANDOZ, 1999; HAYASHI *et al.*, 2000; TANCREDI, *et al.*, 2004; SUN & WEBLEY, 2011). Assim, a primeira e a segunda perda estão associadas à evaporação da água livre e da água ligada, a terceira refere-se ao desprendimento de CO<sub>2</sub> de grupos carboxílicos e a quarta ao desprendimento de CO e CO<sub>2</sub> principalmente de grupos fenólicos e de carbonílicos em menor predominância.

### 3.6.4 – Identificação dos grupos funcionais por FTIR

A análise de FTIR permite observações espectrométricas da superfície do adsorvente na faixa de 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ , e serve como um meio direto para a identificação de grupos funcionais orgânicos contidos na superfície. Uma análise do carvão antes e após o processo de ativação possibilita a obtenção de informações com relação à participação desses grupos funcionais no processo de ativação do material precursor (NAMASIVAYAM & KAVITHA, 2006).

O espectro do sabugo de milho carbonizado (CSM) (a) e carbonizado/ativado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (CASM) (b) juntamente com os resultados do número de onda das bandas e suas atribuições estão apresentados na Figura I 10 e Tabela I 2, respectivamente.



**Figura I 10.** Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier do (a) sabugo de milho carbonizado, CSM, e do (b) carvão ativado com ácido fosfórico, CASM

O espectro obtido para o carvão ativado CASM (b) foi semelhante aos relatados na literatura para a ativação química de materiais lignocelulósicos por ácido fosfórico (REFFAS *et al.*, 2010; SUAREZ-GARCIA *et al.*, 2002; PUZIY *et al.*, 2007). Bandas que aparecem na região de 3800-3400  $\text{cm}^{-1}$  são associadas aos estiramentos O-H e N-H que podem ser de álcoois, fenóis, amidas e amins. Nesse caso, o formato da banda é também importante. Bandas de absorção de álcoois e de fenóis que participam de ligações de hidrogênio são sempre largas e com formatos de sino. Essa atribuição pode ser confirmada caso seja verificado a presença da banda de estiramento C-O em torno de 1200-1000  $\text{cm}^{-1}$ . Essa banda é geralmente intensa e relativamente alargada

(PUIZY *et al.*, 2002; BARBOSA, 2008). A banda que aparece na faixa de 3800-3400  $\text{cm}^{-1}$ , no espectro analisado para o sabugo de milho carbonizado, pode estar associada a grupos fenólicos, uma vez que se observa o surgimento de banda na região do espectro em 1121  $\text{cm}^{-1}$ , decorrente de vibrações do estiramento C-O de grupos fenólicos. O não aparecimento dessa banda após tratamento com o ácido fosfórico pode estar associado à possibilidade do grupamento O-H estar participando de ligação de hidrogênio com o agente ativante. Quando o grupo O-H participa de ligação de hidrogênio, a ligação C-O fica um pouco mais fraca, e como consequência se observa a redução ou ausência na sua frequência de absorção (BARBOSA, 2008).

**Tabela I 2.** Número de onda das bandas identificadas por Espectroscopia no infravermelho do sabugo de milho e do adsorvente elaborado e suas respectivas atribuições.

Grupos Funcionais (Atribuições)	Número de onda das bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )		Referências
	CSM	CASM	
Estiramento O-H de fenóis	3800-3400	3800-3400	Barbosa (2008)
Estiramento O-H de ácidos carboxílicos	3400-2500	3400-2500	Barbosa (2008)
Estiramento C≡N de nitrila	2228	-	Barbosa (2008)
Estiramento C=O de ácidos carboxílicos	1724	1724	Barbosa (2008)
Estiramento C=C de anéis aromáticos	1574	1574	Barbosa (2008)
Estiramento P=O de compostos contendo fósforo	-	1263	Guo & Rockstraw (2007)
Estiramento C-O de compostos fenólicos	1121	-	Puizy, <i>et al.</i> (2002)
Estiramento C-H de compostos aromáticos	<900	<900	Barbosa (2008)

A banda referente às vibrações de estiramento O-H de ácido carboxílico é geralmente muito larga, estendendo-se de 3400 a 2500  $\text{cm}^{-1}$ . Nesse caso deve-se verificar a presença da banda de estiramento C=O em torno de 1700-1725  $\text{cm}^{-1}$  (Barbosa, 2008). Na região 3400-2500  $\text{cm}^{-1}$  do espectro das duas amostras analisadas, aparecem bandas que podem ser atribuídas às ligações O-H de ácidos carboxílicos, uma vez que novas bandas são encontradas na região de 1724  $\text{cm}^{-1}$  devido às vibrações do estiramento das ligações C=O.

No espectro é possível observar a presença de uma banda em 2228  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída à ligação tripla entre o carbono e o nitrogênio, somente para o material precursor carbonizado. O ácido fosfórico pode agir na quebra dessa ligação, porém, essa banda

normalmente encontra-se pouco intensa ou mesmo ausente em alguns espectros (BARBOSA, 2008).

As bandas de estiramento de ligação C=C aparecem na faixa de 1650-1500  $\text{cm}^{-1}$  e referem-se à presença de compostos aromáticos quando bandas são observadas abaixo de 900  $\text{cm}^{-1}$  (BARBOSA, 2008). Os dois espectros apresentaram essa característica, porém nota-se que a intensidade tanto da banda em 1574  $\text{cm}^{-1}$  quanto na região abaixo de 900  $\text{cm}^{-1}$  é maior para o espectro do CASM, sugerindo um possível aumento de grupos fenólicos pela ativação.

Bandas largas que aparecem dentro da faixa de 1000 a 1300  $\text{cm}^{-1}$  (com máximos próximos a 1200  $\text{cm}^{-1}$ ), geralmente são encontradas em carvões oxidados e são atribuídas ao estiramento C–O de ácidos, álcoois, fenóis, éteres e/ou grupos ésteres (ZAWADZKI, 1989). No entanto, também são características de compostos de fósforo presentes em carvões ativados por ácido fosfórico. (PUZIY et al., 2002). Atribuições nessa região geralmente são mais difíceis devido à sobreposição das bandas de absorção. Assim, a banda localizada em 1263  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do CASM é provavelmente causada pela incorporação do grupamento fosfato do ácido ativante, uma vez que revela as vibrações do estiramento P=O. Guo e Rockstraw (2007), ao investigarem os efeitos do tratamento térmico pela análise de FTIR em carvões ativados com ácido fosfórico, concluíram que, em temperaturas de carbonização acima de 300 °C, a incorporação do grupamento fosfato era favorecida, pois a partir dessa temperatura observou-se o surgimento de banda em torno de 1250  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.6.5 Quantificação dos grupos ácidos e básicos pelo método de Boehm

A fim de confirmar os grupos funcionais característicos no material adsorvente e sua quantificação, na Tabela I 3 serão apresentados os resultados obtidos pela análise de Boehm.

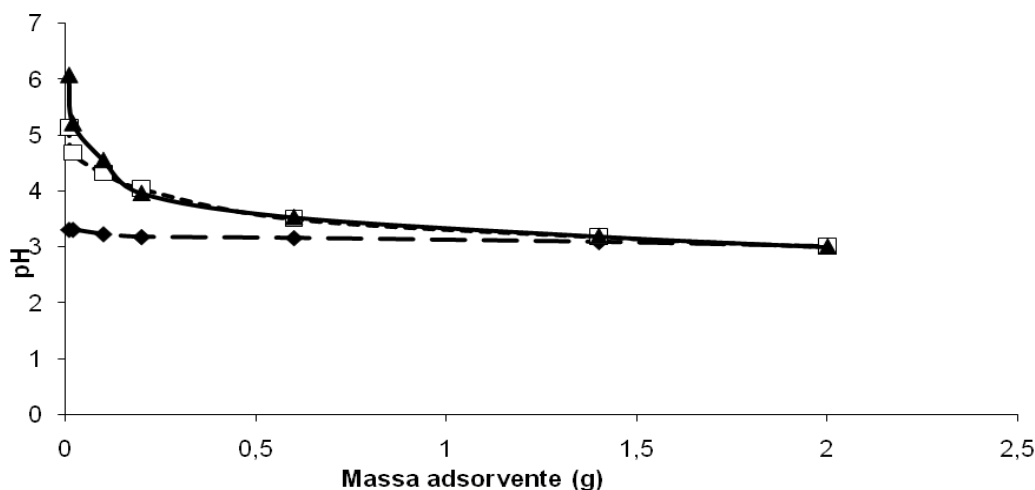
**Tabela I 3.** Características químicas da superfície do carvão ativado produzido a partir de sabugo de milho.

Grupos superficiais	Concentração	
	mmol.g <sup>-1</sup>	%
ÁCIDOS	9,834	99,57
Lactônicos	0,465	4,72
Carboxílicos	2,615	26,48
Fenólicos	6,752	68,37
BÁSICOS	0,042	0,43

A associação de várias bandas com a presença de grupos contendo oxigênio foram confirmadas pela titulação de Boehm, onde se verificou que os grupos funcionais presentes em maior quantidade na superfície do carvão eram os ácidos (99%), distribuídos em fenólicos ( $6,75 \text{ mmol.g}^{-1}$ ), ácidos carboxílicos ( $2,61 \text{ mmol.g}^{-1}$ ) e éster de lactona ( $0,46 \text{ mmol.g}^{-1}$ ). Vale ressaltar que os grupos classificados em ácidos na titulação de Boehm se devem a susceptibilidade desses em reagir com base forte (NaOH) e não pela definição de Bronsted. A predominância de compostos fenólicos e grupos superficiais carboxílicos foi relatada para outros adsorventes preparados com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (PRAHAS et al., 2008; REFFAS et al., 2010; CLARK et al., 2012), a temperaturas baixas de ativação (350 a 450 °C). De acordo com estudos realizados por FRANCA et al. (2010), a degradação térmica dos grupos ácidos deve começar em temperaturas um pouco acima de 500 °C.

### 3.6.6 – Determinação do Ponto de Carga Zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ )

As curvas experimentais para a determinação do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do adsorvente produzido estão apresentadas na Figura I 11.



**Figura I 11.** Curvas experimentais para determinação do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do adsorvente produzido em (♦) pH inicial 3, (□) pH inicial 6 e (▲) pH inicial 11.

Os resultados indicam que o valor encontrado para o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do adsorvente elaborado foi de aproximadamente 3, confirmando a predominância de grupos funcionais superficiais ácidos. Valores similares de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  (variando de 2 a 3,7) foram relatados em estudos que empregaram o  $\text{H}_3\text{PO}_4$  como agente de ativação (PRAHAS et al., 2008; REFFAS et al., 2010; CLARK et al., 2012). Nesse valor de pH (próximo de

3), as cargas positivas e negativas, presentes na superfície do adsorvente, se equiparam. Em valores de pH do sistema abaixo do  $pH_{PCZ}$ , ocorrem aumentos sucessivos do número de cargas positivas. Porém, em pHs acima do  $pH_{PCZ}$ , há uma diminuição gradativa das cargas positivas e predomínio das cargas negativas.

## 4 CONCLUSÃO

As etapas de preparo do adsorvente foram avaliadas e seus parâmetros selecionados considerando a capacidade de adsorção da Phe e o rendimento do produto final. A atmosfera ambiente utilizada na carbonização do material ativado por  $H_3PO_4$  resultou num adsorvente de maior capacidade de adsorção da Phe se comparado ao carbonizado sob a presença do fluxo de nitrogênio. A formação de grupos oxigenados em temperaturas mais brandas de carbonização sob atmosfera ambiente pode ter contribuído para esse resultado.

A temperatura de carbonização que resultou na maior capacidade de adsorção associada ao maior rendimento do produto final foi a de 400 °C. Temperatura essa em que ocorre maior incorporação de grupos oxigenados e aumento da área superficial. Em temperaturas mais elevadas, sob atmosfera ambiente, pode ocorrer a decomposição do material pela gaseificação, resultando em grandes perdas.

A faixa granulométrica selecionada foi de 0,425 a 0,15 mm de diâmetro dos grânulos. O desempenho do adsorvente aumentou conforme diminuição do tamanho da partícula. Essa melhora no desempenho da adsorção com a redução do tamanho da partícula pode ser explicada pelo aumento da área de contato e melhor acessibilidade aos poros. Porém, partículas muito finas podem resultar na suspensão do material em solução e, assim, diminuição da superfície de contato.

Estabelecidas às condições ideais de preparo do adsorvente, a caracterização física e química foi realizada nesse material.

A superfície morfológica foi observada por fotomicrografias feitas por MEV. A imagem mostrou que o adsorvente possui uma estrutura de poros bem desenvolvida, indicativa de alta área superficial e presença de mesoporos e microporos. Esses resultados puderam ser confirmados pela forma da isoterma de BET e pela determinação e quantificação da superfície específica feita pelos métodos BJH e t-método. A isoterma de BET foi do tipo I na sua parte inicial e do tipo IV na sua porção final. Sendo característica de material micro e mesoporoso, respectivamente. O adsorvente apresentou alta área superficial total, em torno de  $900 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  com predominância de microporos.

A análise termogravimétrica do material adsorvente indicou presença de grupos carboxílicos, fenólicos e carbonílicos. Os espectros de FTIR apresentaram bandas referentes às vibrações das ligações de compostos característicos de ácidos

carboxílicos e fenólicos. Além disso, foi possível observar pelos espectros a incorporação do grupamento fosfato do agente de ativação utilizado. A quantificação dos grupos funcionais pela titulação de Boehm confirmou o caráter ácido do adsorvente, assim como o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ . Os grupos ácidos foram predominantemente os fenólicos, seguidos pelos lactônicos e carboxílicos.



## CAPÍTULO II

### INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE ADSORÇÃO

#### RESUMO

Este capítulo teve como objetivo principal a investigação do efeito das variáveis envolvidas nos ensaios de adsorção sobre os valores da capacidade de remoção da Phe pelo adsorvente elaborado. Diante dos resultados apresentados, observou-se que os valores da capacidade de adsorção aumentavam conforme aumento da concentração da Phe em solução. A dosagem do adsorvente que forneceu maior capacidade de adsorção associada ao maior percentual adsorvido foi de  $10 \text{ g.L}^{-1}$ , considerando uma solução de Phe com concentração inicial de  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ . O aumento da temperatura do sistema resultou na diminuição da capacidade de adsorção do aminoácido pelo adsorvente elaborado. Este comportamento é devido a natureza exotérmica do processo de adsorção. Em pHs 4 e 6, das soluções de fenilalanina, foram encontrados os maiores valores da capacidade de adsorção do carvão ativado produzido. Esses resultados são coerentes com o esperado uma vez que o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do carvão ativado é 3 e o  $\text{pK}_2$  da Phe é 9,13, ou seja essa é a faixa de pH onde as atrações eletrostáticas entre a superfície do adsorvente e a molécula de Phe são favorecidas. Os resultados obtidos neste estudo permitem a aplicação das condições ótimas em processos de remoção da Phe pelo emprego do adsorvente elaborado.

**Palavras-chave:** adsorção, fenilalanina, concentração do soluto, dosagem do adsorvente, pH, temperatura.

# 1 INTRODUÇÃO

Segundo HAGHSERESHT *et al.* (2002) a capacidade de adsorção de um líquido sobre um sólido depende de três fatores principais; 1º) a natureza do adsorvente e seu modo de ativação; 2º) a natureza do adsorvato e 3º) as condições do processo.

A natureza, o modo de preparo e a ativação (química ou física) de um adsorvente interferem no seu desempenho de adsorção devido à formação das diferentes estruturas porosas e grupos funcionais resultantes de cada procedimento adotado (LÁSZLÓ *et al.*, 2005).

As características do adsorvato que influenciam o processo de adsorção são: o tamanho e o peso da molécula; polaridade e hidrofobicidade; grau de solubilidade; além da sua acidez ou basicidade (LÁSZLÓ *et al.*, 2005).

As variáveis do sistema que podem alterar o processo de adsorção são: a temperatura, polaridade do solvente, velocidade da agitação, relação sólido – líquido, tamanho das partículas do sólido, concentração inicial do adsorvato, pH da solução, outras espécies competitivas e impurezas na superfície do adsorvente (HAGHSERESHT *et al.*, 2002)

O estudo da influência da natureza e do modo de preparo e ativação do adsorvente elaborado encontra-se explicitado no Capítulo I deste documento.

As características da fenilalanina são reportadas em diversas referências na literatura (LEHNINGER, 1980; VIEIRA *et al.*, 1991; MOREIRA & FERREIRA, 2005; DAMODARAN *et al.*, 2010).

Desta forma, o presente trabalho de pesquisa tem como objetivo principal, verificar o efeito das variáveis de entrada: concentração e tempo de contato da Phe em solução, dosagem do adsorvente, temperatura e pH do sistema, sobre os valores da capacidade de adsorção do carvão ativado elaborado.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Biocombustíveis do Departamento de Engenharia Mecânica da UFMG (DEMEC/UFMG) com a colaboração do Laboratório de Espectrofotometria do departamento de Química da UFMG (DQ/UFMG).

### 2.1 MATÉRIA-PRIMA

O resíduo-agroindustrial, sabugo de milho, foi fornecido pela EMBRAPA Milho e Sorgo de Sete Lagoas - MG. Padrões do aminoácido L-Fenilalanina foram adquiridos da Sigma-Aldrich (São Paulo, Brasil).

### 2.2 PREPARO DO ADSORVENTE

O sabugo de milho, previamente moído, (100g) foi ativado quimicamente pela impregnação com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% (100 mL) e agitado manualmente por 3 minutos a temperatura de 25 °C. A taxa correspondente de impregnação (g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85%/g sabugo de milho) foi de 1,7:1 (CLARK, *et al.*, 2012). Após, a mistura foi lavada com água destilada para remover o excesso de ácido a fim de cessar a reação (FENG *et al.*, 2004). Em seguida, efetuou-se a carbonização das amostras em forno convencional a 400 °C na taxa de 20 °C.min<sup>-1</sup> por 1 hora sob atmosfera ambiente. Após, a adsorvente foi submetido a diversas lavagens com solução de bicarbonato de sódio 1 % até que o filtrado atingisse pH 6 (SRIHARI & DAS, 2008), seguido por lavagens com água destilada para remover resíduos de matéria orgânica e mineral (NAMANE *et al.*, 2005). O material adsorvente foi então macerado e peneirado para obtenção de partículas com diâmetro entre 0,425 a 0,15 mm.

### 2.3 ENSAIO DE ADSORÇÃO

A influência das variáveis envolvidas no processo de remoção da Phe em solução aquosa foi investigada por ensaios de adsorção. Os estudos foram feitos pela avaliação da capacidade de adsorção da Phe, conforme a variação dos parâmetros.

Portanto, para a metodologia não se tornar repetitiva, a descrição abaixo se refere ao padrão adotado durante o ensaio. As variações de cada parâmetro avaliado serão detalhadas em subitens posteriores.

Ensaio de adsorção foram feitos em sistema de batelada (TITUS *et al.*, 2003) com soluções aquosas de Phe em concentração inicial (item 2.3.1) de 500 mg.L<sup>-1</sup>. A dosagem empregada do material adsorvente nas soluções (item 2.3.2), em pH próximo ao neutro (item 2.3.3), foi de 10 g.L<sup>-1</sup> contidas em frascos Erlenmeyers de 250 mL acoplados a uma mesa com agitação constante de 100 rpm (CLARK *et al.*, 2012). Os ensaios foram conduzidos à temperatura (item 2.3.4) de 25°C. Durante intervalos de tempo predeterminados (5, 15, 30, 60, 180, 360 e 720 min), alíquotas de 2 mL foram tomadas. A averiguação das absorbâncias das alíquotas foi feita por espectrofotômetro UV-Vis (Hitachi U-2010) no comprimento de onda característico da Phe 257 nm. As concentrações das alíquotas foram calculadas através de curvas de calibração. As capacidades de adsorção do carvão, em função do tempo, foram avaliadas de acordo com a equação:

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)V}{m} \quad (1)$$

em que,  $C_i$  e  $C_t$  correspondem às concentrações iniciais e no tempo  $t$  do adsorvato na solução (mg.L<sup>-1</sup>), respectivamente;  $q_t$  é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo  $t$ ;  $V$  é o volume da solução (L) e  $m$  é a massa de adsorvente utilizada (g).

Os testes foram feitos em triplicatas.

### 2.3.1 Efeito do tempo de contato e da concentração do soluto

A avaliação do efeito da concentração da Phe durante o processo de adsorção foi realizada por ensaios de adsorção para as seguintes concentrações iniciais do aminoácido: 200, 300, 500, 750 e 1000 mg.L<sup>-1</sup>. O tempo necessário para o processo de adsorção entrar em equilíbrio foi investigado por análises de alíquotas retiradas em tempos regulares durante 12 horas de ensaio.

### **2.3.2 Efeito da dosagem do carvão ativado**

Os ensaios de adsorção foram realizados para averiguar o efeito da massa inicial do carvão ativado no processo de adsorção da fenilalanina. As massas de adsorvente analisadas foram: 0,25 g; 0,5g 1,0 g; 1,0 g e 2,0 g.

### **2.3.3 Efeito do pH inicial da solução**

O efeito da variação do pH inicial da solução de fenilalanina, na eficiência da sua adsorção foi determinado. Os ensaios de adsorção foram realizados em soluções de fenilalanina com os seguintes valores de pH: 2, 4, 6, 8 e 10.

### **2.3.4 Efeito da temperatura**

Para avaliar o efeito da temperatura no processo de adsorção, foram realizados ensaios de adsorção em três temperaturas diferentes: 25 °C, 35 °C e 45 °C.

## **2.4 Investigação das interações entre a Phe e a superfície do adsorvente elaborado por FTIR**

As análises em FTIR do adsorvente elaborado antes (CASM) e após remoção da fenilalanina em solução (CASM+Phe) foram realizadas no equipamento IRAffinity-1 (Shimadzu, Japão), na faixa de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  (Infravermelho médio), com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , 20 scans. As análises foram realizadas em atmosfera seca e à temperatura de  $20 \pm 0,5$  °C.

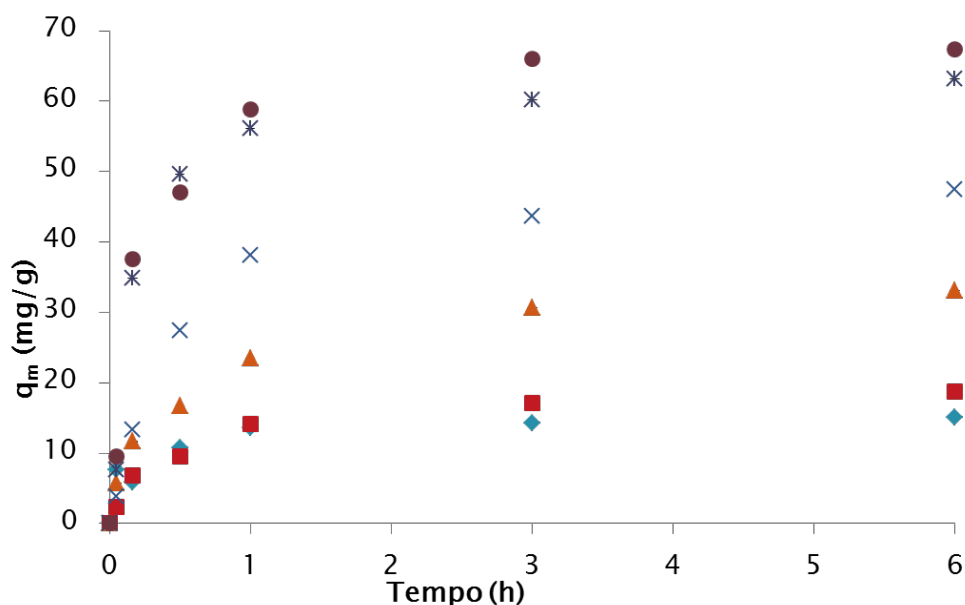
Os espectros médios obtidos por Absorbância em DRIFT foram analisados de forma qualitativa, relacionando picos e bandas com possíveis grupos funcionais do material adsorvente. As amostras analisadas foram previamente secas e misturadas a KBr na proporção de 7% da amostra e 93% de KBr.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

#### 3.1.1 Efeito do tempo de contato e da concentração do soluto

Os resultados da influência do tempo de contato e da concentração inicial da fenilalanina na capacidade de adsorção do carvão elaborado podem ser visualizados pela Figura II 1.



**Figura II 1.** Capacidade de adsorção da solução de fenilalanina em diferentes concentrações iniciais (◆) 200 mg.L<sup>-1</sup>, (■) 300 mg.L<sup>-1</sup>, (▲) 500 mg.L<sup>-1</sup>, (×) 750 mg.L<sup>-1</sup>, (\*) 1000 mg.L<sup>-1</sup> e (●) 1500 mg.L<sup>-1</sup> a temperatura de 25 °C.

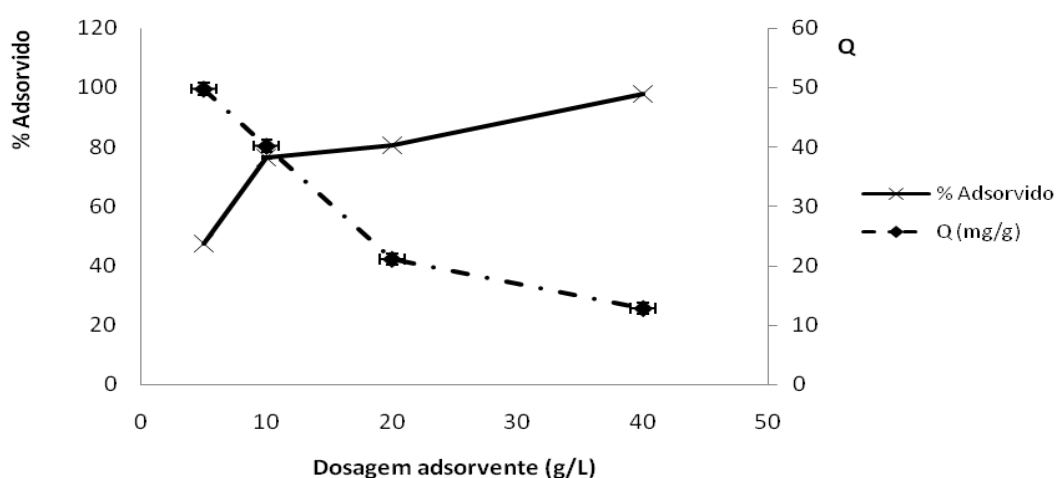
Os dados de adsorção apresentados na Figura II 1 mostram que a capacidade de adsorção é diretamente afetada pela concentração inicial de Phe. Um aumento na concentração inicial de Phe conduziu a um aumento na quantidade total adsorvida, dado o aumento correspondente na força motriz (gradiente de concentração). A quantidade total de Phe adsorvida aumentou de 14 para 65 mg.g<sup>-1</sup> conforme o aumento da concentração inicial da solução de Phe de 200 a 1500 mg L<sup>-1</sup>. Os dados de adsorção da fenilalanina pelo carvão ativado demonstraram que um tempo de contato de 6 horas assegurou o alcance das condições de equilíbrio. As curvas podem ser divididas em três partes para a adsorção do aminoácido. Nos primeiros 30 minutos ocorrem quase 60% da adsorção da Phe. Na segunda parte (30 min < t < 180 min), a inclinação é atenuada e ocorrem mais 35% da adsorção da Phe. Na terceira parte (t > 180 min) o equilíbrio começa a ser estabelecido, ocorrendo os 5% restantes da

adsorção da Phe. O rápido aumento inicial de  $q_t$  pode ser devido a maior disponibilidade de sítios adsorptivos no carvão ativado, já a adsorção mais lenta ao final do processo se deve a saturação dos sítios ativos e a redução da concentração do aminoácido na solução.

O mesmo comportamento qualitativo foi observado em experimentos conduzidos em estudos prévios (CLARK *et al.*, 2012) empregando outro resíduo agrícola (torta prensada de grãos de café defeituosos) sob as mesmas condições de ativação (CACD). No entanto, o adsorvente preparado no presente estudo (CASM) foi mais eficiente em comparação ao CACD. A adsorção mais rápida ocorre, provavelmente, em associação ao fato de que o CASM possui valores significativamente maiores de área superficial e de volume de poros em comparação ao CACD.

### 3.1.2 Efeito da dosagem do adsorvente

A influência da dosagem do adsorvente na eficiência da remoção do aminoácido em solução de concentração inicial de  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  pode ser observada na Figura II 2.



**Figura II 2.** Efeito da dosagem do adsorvente elaborado no processo de adsorção da fenilalanina: (X) % Adsorvido e (◆) Q.

Como esperado, a eficiência da remoção de Phe aumentou com o aumento da dosagem de adsorvente. Após 12 horas de ensaio, a porcentagem da remoção do aminoácido variou de 47 para 98 com o aumento da concentração do adsorvente de 5 para  $40 \text{ g.L}^{-1}$ . Isso pode ser atribuído ao aumento da massa do adsorvente que resultará no conseqüente aumento do número de sítios ativos disponíveis para o

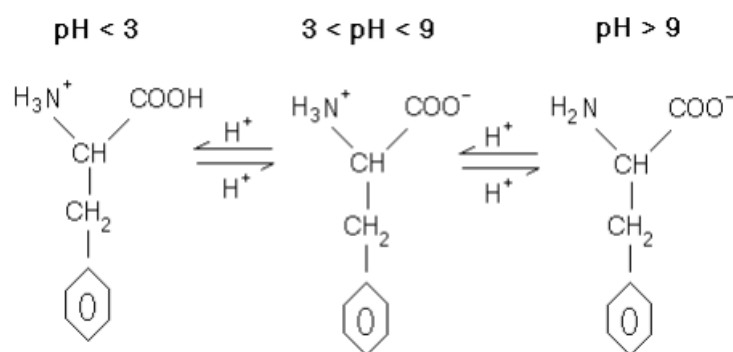
processo de adsorção da Phe. Contudo, a quantidade de fenilalanina adsorvida por unidade de massa do adsorvente diminuiu com o aumento da dosagem do adsorvente, tendo em vista a redução da razão adsorvato/adsorvente.

Com base nos resultados apresentados na Figura II 2, os ensaios de adsorção posteriores foram conduzidos com dosagens do adsorvente de  $10 \text{ g.L}^{-1}$ . A escolha dessa dosagem ( $10 \text{ g.L}^{-1}$ ) foi feita devido ao fato de que dosagens mais elevadas provocam uma diminuição significativa da capacidade de adsorção ( $q$  foi reduzida a metade quando a dosagem do adsorvente foi duplicada), enquanto que dosagens mais baixas não apresentam desempenho satisfatório em termos de percentagem de remoção do soluto (<50% de Phe adsorvida).

### 3.1.3 Influência do pH inicial da solução

Geralmente, o processo de adsorção ocorre pelas interações  $\pi$ - $\pi$  dos anéis aromáticos das moléculas de Phe com a superfície do adsorvente, que contribuem para a formação de uma dupla camada, mesmo com menor força iônica (SILVÉRIO *et al.*, 2008). Porém, dependendo das condições externas, como o pH, essa remoção pode ser favorecida por interações eletrostáticas.

Para que interações eletrostáticas favoreçam a remoção do aminoácido pelo adsorvente, além do valor do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do carvão ativado é necessário também o conhecimento das características da molécula de fenilalanina. Os aminoácidos apresentam várias funções químicas que podem se ionizar e conferir carga elétrica à molécula como à presença de grupamentos carboxila e amina. Em soluções aquosas eles podem se dissociar em espécies iônicas dependendo do pH (conforme ilustrado na Figura II.3) e da natureza do aminoácido, que no caso da fenilalanina possui características de molécula apolar, com constantes de dissociação de  $\text{pK}_1$  2,11,  $\text{pK}_2$  9,13 e ponto isoelétrico 5,48 (MOREIRA & FERREIRA, 2005).

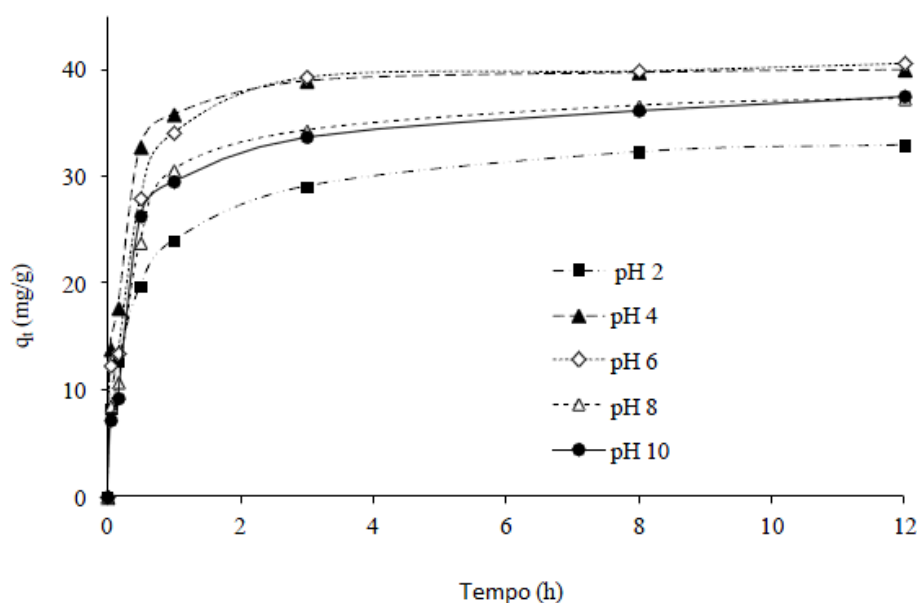


**Figura II 3.** Dissociação das espécies iônicas da molécula de Fenilalanina em diferentes pHs.



Assim, em pHs na faixa de 2,11 a 9,13, a molécula de fenilalanina estará carregada com cargas positivas e negativas. Porém quanto mais baixo o pH for do seu ponto isoelétrico, maior a predominância de cargas positivas e quanto maior for o pH em relação ao ponto isoelétrico, mais carregada negativamente estará a fenilalanina. Assim, valores de pH acima do  $pH_{PCZ}$  ( $pH=3$ , conforme demonstrado no Capítulo I) do adsorvente e abaixo do  $pK_2$  ( $pH=9,13$ ) da fenilalanina, favorecem a remoção do aminoácido.

Neste estudo, o efeito provocado pelo pH da solução inicial foi investigado para os valores de pH 2, 4, 6, 8 e 10, e os resultados estão apresentados na Figura II 4.



**Figura II 4.** Efeito do pH inicial na capacidade de adsorção da fenilalanina pelo adsorvente produzido.

Como pode ser observado, em soluções de fenilalanina com pH 4 e 6, foram encontrados os maiores valores da capacidade de adsorção do carvão produzido ( $\sim 38 \text{ mg.g}^{-1}$ ). Essa melhoria no processo de adsorção da fenilalanina nessa faixa de pH é coerente com o esperado, considerando os valores das constantes de dissociação da Phe e o  $pH_{PCZ}$  do adsorvente elaborado. Quando a superfície do adsorvente está carregada negativamente, a Phe é adsorvida em sua forma neutra, com o anel benzênico orientado paralelamente a superfície do adsorvente e com ambos os grupos amino e carboxílico interagindo com os grupos superficiais do adsorvente por ligações de hidrogênio (LI *et al.*, 2001; PIAO *et al.*, 2008). Long *et al.* (2009), também ao estudar o efeito do pH no processo de adsorção da fenilalanina, observaram que a maior capacidade de adsorção foi encontrada em pH 5 sendo esse mesmo valor obtido para

o  $pH_{PCZ}$  do adsorvente utilizado. Moreira e Ferreira (2005), ao realizarem estudos de equilíbrio da adsorção de fenilalanina por resinas de permuta iônica, observaram isoterma favorável para pH 5,5 e desfavorável para pH 2.

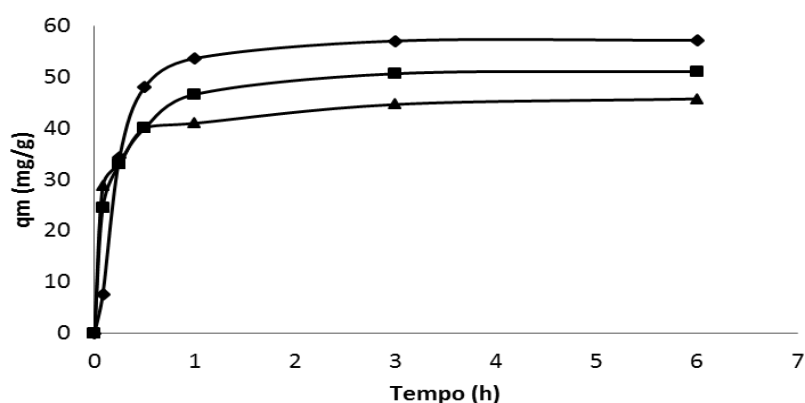
No presente estudo, os pHs que promoveram piores resultados no processo de adsorção da fenilalanina foram o pH 2 ( $\sim 30 \text{ mg.g}^{-1}$ ) seguido dos pHs 8 e 10 ( $\sim 35 \text{ mg.g}^{-1}$ ). A menor capacidade de adsorção em pHs abaixo do  $pH_{PCZ}$  do carvão ativado e acima de pHs próximos de 7 pode ser explicada considerando dois fatores: o efeito do pH sobre a superfície do adsorvente e a modificação na carga do aminoácido. Em pH 2 a carga superficial do carvão ativado seria positiva e a da fenilalanina também, dificultando a atração do aminoácido pelo adsorvente, devido a repulsão eletrostática. Normalmente, a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato é a principal força de interação que controla a adsorção, porém, a hidrofobicidade exerce um fator preponderante nessa interação. Em soluções aquosas, compostos hidrofóbicos têm baixa solubilidade e, por isso, tendem a migrar para a superfície do adsorvente (FURUYA *et al.*, 1996). As interações hidrofóbicas entre a Phe e a superfície do adsorvente são desfavorecidas nesse valor de pH ( $\sim 2$ ), uma vez que a Phe se torna mais polarizada, e, assim, de maior afinidade com a água (CLARK *et al.*, 2012). Em pHs 8 e 10, o potencial eletrocinético do carvão preparado sofre uma variação, apresentando mais cargas negativas em sua superfície, o mesmo ocorre na molécula de fenilalanina. A carga negativa da molécula de fenilalanina é duplicada em pHs acima de 7 (SILVÉRIO, 2004), o que estaria diretamente relacionado à menor remoção deste aminoácido pela superfície do adsorvente. A influência do pH no processo de adsorção da fenilalanina tem sido reportada por alguns trabalhos, sendo explicada por meio da variação do potencial eletrocinético do adsorvente (BITTING *et al.*, 1987; SASTRY *et al.*, 1995; SILVERIO, 2004; MOREIRA & FERREIRA, 2005; LEE *et al.*, 2006).

Nota-se, entretanto, que os resultados das capacidades de adsorção são muito próximos, quando o equilíbrio é alcançado. O fato desse efeito não ser tão significativo no equilíbrio, pode ser atribuído às mudanças ocorridas nos mecanismos dominantes de adsorção dependentes do pH, como, por exemplo, interações entre os grupos ionizados da molécula de Phe e os grupos funcionais da superfície do adsorvente, e, também, nos mecanismos completamente independentes desse parâmetro, como as interações hidrofóbicas. Além disso, após o equilíbrio, o pH da solução tende a convergir a um valor próximo ao do  $pH_{PCZ}$  do adsorvente. Essa variação do pH inicial da solução pode ser explicada pela presença de íons  $H^+$  liberados pelos grupos carboxílicos da molécula de Phe, que irão neutralizar algumas cargas negativas da

superfície do adsorvente e, assim, reestabelecer, parcialmente, o equilíbrio das cargas em valores próximos ao do  $pH_{PCZ}$ . Entretanto, isso não ocorreu para o valor do pH inicial da solução de 2, corroborando a hipótese de predominância do mecanismo de interações hidrofóbicas de adsorção entre os anéis aromáticos da Phe com as estruturas grafênicas aromáticas da superfície do adsorvente. Foi demonstrado por Rajesh *et al.* (2009) que os anéis aromáticos dos aminoácidos tendem a se orientar em paralelo em relação aos planos das folhas de grafeno da superfície do adsorvente, favorecendo as interações do tipo  $\pi$ - $\pi$ , porque este tipo de configuração é mais energeticamente estável do que outras.

### 3.1.4 Efeito da temperatura

A influência da temperatura na capacidade de adsorção do adsorvente elaborado foi investigada ao decorrer do processo e os resultados obtidos são apresentados na Figura II 5.



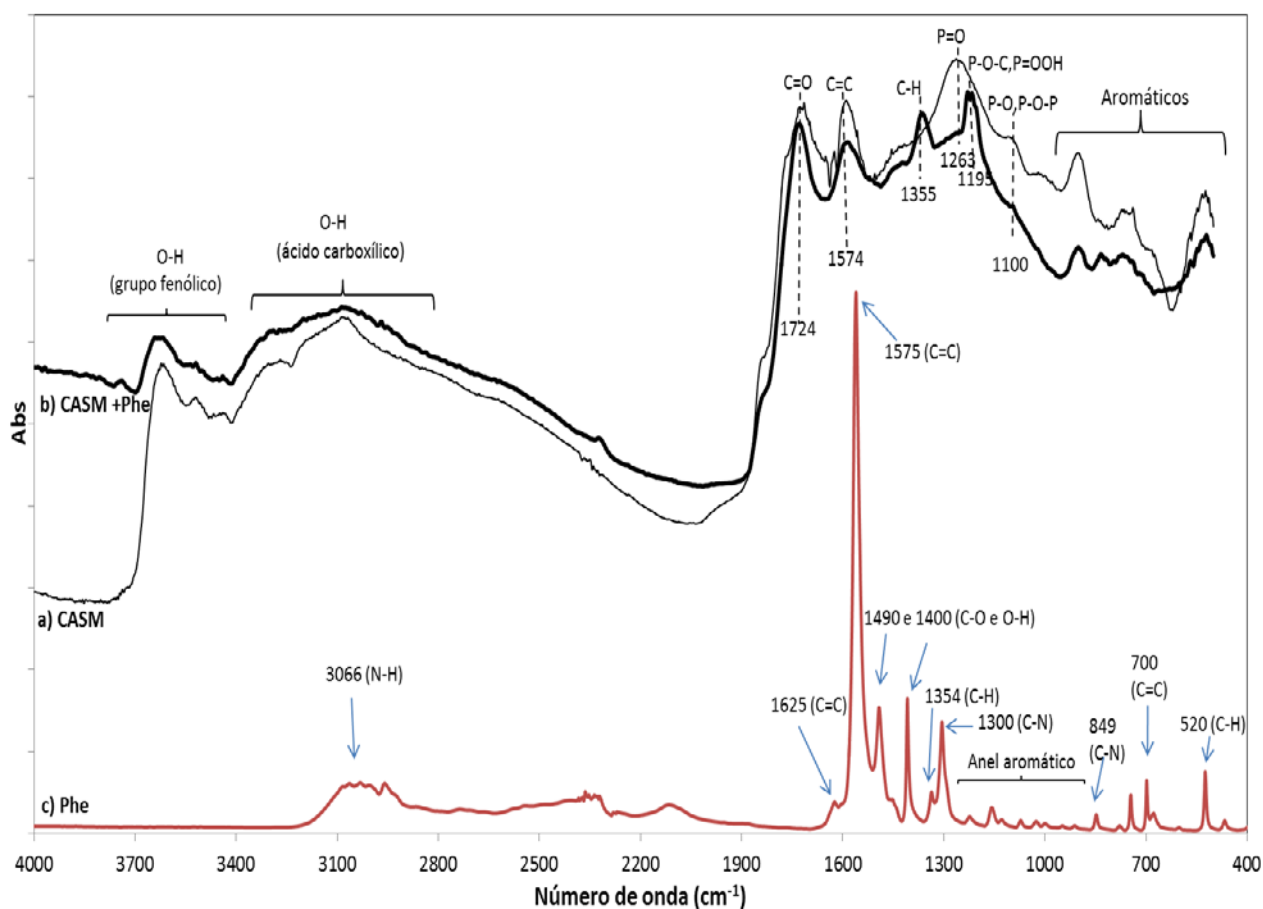
**Figura II 5.** Capacidade de adsorção da solução de fenilalanina com concentração de  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  em diferentes temperaturas do processo: (♦) 25 °C; (■) 35 °C e (▲) 45 °C.

Os valores da capacidade de adsorção no equilíbrio foram aproximadamente 57, 51 e  $45 \text{ mg.g}^{-1}$ , para as temperaturas de 25, 35 e 45 °C, respectivamente. Como pode ser observado, a capacidade de adsorção da Phe pelo adsorvente elaborado diminuiu com o incremento da temperatura. Este comportamento pode ser explicado pela natureza exotérmica do processo de adsorção, uma vez que o aumento da temperatura do meio favorece o deslocamento do equilíbrio para a fase líquida do sistema. O aumento da temperatura provoca o aumento no grau de agitação das moléculas de água e, assim, aumentando a energia disponível para a ligação soluto-solvente. Esse aumento no grau de solubilidade, ocasionado pelo aumento da temperatura do sistema, compromete as interações hidrofóbicas entre a Phe e a superfície do adsorvente.

A influência da temperatura no processo de adsorção é muito estudada e alguns trabalhos que investigaram esse fator no processo de remoção da fenilalanina também perceberam o decréscimo da capacidade de adsorção conforme aumento da temperatura (DIÉZ *et al.*, 1998; WRIGHT *et al.* 2003; TITUS *et al.*, 2003; SILVÉRIO, 2004; LEE, *et al.*, 2006, CLARK, *et al.*, 2012).

### 3.3 Investigação das interações entre a Phe e a superfície do adsorvente elaborado por FTIR

Alguns trabalhos atribuem a hidrofobicidade e interações organofílicas os mecanismos de adsorção de compostos aromáticos (JACOBO-AZUARA *et al.*, 2007; OCAMPO-PEREZ *et al.*, 2011). Com o intuito de investigar as possíveis interações que possam estar ocorrendo entre a Phe e a superfície do adsorvente, análises no infravermelho foram feitas com amostras do adsorvente elaborado antes e após o processo de adsorção da Phe e da L-Phe pura como demonstrado na Figura IV 5 e na Tabela IV 5.



**Figura II 6.** Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier do carvão ativado com ácido fosfórico: a) antes (CA), b) após o processo de adsorção da Phe (CA+ Phe) e da c) L-Phe pura.

**Tabela II 1.** Número de onda das bandas identificadas por Espectroscopia no infravermelho do carvão ativado antes (CA), após adsorção da Phe (CA+Phe) e da Phe pura com suas respectivas atribuições.

Grupos Funcionais (Atribuições)	Número de onda das bandas (cm <sup>-1</sup> )			Referências
	CASM	CASM+Phe	Phe	
Estiramento O-H de fenóis	3800-3400	3800-3400	-	Barbosa (2008)
Estiramento N-H do grupamento amino	-	-	3060	Fei-peng et al. (2012)
Estiramento O-H de ácidos carboxílicos	3400-2500	3400-2500	-	Barbosa (2008)
Estiramento C=O de ácidos carboxílicos, cetonas, lactonas ou aldeídos	1724	1724	-	Puizy, et al. (2002)
Estiramento C=C de anéis aromáticos	1574	1574 (diminui)	1574	Barbosa (2008)
Estiramento C-O e deformação angular O-H de ácidos carboxílicos	-	-	1410 e 1490	Fei-peng et al. (2012)
Deformação angular C-H fora do plano de compostos aromáticos	-	1355	1354	Rajkumar e Ramakrishnan (2002)
Estiramento C-N de aminas aromáticas	-	-	1305	Fei-peng et al. (2012)
Estiramento P=O de compostos contendo fósforo	1263	-	-	Guo & Rockstraw (2007)
Estiramento P=OOH, P-O-C de fosfato participando de ligações de hidrogênio ou com o carbono	-	1195	-	Puizy, et al. (2002)
Estiramento P-O <sup>-</sup> e P-OP de ésteres de fosfato	1100	-	-	Bourbigot et al. (1995)
Deformação angular C-H fora do plano de compostos aromáticos	< 900	< 900 (diminui)	< 900	Barbosa (2008)
Deformação C-N angular no plano (grupamento amino)	-	-	849	Fei-peng et al. (2012)

As principais diferenças entre os espectros investigados do presente trabalho foram observadas pela menor intensidade da banda em 1574 cm<sup>-1</sup> e abaixo de 900 cm<sup>-1</sup>, surgimento das bandas em 1355 cm<sup>-1</sup> e 1195 cm<sup>-1</sup> e a ausência da banda em 1263 cm<sup>-1</sup>, no espectro do carvão ativado após adsorção da Phe.

As bandas decorrentes das vibrações do estiramento C=C aparecem na faixa de 1650-1500  $\text{cm}^{-1}$  e referem-se à presença de compostos aromáticos quando bandas são observadas abaixo de 900  $\text{cm}^{-1}$  (BARBOSA, 2008). Os dois espectros apresentaram essa característica, porém nota-se que a intensidade tanto da banda em 1574  $\text{cm}^{-1}$  quanto na região abaixo de 1000  $\text{cm}^{-1}$  diminuiu após o adsorvente ser submetido ao processo de adsorção da Phe. Fei-Peng *et al.* (2012), ao analisarem o espectro da Phe por FTIR, observaram bandas em 1074, 700, 1560 e 1625  $\text{cm}^{-1}$ , associadas às vibrações do estiramento C=C do grupamento aromático da molécula. Piao *et al.* (2008), ao investigarem a seletividade de adsorção da Phe em nanotubos oxidados e purificados, observaram, pelas análises em FTIR, que as vibrações do anel benzênico em 1074, 700, 1560 e 1625  $\text{cm}^{-1}$ , não eram visíveis no espectro do nanotubo após adsorção da Phe. Os autores associaram esse desaparecimento das bandas às interações  $\pi$ - $\pi$  entre o anel benzênico da Phe e a superfície do adsorvente. Ou seja, a Phe pode estar sendo adsorvida predominantemente por interações hidrofóbicas, em que seu anel aromático interage com a estrutura aromática grafênica da superfície do adsorvente, como relatado por PIAO *et al.*, (2008).

O surgimento das bandas na região de impressão digital do espectro entre 1300 a 1000  $\text{cm}^{-1}$  foi observado, com máximos em 1100, 1195 e 1263  $\text{cm}^{-1}$ , que são encontradas, geralmente, em espectros de carvões oxidados, sendo as atribuições referentes ao estiramento C-O de ácidos, álcoois, fenóis, éteres e ésteres (REFFAS *et al.*, 2010). No entanto, é também uma característica de fósforo e compostos de fósforo carbonados presentes em carvões ativados por ácido fosfórico (PUZIY *et al.*, 2002). Atribuições nessa região são difíceis porque bandas de absorção podem estar sobrepostas. A banda localizada em 1263  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do CASM é provavelmente causada pela incorporação do grupamento fosfato do ácido ativante, uma vez que revela as vibrações do estiramento P=O (GUO & ROCKSTRAW, 2007). A ausência dessa banda, no espectro do carvão ativado após adsorção da Phe, sugere que este grupo funcional esteja participando de ligações com a Phe. A banda que aparece em 1195  $\text{cm}^{-1}$  também pode ser atribuída às vibrações do estiramento P=O quando participam de ligações de hidrogênio como P=OOH e de ligações com carbono aromático como P-O-C (PUZIY *et al.*, 2002). Ou seja, o grupamento fosfato pode estar se ligando com o grupamento amino da molécula de Phe por ligações de hidrogênio, e/ou o grupo fosfato pode estar interagindo com o carbono do anel benzênico do aminoácido. O ombro que aparece em 1100  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuído à ligação ionizada P-O<sup>-</sup>, em ésteres de fosfato, e à vibração do estiramento simétrico

P–O–P, incorporados à superfície do adsorvente pela ativação com o ácido fosfórico (BOURBIGOT *et al.*, 1995).

A banda em  $1355\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento C–H referente a molécula de Phe adsorvida, pois em estudos realizados por Rajkumar e Ramakrishnan (2002) esses autores, ao observarem uma banda em  $1354\text{ cm}^{-1}$  de baixa intensidade no espectro de infravermelho associada à investigações em Ramam, concluíram que a vibração do estiramento C–H em  $1354\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao resíduo da L–Phe.

As bandas observadas em espectros da Phe pura próximas a  $1410$  e  $1490\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações decorrentes do grupo carboxílico e as bandas referentes ao grupamento amino ( $-\text{NH}_3^+$ ) são reportadas em  $3066$ ,  $1300$  e  $849\text{ cm}^{-1}$  (FEI-PENG *et al.*, 2012). As bandas em  $849$  e  $3066\text{ cm}^{-1}$ , associadas ao grupamento amino, não foram identificadas nos estudos realizados por Piao *et al.* (2008), após a adsorção da Phe, sendo esse resultado atribuído à participação desse grupamento na formação de ligações de hidrogênio com os grupos funcionais da superfície do nanotubo (principalmente os oxigenados). No presente estudo, essas bandas também não foram identificadas no espectro após adsorção da Phe ( $1410$ ,  $1490$ ,  $849$  e  $3066\text{ cm}^{-1}$ ), o que confirma a hipótese de que o grupamento amino e carboxílico da Phe estejam interagindo com a superfície do adsorvente.

## 4 CONCLUSÃO

Através dos ensaios de adsorção foi possível verificar a influência dos parâmetros: concentração do aminoácido, dosagem do adsorvente, temperatura e pH do sistema; sobre os valores de capacidade de adsorção da Phe pelo adsorvente elaborado.

Os valores da capacidade de adsorção aumentaram de acordo com o aumento da concentração da Phe em solução.

A dosagem do adsorvente que forneceu maior capacidade de adsorção associada ao maior percentual adsorvido foi de  $10 \text{ g.L}^{-1}$  em solução de Phe com concentração inicial de  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ .

O aumento da temperatura do sistema resultou na diminuição da capacidade de adsorção do aminoácido pelo adsorvente elaborado, evidenciando um processo exotérmico.

A faixa de pH que favoreceu as interações eletrostáticas entre a superfície do adsorvente e a molécula de Phe foi de 3 a 9,13, devido ao comportamento iônico do adsorvente e do adsorvato em diferentes pHs. Os pHs que resultaram nos maiores valores da capacidade de adsorção da Phe pelo adsorvente elaborado foram o 4 e o 6, que corroboram com a faixa prevista de interação eletrostática.

Os resultados obtidos neste estudo permitem a aplicação das condições ótimas em processos de remoção da Phe pelo emprego do adsorvente elaborado.



## CAPÍTULO III

### CINÉTICA DE ADSORÇÃO

#### RESUMO

Este capítulo teve como objetivo principal examinar o mecanismo que controla o processo de adsorção da Phe, Tyr e Trp em solução. Assim as equações dos modelos irreversível de primeira ordem, reversível de primeira ordem, pseudo-segunda-ordem, Elovich e de difusão intrapartícula foram utilizadas neste estudo. Ensaio de adsorção em batelada foram realizados para as soluções puras em diferentes concentrações dos aminoácidos e temperaturas. Diante dos resultados apresentados, observou-se que o tempo de contato de 6 horas assegurou as condições de equilíbrio e que os aumentos da temperatura e da concentração dos aminoácidos interferiram na capacidade de adsorção do carvão ativado elaborado. De modo geral, os modelos cinéticos, na forma não linear, de segunda ordem forneceram os melhores ajustes aos dados experimentais, indicando a presença de interações químicas entre a superfície do adsorvente e o adsorvato. Pelo ajuste do modelo de difusão intrapartícula foi possível inferir que os aminoácidos Phe e Tyr tiveram a difusão intrapartícula como mecanismo dominante na velocidade de adsorção, porém o aumento da temperatura conduziu ao aumento do efeito da difusão na camada limite. No caso do Trp, o comportamento foi análogo, ou seja, o aumento da temperatura conduziu ao aumento do efeito da difusão intrapartícula. Essa diferença no comportamento adsorptivo do Trp comparado a Phe e a Tyr se deve ao seu maior grau de hidrofobicidade.

**Palavras-chave:** adsorção, fenilalanina, tirosina, triptofano, cinética.

# 1 INTRODUÇÃO

O termo cinética trata das mudanças nas propriedades químicas ou físicas do processo com o tempo. A análise da cinética de adsorção é utilizada para projetar modelos eficazes e rápidos de adsorção (KUMAR *et al.*, 2005). Assim, os modelos cinéticos são empregados para descrever o comportamento do adsorvente e do mecanismo que controla o processo de adsorção.

O fenômeno da cinética de adsorção envolve tipicamente a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa ao interior do sólido adsorvente. Este mecanismo ocorre em três etapas principais: (i) difusão do adsorvato à superfície externa do adsorvente, ou seja, as moléculas do adsorvato serão transportadas da fase líquida para a camada limite que circunda o adsorvente, (ii) difusão intrapartícula, etapa em que ocorre a transferência do adsorvato da superfície aos sítios ativos no interior das partículas, e (iii) interação química ou adsorção propriamente dita sobre os sítios ativos, via diferentes mecanismos como quelação, troca-iônica ou complexação (JEON *et al.*, 2003).

Vários modelos difusivos têm sido propostos objetivando determinar qual destas etapas controla o mecanismo de adsorção. O processo de adsorção, físico ou químico, é muito rápido, e por isso o conhecimento da etapa limitante é importante, uma vez que ela definirá a dinâmica do processo (LAGERGREN *et al.*, 1898; HO & MCKAY, 1998; HO & MCKAY, 1999; HO & MCKAY, 2000; WEBER & MORRIS, 1962). Contudo, os modelos empregados com maior frequência para estabelecer a ordem do processo são os de pseudo primeira-ordem (LAGERGREN, 1898), de pseudo segunda-ordem (HO *et al.*, 1996) e de difusão intrapartícula (WEBER & MORRIS, 1963).

Nos processos de hidrólise proteica, destinado à fabricação de suplementos alimentares para fenilcetonúricos, ocorre a liberação de peptídeos e aminoácidos livres. Doulia *et al.* (2001) demonstraram que os aminoácidos aromáticos triptofano (Trp), fenilalanina (Phe) e tirosina (Tyr) são preferencialmente adsorvidos quando em solução com outros aminoácidos, devido à maior hidrofobicidade desses compostos. Assim, a investigação do processo de adsorção dos aminoácidos aromáticos em solução pode proporcionar um cenário razoável do que aconteceria durante a remoção da Phe em hidrolisados proteicos.

Com o objetivo de examinar o mecanismo que controla o processo de adsorção da Phe, Tyr e Trp em solução, as equações dos modelos irreversível de primeira ordem,

reversível de primeira ordem, pseudo-segunda-ordem, Elovich e Difusão intrapartícula foram utilizadas neste estudo.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Biocombustíveis do Departamento de Engenharia Mecânica da UFMG (DEMEC/UFMG) com a colaboração do Laboratório de Espectrofotometria do departamento de Química da UFMG (DQ/UFMG).

### 2.1 Materiais

O material precursor utilizado para elaboração do adsorvente foi o sabugo de milho, fornecido pela EMBRAPA Milho e Sorgo de Sete Lagoas – MG. Padrões dos aminoácidos L-Fenilalanina, L-Tirosina foram e L-Triptofano foram adquiridos da Sigma-Aldrich (São Paulo, Brasil).

### 2.2 Preparo do adsorvente

O sabugo de milho, previamente moído, (100g) foi ativado quimicamente pela impregnação com ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) 85% (100 mL) e agitado manualmente por 3 minutos a temperatura de 25 °C. A taxa correspondente de impregnação (g  $H_3PO_4$  85%/g sabugo de milho) foi de 1,7:1 (CLARK *et al.*, 2012).

Após, a mistura foi lavada com água destilada para remover o excesso de ácido a fim de cessar a reação (FENG *et al.*, 2004). Em seguida, efetuou-se a carbonização das amostras, armazenadas em cadinhos de porcelana, em forno mufla a 400 °C na taxa de 20 °C.min<sup>-1</sup> por 1 hora sob atmosfera ambiente.

Depois de resfriado em temperatura ambiente, o material carbonizado foi submetido a diversas lavagens com solução de bicarbonato de sódio 1 % até que o filtrado atingisse pH 6 (SRIHARI & DAS, 2008), seguido por lavagens com água destilada para remover resíduos de matéria orgânica e mineral (NAMANE *et al.*, 2005). Após a secagem a 105°C em estufa com circulação de ar por 24 horas, o material adsorvente foi então macerado e peneirado para obtenção de partículas com diâmetro entre 0,425 a 0,15 mm.

### 2.3 Ensaio de adsorção

Ensaio de adsorção foram feitos em sistema de batelada (TITUS *et al.*, 2003) com soluções aquosas monocomponente de Phe, Tyr e Trp.

A dosagem empregada do material adsorvente nas soluções (em pH próximo ao neutro) foi de  $10\text{g.L}^{-1}$  contidas em frascos Erlenmeyers de 250 mL acoplados a uma mesa com agitação constante de 100 rpm (CLARK *et al*, 2012).

Os ensaios foram conduzidos à temperatura de 25, 35 e  $45^{\circ}\text{C}$  para as soluções puras. Durante intervalos de tempo predeterminados (5, 15, 30, 60, 180 e 360 min) alíquotas de 2 mL foram tomadas das soluções puras e binárias.

Os valores de concentração inicial dos aminoácidos variaram em 200, 300, 500, 750 e  $1000\text{mg.L}^{-1}$  para a Phe e para o Trp e, em 20, 30, 50, 75 e  $100\text{mg.L}^{-1}$  para a Tyr. Os menores valores da concentração inicial da Tyr se devem ao seu baixo grau de solubilização, cerca de 10 vezes menor comparado ao da Phe.

A averiguação das absorbâncias das alíquotas foi feita por espectrofotômetro UV-Vis (Hitachi U-2010) no comprimento de onda característico da fenilalanina, da tirosina e do triptofano (257, 273 e 270 nm, respectivamente). Através das curvas de calibração das soluções em estudo, as concentrações das alíquotas foram calculadas. As capacidades de adsorção do carvão, em função do tempo, foram avaliadas de acordo com a equação:

$$q_t = \frac{(C_i - C_t) \cdot V}{m} \quad (1)$$

em que,  $C_i$  e  $C_t$  correspondem às concentrações iniciais e no tempo  $t$  do adsorvato na solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ ), respectivamente;  $q_t$  é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo  $t$ ;  $V$  é o volume da solução (L) e  $m$  é a massa de adsorvente utilizada (g).

Os testes foram feitos em triplicatas.

## 2.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O estudo do mecanismo de adsorção do sistema foi feito pelo ajuste de modelos cinéticos em diferentes concentrações iniciais das soluções puras de Phe, Tyr e Trp a 25, 35 e  $45^{\circ}\text{C}$ .

Os modelos aplicados foram os de primeira ordem (Reversível e Irreversível) e os de segunda ordem (Pseudo segunda ordem e Elovich). Os ajustes dos modelos cinéticos foram feitos por regressão não linear usando o software Statistica 8.0 (Statsoft®) a um intervalo de 95% de confiança. Para obter os valores dos saques

iniciais referentes aos parâmetros dos modelos não lineares, as equações linearizadas também foram empregadas.

A fim de investigar a taxa de limitação no processo de adsorção, os modelos lineares de Difusão intrapartícula e o de Difusão em poros e superfície também foram empregados. As equações na forma linear e não linear dos modelos cinéticos são apresentadas na Tabela III 1.

A avaliação dos ajustes dos modelos aos dados experimentais foi realizada com base no coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e também pelo NRMS (Normalized Root Mean Square), conforme equação:

$$NRMS(\%) = 100 \sqrt{\sum \left[ \frac{(q_{t_{exp}} - q_{t_{calc}})}{q_{t_{exp}}} \right]^2 / N} \quad (2)$$

Sendo o  $q_t$ , calculado e experimental, a capacidade de adsorção em função do tempo, e o  $N$  o número de pontos experimentais.

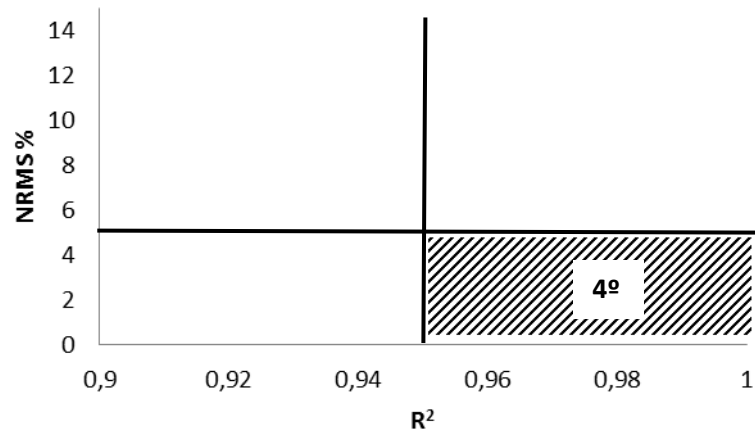
Para facilitar a avaliação do modelo cinético e da equação (linear ou não linear) que forneceram o melhor ajuste aos dados experimentais, o gráfico  $R^2$  versus NRMS % foi plotado. Os valores acima de 0,95 ( $R^2$ ) e abaixo de 5 (NRMS%) são indicativos de bons ajustes. Por isso, conforme demonstrado na Figura III 1, esses devem estar contidos, preferencialmente, no 4º quadrante do gráfico.

**Tabela III 1.** Equações dos modelos cinéticos avaliados na modelagem dos dados experimentais de adsorção.

<b>Modelos cinéticos</b>	<b>Equação não linear</b>	<b>Equação linearizada</b>	<b>Referência</b>
<i>Irreversível de primeira Ordem Lagergren</i>	$q_t = - \exp(-K_1.t).q_e + q_e$	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	Lagergren, 1898
<i>Reversível de primeira Ordem</i>	$C = -\exp(K.t). (C_0 - C_e) + C_e$	$-\ln\left(\frac{C_t - C_e}{C_0 - C_e}\right) = Kt$	Kumar, 2005
<i>Pseudo 2ª ordem*</i>	$q_t = \frac{k_2 q_e^2}{1 + k_2 q_e t}$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	Ho & McKay, 2000
<i>Elovich</i>	$\frac{dq_t}{dt} = \alpha.e^{(-\beta q_t)}$	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$	Chien & Clayton, 1980
<i>Difusão Intrapartícula</i>	$q_t = k_i \sqrt{t}$	$q_t = k_i \sqrt{t}$	Webwer & Morris, 1963

\*h=  $k_2 q_e^2$

## Modelo Cinético



**Figura III 1.** Modelo do gráfico de  $R^2$  versus NRMS % utilizado para avaliação dos ajustes das equações cinéticas lineares e não lineares aos dados experimentais.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o objetivo de examinar o mecanismo que controla o processo de adsorção de cada aminoácido (Phe, Tyr e Trp), tais como transferência de massa na solução e reação química, vários modelos cinéticos foram testados para interpretar os dados experimentais, conforme apresentado nos itens a seguir.

#### 3.1 Cinética de adsorção monocomponente da Phe

Os resultados dos parâmetros cinéticos estão apresentados nas Tabelas III 2, III 3 e III 4 e a avaliação dos ajustes dos modelos (Linear e Não linear) pode ser visualizada na nas Figuras III 2, III 3 e III 4.

**Tabela III 2.** Parâmetros de diversos modelos cinéticos não lineares, calculados para descrever o processo de adsorção da Phe pelo adsorvente elaborado a temperatura de 25 °C

25°C					
Modelos cinéticos	Concentração inicial de Fenil (mg/L)				
	200	300	500	750	1000
Qe experimental	14,425	20,010	32,921	46,646	57,215
<b>1a Ordem Irreversível</b>					
$k_1$ (h <sup>-1</sup> )	2,358	1,264	1,371	1,502	3,289
qe calculado (mg.g <sup>-1</sup> )	14,377	20,056	32,778	46,925	57,170
R <sup>2</sup>	0,989	0,993	0,986	0,996	0,986
NRMS (%)	9,496	5,957	6,205	2,398	2,831
<b>1a Ordem Reversível</b>					
k	2,387	1,260	1,302	1,642	3,576
R <sup>2</sup>	0,988	0,996	0,993	0,998	0,988
NRMS (%)	4,075	6,7315	7,767	4,554	5,960
<b>Pseudo 2a Ordem</b>					
$k_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	0,198	0,063	0,044	0,032	0,069
h (mg.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	49,629	33,923	62,191	92,608	271,819
qe calculado (mg.g <sup>-1</sup> )	15,827	23,118	37,277	53,797	62,748
R <sup>2</sup>	0,983	0,993	0,992	0,985	0,962
NRMS (%)	2,336	4,741	3,390	6,230	6,251
<b>Elovich</b>					
$\beta$ (g.mg <sup>-1</sup> )	0,370	0,229	0,143	0,094	0,094
$\alpha$ (mg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	164,347	115,551	185,092	221,450	722,170
R <sup>2</sup>	0,949	0,979	0,983	0,960	0,934
NRMS (%)	5,931	7,345	2,943	13,672	9,388
<b>Difusão Intrapartícula</b>					
ki (mg/gh <sup>0,5</sup> )	0,983	2,477	5,929	7,069	6,841
C	0,314	1,023	0,701	2,527	2,399
R <sup>2</sup>	0,83	0,77	0,76	0,76	0,77

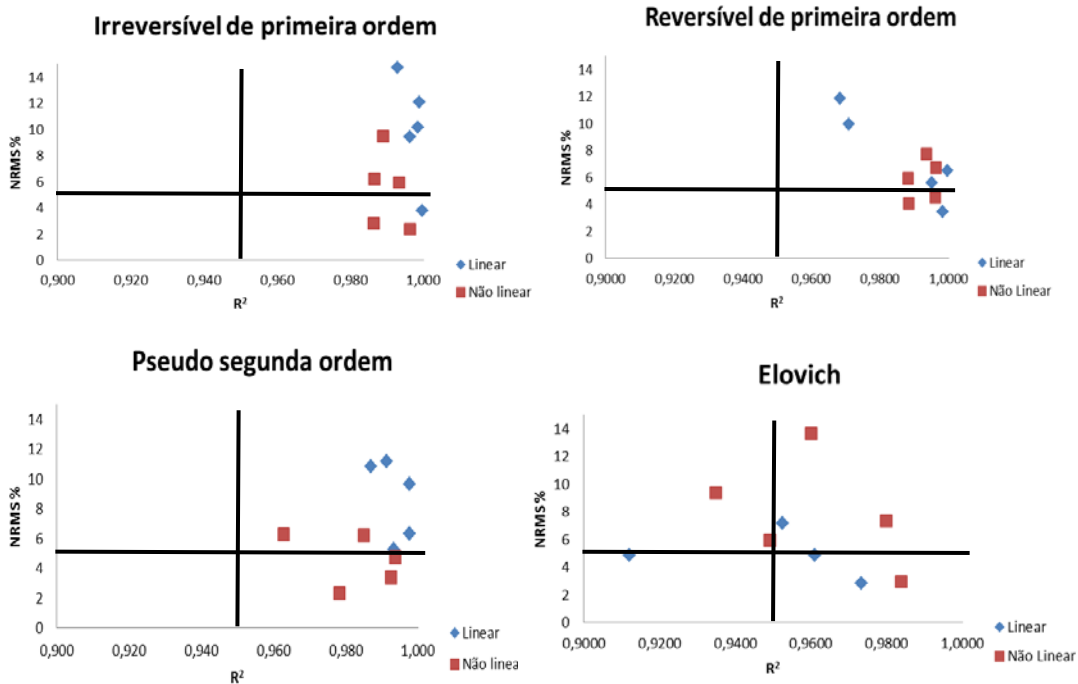


**Tabela III 3.** Parâmetros de diversos modelos cinéticos não lineares, calculados para descrever o processo de adsorção da Phe pelo adsorvente elaborado a temperatura de 35 °C

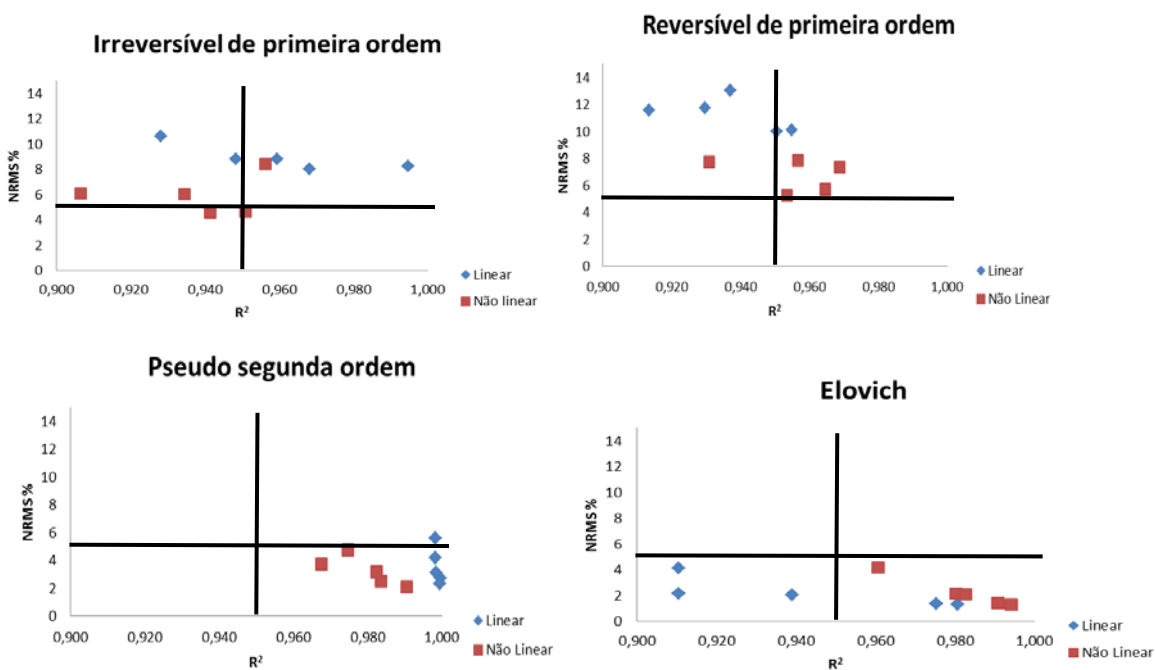
<b>35°C</b>					
<b>Modelos cinéticos</b>	<b>Concentração inicial de Fenil (mg/L)</b>				
	200	300	500	750	1000
Qe experimental	14,3101	19,693	32,212	42,779	51,100
<b>1a Ordem Irreversível</b>					
$k_1$ (h <sup>-1</sup> )	3,131	5,120	7,417	3,921	5,608
qe calculado (mg.g <sup>-1</sup> )	13,825	18,292	31,106	39,938	47,996
R <sup>2</sup>	0,956	0,906	0,941	0,934	0,950
NRMS (%)	8,443	6,134	4,596	6,034	4,655
<b>1a Ordem Reversível</b>					
k	2,852	4,051	6,346	3,257	4,852
R <sup>2</sup>	0,968	0,930	0,953	0,956	0,964
NRMS (%)	7,341	7,33	5,268	7,823	5,737
<b>Pseudo 2a Ordem</b>					
$k_2$ (mg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	0,311	0,390	0,356	0,137	0,170
h (mg.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	69,716	152,849	393,637	256,392	451,517
qe calculado (mg.g <sup>-1</sup> )	14,949	19,776	33,216	43,178	51,508
R <sup>2</sup>	0,974	0,967	0,983	0,982	0,990
NRMS (%)	4,770	3,722	2,507	3,161	2,081
<b>Elovich</b>					
$\beta$ (g.mg <sup>-1</sup> )	0,435	0,378	0,273	0,160	0,154
$\alpha$ (mg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	310,283	1208,064	9215,112	1422,713	4788,587
R <sup>2</sup>	0,960	0,994	0,980	0,990	0,982
NRMS (%)	4,174	1,307	2,132	1,428	2,093
<b>Difusão Intrapartícula</b>					
$k_i$ (mg/gh <sup>0,5</sup> )	1,391	2,901	2,688	5,125	5,726
C	0,261	1,415	2,702	2,253	3,401
R <sup>2</sup>	0,80	0,88	0,77	0,76	0,82

**Tabela III 4.** Parâmetros de diversos modelos cinéticos não lineares, calculados para descrever o processo de adsorção da Phe pelo adsorvente elaborado a temperatura de 45 °C

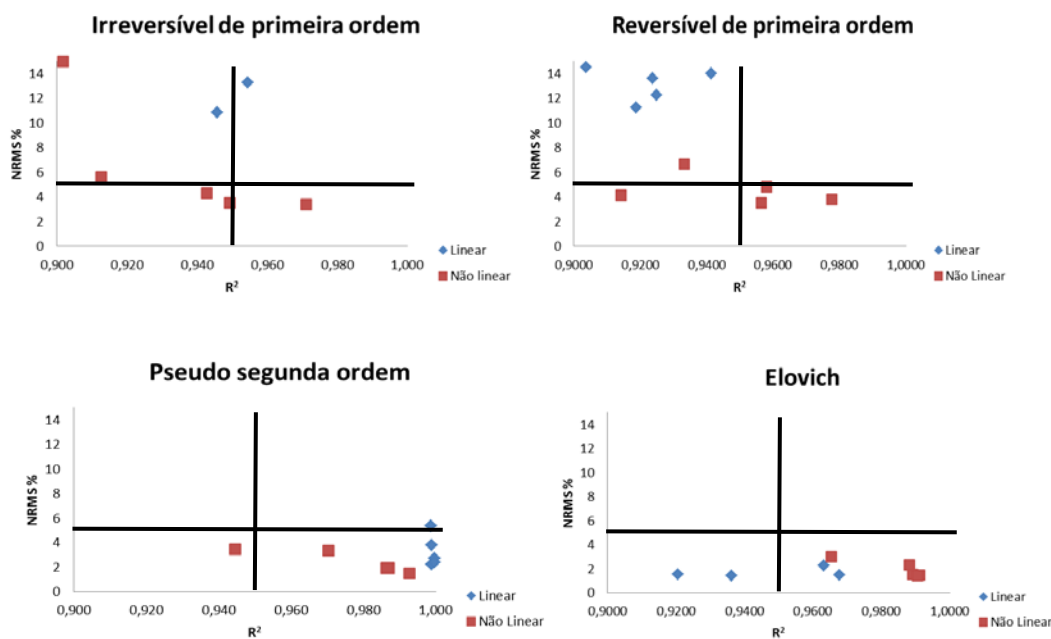
<b>45°C</b>					
<b>Modelos cinéticos</b>	<b>Concentração inicial de Fenil (mg/L)</b>				
	200	300	500	750	1000
Qe experimental	13,3157	19,204	31,150	41,293	45,757
<b>1a Ordem Irreversível</b>					
$k_1$ (h <sup>-1</sup> )	17,821	6,129	7,293	5,624	11,659
qe calculado (mg.g <sup>-1</sup> )	11,504	17,299	29,859	37,334	41,807
R <sup>2</sup>	0,901	0,912	0,971	0,942	0,949
NRMS (%)	14,946	5,606	3,376	4,299	3,541
<b>1a Ordem Reversível</b>					
k	16,565	4,996	6,668	5,048	10,522
R <sup>2</sup>	0,914	0,933	0,977	0,958	0,956
NRMS (%)	4,106	6,696	3,797	4,824	3,526
<b>Pseudo 2a Ordem</b>					
$k_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	1,947	0,496	0,372	0,194	0,401
h (mg.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	294,622	172,978	375,866	320,666	795,465
qe calculado (mg.g <sup>-1</sup> )	12,300	18,658	31,779	40,656	44,537
R <sup>2</sup>	0,944	0,970	0,992	0,986	0,986
NRMS (%)	3,466	3,367	1,489	1,960	1,926
<b>Elovich</b>					
$\beta$ (g.mg <sup>-1</sup> )	0,905	0,427	0,291	0,182	0,246
$\alpha$ (mg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	32262,104	1888,477	9926,508	2391,385	75536,782
R <sup>2</sup>	0,989	0,991	0,965	0,988	0,990
NRMS (%)	1,556	1,501	3,028	2,343	1,401
<b>Difusão Intrapartícula</b>					
$k_i$ (mg/gh <sup>0,5</sup> )	1,578	2,425	1,634	5,269	3,478
C	2,087	1,44	1,94	2,34	4,95
R <sup>2</sup>	0,78	0,84	0,77	0,84	0,91



**Figura III 2.** Relação entre  $R^2$  e NRMS %, utilizados para avaliação dos ajustes das equações cinéticas lineares e não lineares aos dados experimentais da adsorção da Phe a 25 °C.



**Figura III 3.** Relação entre  $R^2$  e NRMS %, utilizados para avaliação dos ajustes das equações cinéticas lineares e não lineares aos dados experimentais da adsorção da Phe a 35 °C.



**Figura III 4.** Relação entre  $R^2$  e NRMS %, utilizados para avaliação dos ajustes das equações cinéticas lineares e não lineares aos dados experimentais da adsorção da Phe a 45 °C.

A escolha de um modelo deve se basear na maior aproximação dos dados preditos aos experimentais e na teoria cinética que melhor explica o processo de adsorção estudado. Como pode ser observado pelas Figuras III 2, III 3 e III 4, os modelos cinéticos de segunda ordem (Pseudo segunda ordem e Elovich) foram os que forneceram melhores ajustes aos dados experimentais, principalmente na sua forma não linear, indicando a presença de interações químicas. Esses modelos também foram os mais adequados para a descrição da remoção de Phe pelo adsorvente elaborado a partir da torta prensada de grãos de café defeituosos (CLARK *et al.*, 2012).

Entretanto, no processo de adsorção da Phe a 25 °C, os modelos não se ajustaram tão bem quanto em temperaturas mais elevadas. Pode ser que interações físicas e químicas estejam ocorrendo simultaneamente durante o processo e, com a elevação da temperatura, as interações físicas estejam sendo desfeitas por serem mais fracas, o que justifica o melhor ajuste aos modelos de segunda ordem com a elevação da temperatura.

O modelo de pseudo segunda ordem descreve bem processos de adsorção química, envolvendo doação ou troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente, como forças covalentes e de troca iônica (HO & MCKAY, 2000; HO, 2006). A equação de Elovich considera uma diminuição exponencial da taxa de adsorção com o aumento da quantidade adsorvida e é usualmente utilizada para determinar a cinética de quimissorção em suportes sólidos heterogêneos (CHIEN & CLAYTON, 1980).

Geralmente os modelos de primeira ordem descrevem melhor processos em que as interações físicas sejam predominantes. Porém, o modelo de pseudo segunda ordem também supõe que duas reações estejam ocorrendo, em série ou em paralelo, sendo uma mais rápida, fazendo com que o equilíbrio seja alcançado rapidamente, e outra mais lenta, que pode continuar por um longo período de tempo (BEHNAMFARD & SALARIRAD, 2009). Ho e Mckay (1998) sugerem que, quando a taxa de adsorção inicial  $h$  aumenta e o  $q_e$  calculado pelo modelo de pseudo segunda ordem diminui com o aumento da temperatura, o mecanismo de adsorção física está envolvido no processo. Pelas Tabelas é possível observar a ocorrência desse comportamento, o que evidencia a presença de interações físicas, além das químicas.

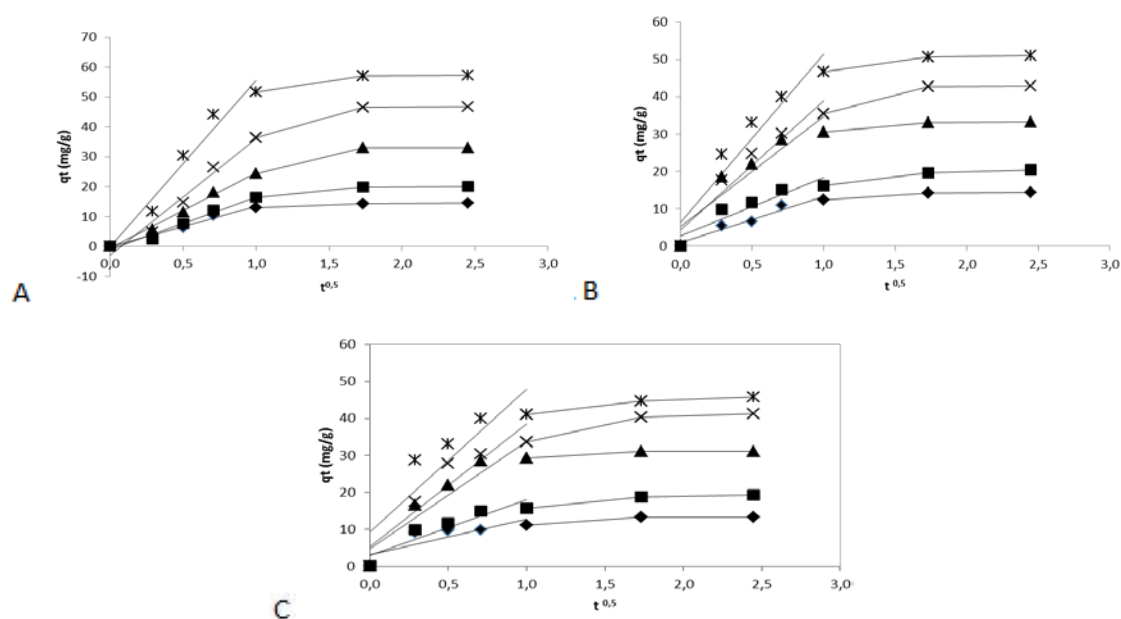
Esse modelo tem sido aplicado com sucesso para a descrição da cinética de adsorção de uma variedade de adsorvatos em processos de quimissorção, envolvendo forças de valência através da partilha ou troca de elétrons entre o adsorvente e adsorvato e troca iônica (HO, 2006). O bom ajuste ao modelo de pseudo segunda ordem e de Elovich, sugere a adsorção química como passo limitante e não a transferência de massa nos estágios iniciais do processo, seguida pelo fenômeno de difusão intrapartícula nos estágios finais (NICIBI *et al.*, 2008).

O processo de adsorção do adsorvato em solução até o interior do adsorvente, em geral, ocorre através de uma série de mecanismos de transferência de massa. Deste modo, o processo pode ser descrito através do modelo de difusão intrapartícula (NICIBI, *et al.*, 2008).

Estudos prévios realizados por pesquisadores mostram que o gráfico  $qt$  versus  $t^{0,5}$  (Figura III 5) pode apresentar uma multilinearidade, o que caracteriza até três etapas envolvidas no processo de adsorção (VADIVELAN & KUMAR, 2005; HO & MACKAY, 1998). A primeira se refere à adsorção instantânea ou adsorção na superfície externa, representando a difusão na camada-limite. A segunda é o estágio de adsorção gradual onde a difusão dentro da partícula é a etapa limitante. A terceira etapa é o estágio de equilíbrio final, onde a difusão dentro da partícula começa a diminuir, devido a concentrações extremamente baixas do adsorvato na solução.

A inclinação em diferentes porções lineares no gráfico de Werber e Morris caracteriza o mecanismo limitante devido à difusão no processo global de adsorção. Geralmente quando a difusão intrapartícula também representa um mecanismo dominante no processo de adsorção, o gráfico deve ser linear e se essas linhas passarem pela origem, então a difusão intrapartícula será a única etapa limitante do processo. Caso contrário, outros mecanismos, juntamente com o de difusão

intrapartícula, estarão envolvidos (BEHNAMFARD & SALARIRAD, 2009, AKSU *et al.* 2008; QIU *et al.*, 2009).



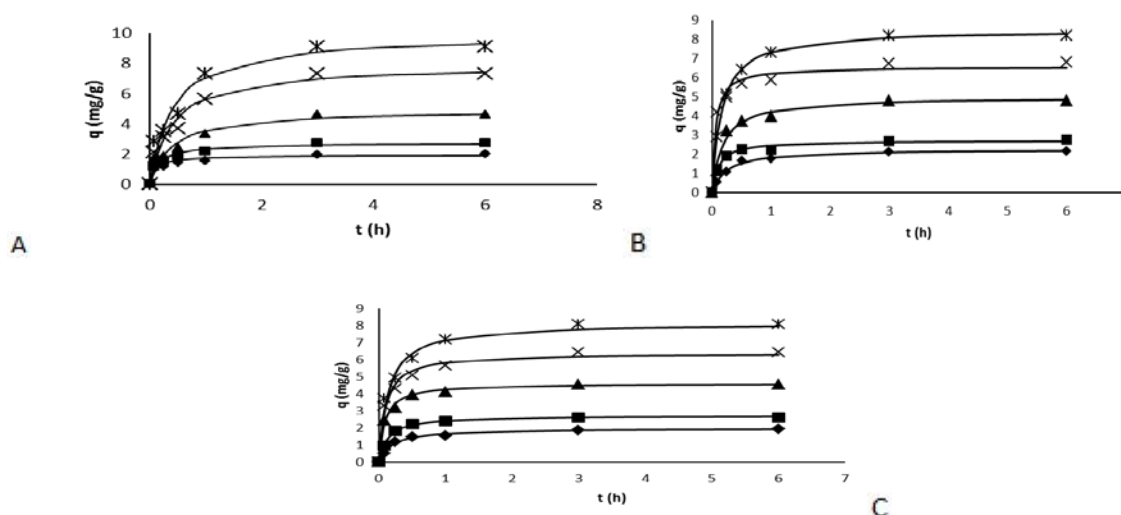
**Figura III 5.** Cinética de difusão intrapartícula para adsorção de: (◆) Phe 200 mg.L<sup>-1</sup>, (■) 300 mg.L<sup>-1</sup>, (▲) Phe 500 mg.L<sup>-1</sup>, (×) 750 mg.L<sup>-1</sup> e (\*) Phe 1000 mg.L<sup>-1</sup>, pelo adsorvente elaborado a temperatura de: A) 25 °C, B) 35 °C e C) 45 °C

Pela Figura III 5 é possível observar que o processo tende a ser seguido por três fases representadas por porções lineares indicativas das etapas de difusão na camada limite, seguida pela difusão intrapartícula, em micro, meso e macroporos, e, finalmente, uma linha horizontal que representa o sistema em equilíbrio. A inclinação da porção final do gráfico pode ser definida como  $K_i$  que é o coeficiente de difusão intrapartícula. Por outro lado, o intercepto da porção inicial corresponde ao efeito da camada limite. Quanto maior o intercepto, maior a contribuição da superfície como passo limitante do processo de adsorção (SANKAR *et al.*, 1999). Uma avaliação das parcelas apresentadas na Figura III 5 mostra que, para cada valor de concentração inicial, três linhas distintas de ajustes contidas nos gráficos podem ser identificadas, com variações no comportamento qualitativo global conforme o aumento da concentração inicial da Phe e da temperatura. Em geral, os valores da taxa de difusão intrapartícula ( $K_i$ ) tendem a aumentar conforme o aumento da concentração inicial da solução de Phe, sendo esse efeito atribuído ao correspondente aumento da força motriz para a transferência de massa entre a solução e o adsorvente (CLARK *et al.*, 2012) e a diminuir com o aumento da temperatura. Para os dados correspondentes à remoção da Phe a 25 °C (Figura III 5 a), independente da sua concentração inicial, a primeira linha passa através da origem, indicando que a difusão nos poros (ou difusão intrapartícula) é um mecanismo importante. No entanto, com o aumento da temperatura, a

intercepção da linha tende a se afastar da origem, indicando que a difusão em massa (ou difusão na camada limite) torna-se igualmente importante. Esse resultado corrobora os valores observados nas Tabelas III 1 a III 4 do efeito da camada limite ( $C$ ) que tendem a aumentar com o incremento da temperatura, enquanto a taxa de difusão intrapartícula ( $K_i$ ) tende a diminuir. Os valores de  $K_i$  também podem indicar a adsorção mais rápida do adsorvato (AKSU *et al.* 2008). Sendo assim, é possível inferir que em maiores concentrações a remoção do aminoácido é mais efetiva e a elevação da temperatura inibe a interação da Phe com os sítios ativos presentes no interior dos poros do adsorvente. Tais resultados indicam que o mecanismo de adsorção pode mudar com a temperatura, como já foi observado a partir dos estudos realizados no Capítulo II. Essa mudança no mecanismo de adsorção decorrente do aumento da temperatura se deve ao fato da molécula de Phe formar ligações preferencialmente em solução ao invés de ligações hidrofóbicas com a superfície do adsorvente.

### 3.2 Cinética de adsorção monocomponente da Tyr

Os resultados da influência do tempo de contato e da concentração inicial da Tyr na capacidade de adsorção do carvão elaborado podem ser visualizados pela Figura III 7.



**Figura III 6.** Efeito da concentração inicial: ( $\diamond$ )  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ ; ( $\blacksquare$ )  $30 \text{ mg.L}^{-1}$ ; ( $\blacktriangle$ )  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ ; ( $\times$ )  $75 \text{ mg.L}^{-1}$  e ( $*$ )  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  e do tempo de contato da solução pura de Tyr no processo adsorptivo a: A)  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , B)  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  e C)  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ , com linhas sólidas do modelo de pseudo segunda ordem.

Os dados de adsorção da tirosina pelo carvão ativado demonstraram que um tempo de contato de 6 horas assegurou o alcance das condições de equilíbrio. As curvas podem ser divididas em três partes para a adsorção da Tyr. Nos primeiros 30

minutos ocorrem quase 80% da adsorção da Tyr. Na segunda parte ( $30 \text{ min} < t < 180 \text{ min}$ ), a inclinação é atenuada e ocorrem mais 15% da adsorção da Tyr. Na terceira parte ( $t > 180 \text{ min}$ ) o equilíbrio começa a ser estabelecido, ocorrendo os 5% restantes da adsorção do aminoácido.

O rápido aumento inicial de  $qt$  pode ser devido a maior disponibilidade de sítios adsorptivos no carvão ativado, já a adsorção mais lenta ao final do processo se deve a saturação dos sítios ativos e a redução da concentração do aminoácido na solução.

Conforme observado nas Figuras III 7, é possível ainda verificar que, o aumento da concentração inicial do adsorvato (Tyr) conduziu ao aumento na quantidade total adsorvida, que pode ser atribuído ao correspondente aumento na força motriz (gradiente de concentração).

Os resultados dos parâmetros cinéticos estão apresentados nas Tabelas III 5, III 6 e III 7 e a avaliação dos ajustes dos modelos (Linear e Não linear) pode ser visualizada na nas Figuras III 8, III 9 e III 10.



**Tabela III 5.** Parâmetros de diversos modelos cinéticos não lineares, calculados para descrever o processo de adsorção da Tyr pelo adsorvente elaborado a temperatura de 25 °C

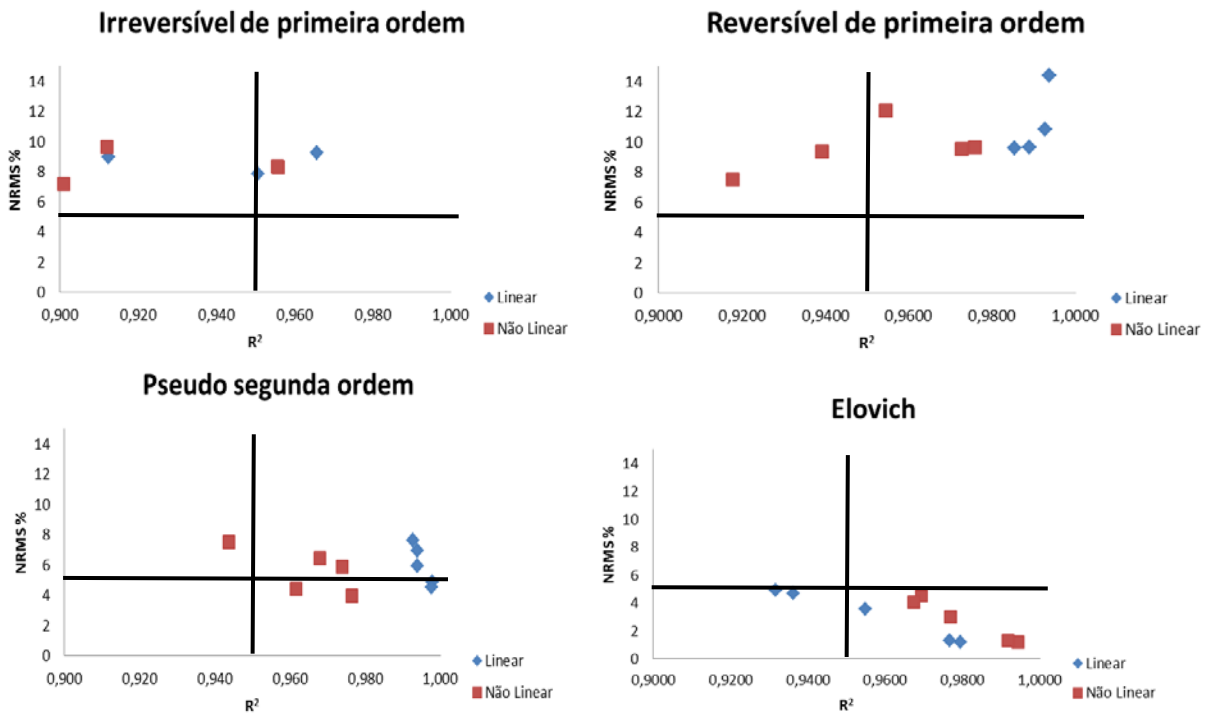
<b>25°C</b>					
<b>Modelos cinéticos</b>	<b>Concentração inicial de Tyr (mg/L)</b>				
	20	30	50	75	100
Qe experimental	2,009	2,739	4,628	7,306	9,105
<b>1a Ordem Irreversível</b>					
k <sub>1</sub> (h <sup>-1</sup> )	6,212	3,754	1,735	1,772	1,786
qe calculado (mg.g <sup>-1</sup> )	1,7604	2,522	4,520	7,197	9,021
R <sup>2</sup>	0,881	0,897	0,912	0,955	0,955
NRMS (%)	16,004	7,201	9,638	8,304	8,375
<b>1a Ordem Reversível</b>					
k	4,597	2,891	1,435	1,625	1,654
R <sup>2</sup>	0,917	0,939	0,954	0,975	0,972
NRMS (%)	7,498	9,354	12,084	9,649	9,531
<b>Pseudo 2a Ordem</b>					
k <sub>2</sub> (g.mg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	4,616	2,126	0,508	0,307	0,245
h (mg.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	16,941	15,780	12,399	19,339	24,239
qe calculado (mg.g <sup>-1</sup> )	1,915	2,723	4,938	7,928	9,945
R <sup>2</sup>	0,953	0,961	0,943	0,973	0,967
NRMS (%)	3,990	4,410	7,511	5,881	6,449
<b>Elovich</b>					
β (g.mg <sup>-1</sup> )	4,030	2,532	1,238	0,731	0,588
α (mg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	157,789	89,209	48,526	63,156	81,393
R <sup>2</sup>	0,994	0,991	0,969	0,976	0,967
NRMS (%)	1,176	1,294	4,514	2,997	4,104
<b>Difusão Intrapartícula</b>					
ki (mg/gh <sup>0,5</sup> )	0,317	0,410	1,273	1,155	2,311
C	0,1728	0,186	0,273	0,259	0,362
R <sup>2</sup>	0,83	0,75	0,75	0,75	0,75

**Tabela III 6.** Parâmetros de diversos modelos cinéticos não lineares, calculados para descrever o processo de adsorção da Tyr pelo adsorvente elaborado a temperatura de 25 °C

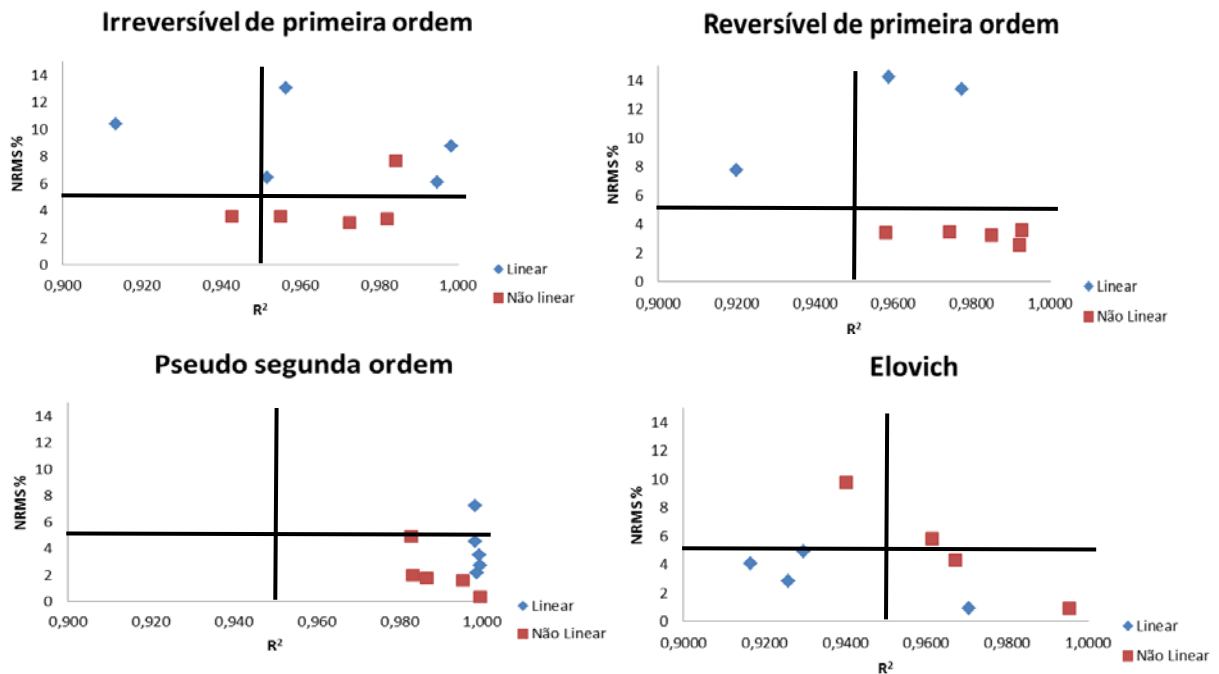
<b>35°C</b>					
<b>Modelos cinéticos</b>	<b>Concentração inicial de Tyr (mg/L)</b>				
	20	30	50	75	100
Qe experimental	2,155	2,773	4,801	6,787	8,196
<b>1a Ordem Irreversível</b>					
$k_1$ (h <sup>-1</sup> )	2,991	6,415	4,020	11,674	4,182
qe calculado (mg.g <sup>-1</sup> )	2,061	2,511	4,550	6,139	7,866
R <sup>2</sup>	0,984	0,955	0,972	0,942	0,982
NRMS (%)	7,705	3,573	3,111	3,543	3,377
<b>1a Ordem Reversível</b>					
k	3,041	5,906	4,134	10,155	3,989
R <sup>2</sup>	0,996	0,974	0,985	0,958	0,992
NRMS (%)	2,542	3,432	3,207	3,390	3,593
<b>Pseudo 2a Ordem</b>					
$k_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	1,791	3,375	1,068	2,601	0,720
h (mg.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	9,171	24,957	26,701	112,265	52,254
qe calculado (mg.g <sup>-1</sup> )	2,262	2,719	4,998	6,596	8,515
R <sup>2</sup>	0,993	0,986	0,982	0,983	0,999
NRMS (%)	1,607	1,783	4,898	1,988	0,362
<b>Elovich</b>					
$\beta$ (g.mg <sup>-1</sup> )	2,626	2,896	1,256	1,589	0,806
$\alpha$ (mg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	29,366	250,386	98,655	7245,493	275,320
R <sup>2</sup>	0,961	0,978	0,940	0,994	0,9671
NRMS (%)	5,826	2,863	9,767	0,945	4,286
<b>Difusão Intrapartícula</b>					
$k_i$ (mg/gh <sup>0,5</sup> )	0,275	0,386	0,574	0,625	0,971
C	0,051	0,131	0,080	0,762	0,156
R <sup>2</sup>	0,85	0,86	0,75	0,79	0,75

**Tabela III 7.** Parâmetros de diversos modelos cinéticos não lineares, calculados para descrever o processo de adsorção da Tyr pelo adsorvente elaborado a temperatura de 45 °C

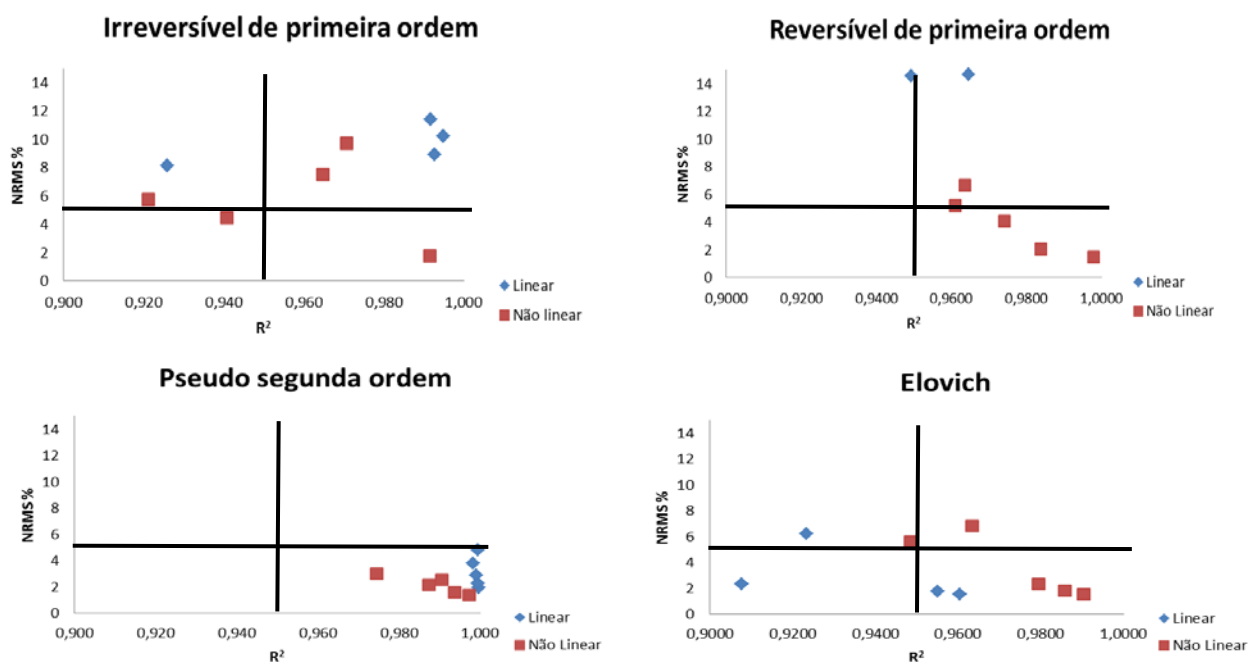
<b>45°C</b>					
<b>Modelos cinéticos</b>	<b>Concentração inicial de Tyr (mg/L)</b>				
	20	30	50	75	100
Qe experimental	1,950	2,617	4,548	6,440	8,108
<b>1a Ordem Irreversível</b>					
$k_1$ (h <sup>-1</sup> )	3,831	5,204	3,701	6,713	4,456
qe calculado (mg.g <sup>-1</sup> )	1,799	2,526	4,555	5,941	7,588
R <sup>2</sup>	0,970	0,991	0,964	0,940	0,921
NRMS (%)	9,728	1,790	7,532	4,478	5,749
<b>1a Ordem Reversível</b>					
k	3,845	5,041	6,565	5,650	4,046
R <sup>2</sup>	0,983	0,997	0,974	0,961	0,963
NRMS (%)	2,039	1,475	4,073	5,203	6,662
<b>Pseudo 2a Ordem</b>					
$k_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	2,588	2,811	2,492	1,581	0,867
h (mg.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	10,133	20,890	53,256	64,713	57,610
qe calculado (mg.g <sup>-1</sup> )	1,978	2,725	4,622	6,397	8,149
R <sup>2</sup>	0,990	0,997	0,993	0,987	0,974
NRMS (%)	2,569	1,345	1,588	2,147	2,994
<b>Elovich</b>					
$\beta$ (g.mg <sup>-1</sup> )	3,161	2,734	1,981	1,302	0,913
$\alpha$ (mg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	37,518	156,327	1232,229	893,284	480,581
R <sup>2</sup>	0,963	0,948	0,979	0,990	0,985
NRMS (%)	6,834	5,598	2,310	1,539	1,819
<b>Difusão Intrapartícula</b>					
$k_i$ (mg/gh <sup>0,5</sup> )	0,286	0,147	0,358	0,538	1,085
C	0,014	0,046	0,330	0,502	0,510
R <sup>2</sup>	0,89	0,76	0,76	0,76	0,76



**Figura III 7.** Relação entre  $R^2$  e NRMS %, utilizados para avaliação dos ajustes das equações cinéticas lineares e não lineares aos dados experimentais da adsorção da Tyr a 25 °C.



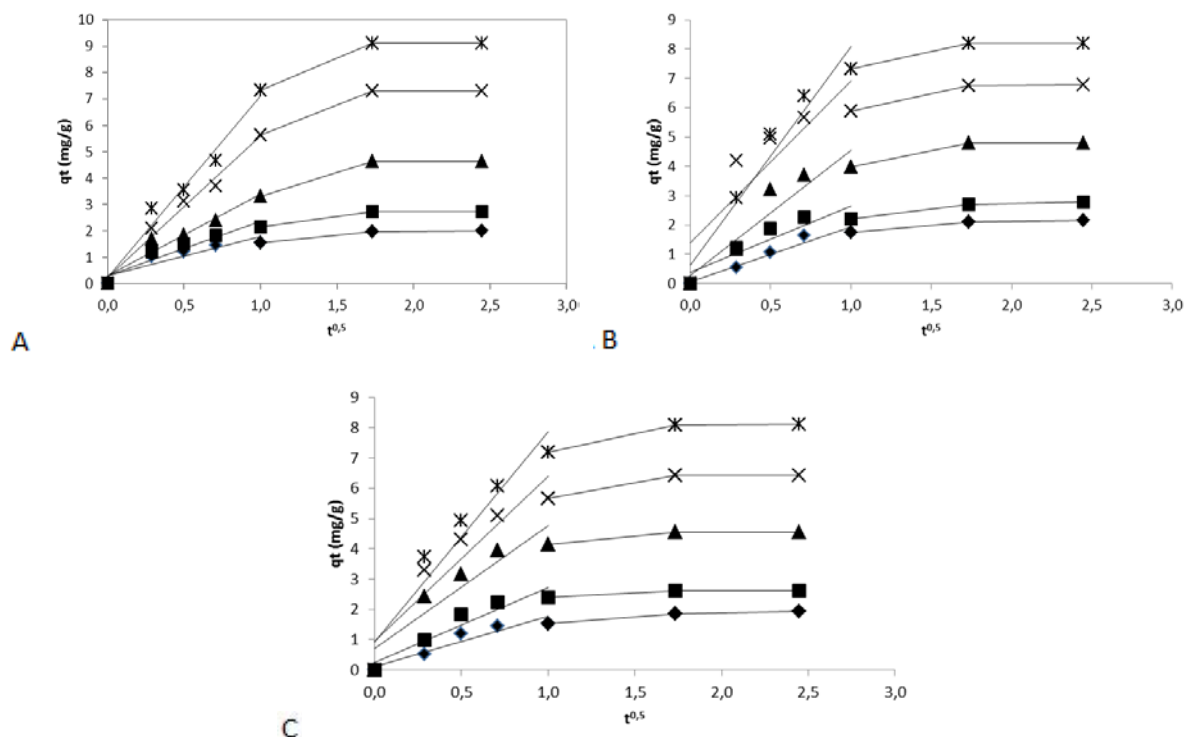
**Figura III 8.** Relação entre  $R^2$  e NRMS %, utilizados para avaliação dos ajustes das equações cinéticas lineares e não lineares aos dados experimentais da adsorção da Tyr a 35 °C.



**Figura III 9.** Relação entre  $R^2$  e NRMS %, utilizados para avaliação dos ajustes das equações cinéticas lineares e não lineares aos dados experimentais da adsorção da Tyr a 45 °C.

Assim, como no processo de remoção da Phe, os modelos não linearizados, que apresentaram melhores ajustes aos dados experimentais, na adsorção da Tyr, foram os de segunda ordem (Pseudo segunda ordem e Elovich). Como discutido no item anterior, o bom ajuste aos modelos de segunda ordem, sugere a adsorção química como passo limitante e não a transferência de massa nos estágios iniciais do processo, seguida pelo fenômeno de difusão intrapartícula nos estágios finais (NICIBI *et al.*, 2008).

O modelo de difusão intrapartícula também foi adotado com o intuito de interpretar e analisar os diferentes mecanismos que envolvem o processo de adsorção da Tyr em soluções aquosas. Assim, o gráfico  $qt$  versus  $t^{0,5}$  foi plotado, como apresentado na Figura III 11.



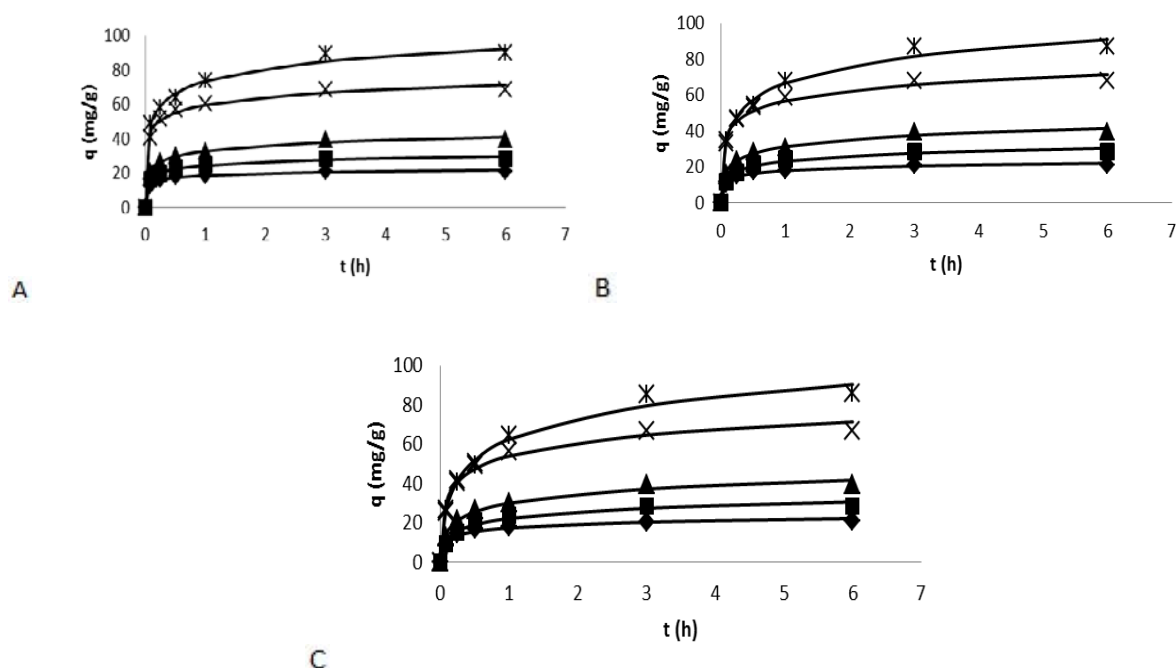
**Figura III 10.** Cinética de difusão intrapartícula para adsorção de: (♦) Tyr 20 mg.L<sup>-1</sup>, (■) Tyr 30 mg.L<sup>-1</sup>, (▲) Tyr 50 mg.L<sup>-1</sup>, (x) Tyr 75 mg.L<sup>-1</sup> e (\*) Tyr 100 mg.L<sup>-1</sup>, pelo adsorvente elaborado a temperatura de: A) 25 °C, B) 35 °C e C) 45 °C.

Pela Figura III 11 é possível observar que o processo também tende a ser seguido por três fases.

Conforme o aumento da temperatura há uma diminuição da taxa de difusão intrapartícula, que pode ser observada pela diminuição dos valores de  $K_i$  e afastamento das retas da origem, que confirmam o envolvimento dos mecanismos de difusão na camada limite e intrapartícula. No entanto, os valores da taxa de difusão intrapartícula ( $K_i$ ) tendem a aumentar conforme o aumento da concentração inicial da solução de Tyr, sendo esse efeito atribuído ao correspondente aumento da força motriz para a transferência de massa entre a solução e o adsorvente (CLARK *et al.*, 2012). Os valores de  $K_i$  também podem indicar a adsorção mais rápida do adsorvato (AKSU *et al.* 2008). Essa mudança no mecanismo de adsorção decorrente do aumento da temperatura se deve ao fato da molécula de Tyr formar ligações preferencialmente em solução ao invés de ligações hidrofóbicas com a superfície do adsorvente.

### 3.3 Cinética de adsorção monocomponente do Trp

Como se sabe, o tempo de contato e a concentração inicial do adsorvato tem um grande efeito no processo de adsorção. Os resultados da influência dessas variáveis na capacidade de adsorção do carvão elaborado pelo triptofano podem ser visualizados pela Figura III 13.



**Figura III 11.** Efeito da concentração inicial: (♦) 200 mg.L<sup>-1</sup>; (■) 300 mg.L<sup>-1</sup>; (▲) 500 mg.L<sup>-1</sup>; (x) 750 mg.L<sup>-1</sup> e ( \*) 1000 mg.L<sup>-1</sup> e do tempo de contato da solução pura de Trp no processo adsorptivo a: A) 25 °C, B) 35 °C e C) 45 °C, com linhas sólidas do modelo de Elovich.

Os dados de adsorção do Trp pelo carvão ativado em diferentes temperaturas demonstraram que um tempo de contato de 6 horas assegurou o alcance das condições de equilíbrio para as concentrações em estudo. As curvas podem ser divididas em três partes.

Nos primeiros 30 minutos ocorrem aproximadamente 70% da adsorção. Na segunda parte (30 min <  $t$  < 180 min), a inclinação é atenuada e ocorrem mais 20% da adsorção. Na terceira parte ( $t$  > 180 min) o equilíbrio começa a ser estabelecido, ocorrendo os 10% restantes da adsorção. O rápido aumento inicial de  $q_t$  pode ser devido a maior disponibilidade de sítios adsorptivos no carvão ativado, já a adsorção mais lenta ao final do processo se deve a saturação dos sítios ativos e a redução da concentração do aminoácido na solução.

Conforme observado na Figura III 13 é possível ainda verificar que, o aumento da concentração inicial do adsorvato (Trp) conduziu ao aumento na quantidade total adsorvida, que pode ser atribuído ao correspondente aumento na força motriz (gradiente de concentração).

Os resultados dos parâmetros cinéticos estão apresentados nas Tabelas III 8, III 9 e III 10 e a avaliação dos ajustes dos modelos (Linear e Não linear) pode ser visualizada na nas Figuras III 14, III 15 e III 16.

**Tabela III 8.** Parâmetros de diversos modelos cinéticos não lineares, calculados para descrever o processo de adsorção da Trp pelo adsorvente elaborado a temperatura de 25 °C

Modelos cinéticos	25°C				
	Concentração inicial de Trp (mg/L)				
	200	300	500	750	1000
Qe experimental	21,018	28,790	39,813	68,593	89,891
<b>1a Ordem Irreversível</b>					
$k_1$ (h <sup>-1</sup> )	12,005	9,008	7,783	10,839	8,063
qe calculado (mg.g <sup>-1</sup> )	19,455	26,109	35,462	62,645	78,704
R <sup>2</sup>	0,983	0,938	0,915	0,951	0,882
NRMS (%)	11,902	4,023	4,735	3,262	5,675
<b>1a Ordem Reversível</b>					
k	10,801	7,588	6,433	9,536	5,833
R <sup>2</sup>	0,978	0,955	0,942	0,965	0,912
NRMS (%)	2,299	4,280	5,097	3,124	6,552
<b>Pseudo 2a Ordem</b>					
$k_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	0,907	0,470	0,281	0,238	0,124
h (mg.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	387,404	370,884	417,032	1071,105	919,648
qe calculado (mg.g <sup>-1</sup> )	20,662	28,074	38,490	67,061	85,967
R <sup>2</sup>	0,993	0,985	0,972	0,988	0,953
NRMS (%)	1,111	2,085	2,790	1,633	3,744
<b>Elovich</b>					
$\beta$ (g.mg <sup>-1</sup> )	0,549	0,331	0,217	0,152	0,096
$\alpha$ (mg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	50196,886	10079,901	5865,539	57674,809	12031,550
R <sup>2</sup>	0,990	0,990	0,994	0,993	0,993
NRMS (%)	1,554	1,130	0,940	1,210	1,114
<b>Difusão Intrapartícula</b>					
$k_i$ (mg/gh <sup>0,5</sup> )	1,55	2,52	5,13	5,67	11,38
C	2,35	2,76	3,56	7,38	9,52
R <sup>2</sup>	0,77	0,83	0,77	0,75	0,77

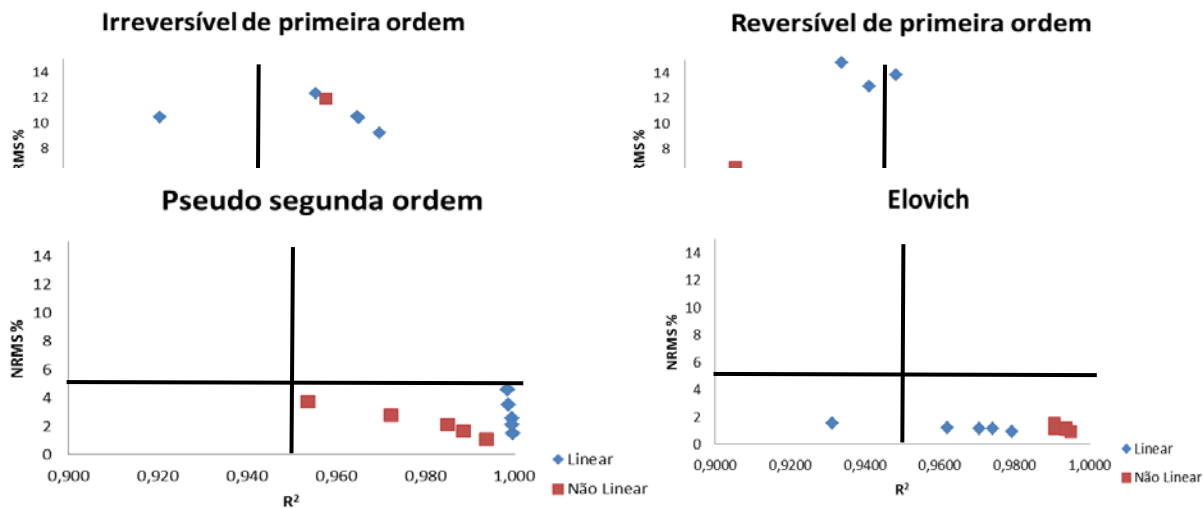


**Tabela III 9.** Parâmetros de diversos modelos cinéticos não lineares, calculados para descrever o processo de adsorção da Trp pelo adsorvente elaborado a temperatura de 35 °C

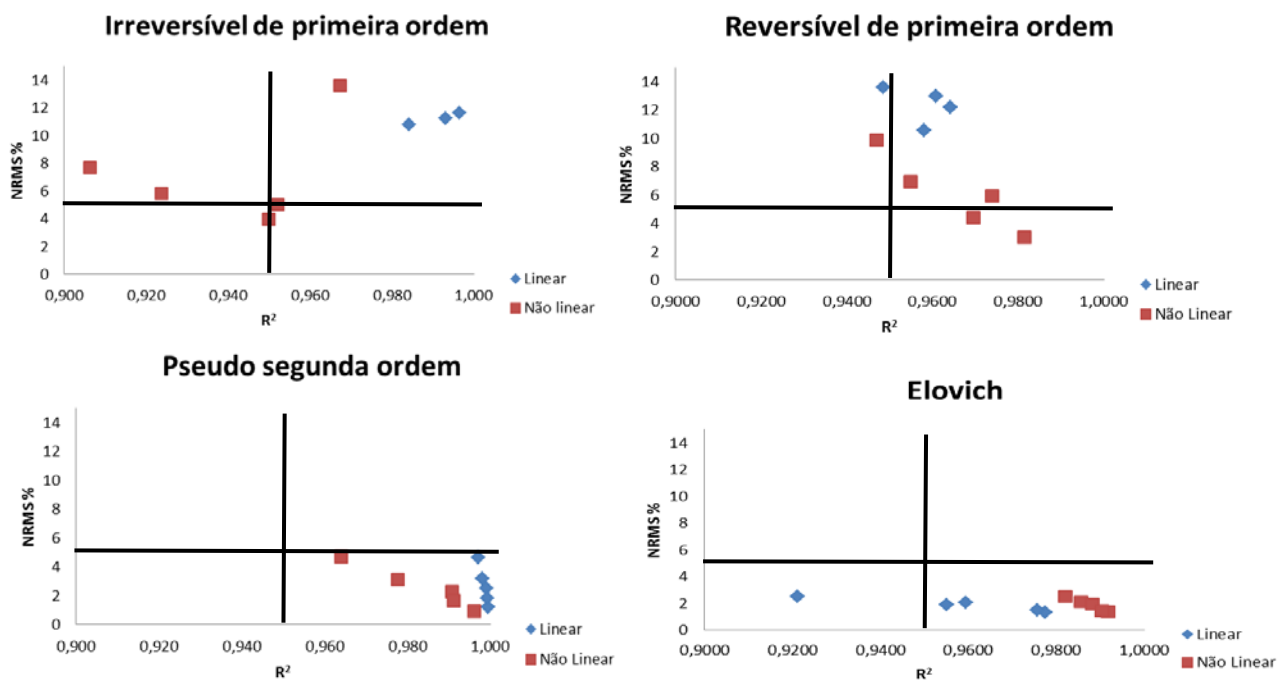
<b>35°C</b>					
<b>Modelos cinéticos</b>	<b>Concentração inicial de Trp (mg/L)</b>				
	200	300	500	750	1000
Qe experimental	20,999	28,665	39,655	67,662	87,247
<b>1a Ordem Irreversível</b>					
k <sub>1</sub> (h <sup>-1</sup> )	7,788	4,443	4,364	6,702	3,080
qe calculado (mg.g <sup>-1</sup> )	19,455	26,870	36,280	62,352	81,533
R <sup>2</sup>	0,967	0,9521	0,923	0,950	0,906
NRMS (%)	13,634	5,032	5,800	3,969	7,674
<b>1a Ordem Reversível</b>					
k	7,034	3,939	3,686	3,686	5,857
R <sup>2</sup>	0,981	0,973	0,954	0,949	0,969
NRMS (%)	2,997	5,930	6,960	4,393	9,895
<b>Pseudo 2a Ordem</b>					
k <sub>2</sub> (g.mg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	0,556	0,229	0,159	0,146	0,054
h (mg.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	243,092	193,753	249,377	663,803	420,880
qe calculado (mg.g <sup>-1</sup> )	20,894	29,038	39,486	67,297	87,933
R <sup>2</sup>	0,996	0,990	0,977	0,991	0,963
NRMS (%)	0,941	2,282	3,103	1,670	4,693
<b>Elovich</b>					
β (g.mg <sup>-1</sup> )	0,426	0,246	0,176	0,122	0,075
α (mg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	4941,896	1224,247	1428,443	8393,917	1993,747
R <sup>2</sup>	0,990	0,985	0,991	0,988	0,990
NRMS (%)	2,506	2,108	1,387	1,916	1,408
<b>Difusão Intrapartícula</b>					
ki (mg/gh <sup>0.5</sup> )	1,782	2,992	5,946	6,393	13,469
C	1,51	1,28	2,07	4,78	5,29
R <sup>2</sup>	0,81	0,76	0,75	0,76	0,76

**Tabela III 10.** Parâmetros de diversos modelos cinéticos não lineares, calculados para descrever o processo de adsorção da Trp pelo adsorvente elaborado a temperatura de 45 °C

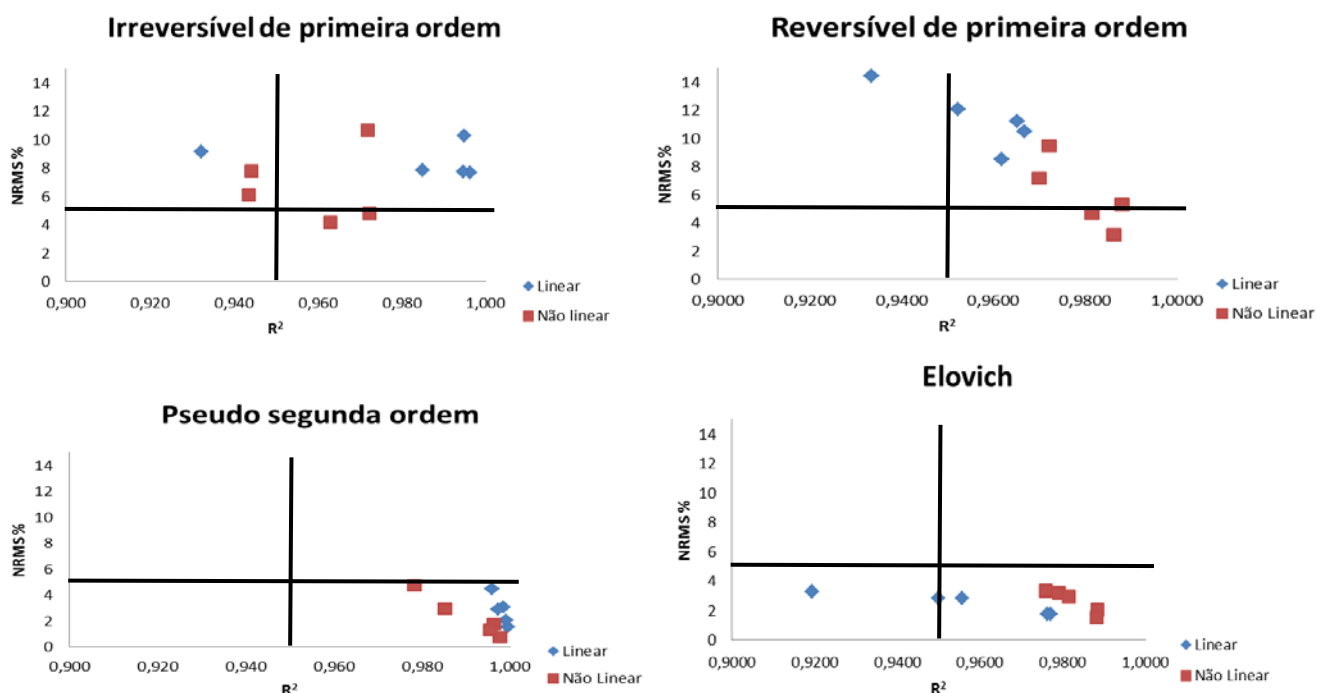
Modelos cinéticos	45°C				
	Concentração inicial de Trp (mg/L)				
	200	300	500	750	1000
<i>Q<sub>e</sub> experimental</i>					
<b>1a Ordem Irreversível</b>					
k <sub>1</sub> (h <sup>-1</sup> )	5,895	3,235	3,050	4,494	2,151
q <sub>e</sub> calculado (mg.g <sup>-1</sup> )	19,538	27,345	37,091	62,633	82,648
R <sup>2</sup>	0,971	0,972	0,943	0,962	0,944
NRMS (%)	10,694	4,799	6,088	4,215	7,778
<b>1a Ordem Reversível</b>					
k	5,454	3,0727	2,741	4,125	1,906
R <sup>2</sup>	0,986	0,988	0,970	0,981	0,972
NRMS (%)	3,192	5,318	7,187	4,705	9,490
<b>Pseudo 2a Ordem</b>					
k <sub>2</sub> (g.mg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	0,409	0,156	0,107	0,096	0,034
h (mg.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	182,316	138,476	176,875	444,430	281,519
q <sub>e</sub> calculado (mg.g <sup>-1</sup> )	21,104	29,752	40,480	67,949	90,044
R <sup>2</sup>	0,997	0,996	0,985	0,995	0,978
NRMS (%)	0,729	1,772	2,943	1,341	4,742
<b>Elovich</b>					
β (g.mg <sup>-1</sup> )	0,369	0,213	0,154	0,103	0,066
α (mg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	1712,183	550,039	685,380	2583,168	980,617
R <sup>2</sup>	0,975	0,979	0,988	0,981	0,988
NRMS (%)	3,352	3,198	2,042	2,971	1,551
<b>Difusão Intrapartícula</b>					
k <sub>i</sub> (mg/gh <sup>0,5</sup> )	1,95	3,28	6,56	7,06	14,69
C	0,94	0,36	0,95	2,36	2,81
R <sup>2</sup>	0,84	0,76	0,76	0,76	0,76



**Figura III 12.** Relação entre  $R^2$  e NRMS %, utilizados para avaliação dos ajustes das equações cinéticas lineares e não lineares aos dados experimentais da adsorção do Trp a 25 °C.



**Figura III 13.** Relação entre  $R^2$  e NRMS %, utilizados para avaliação dos ajustes das equações cinéticas lineares e não lineares aos dados experimentais da adsorção do Trp a 35 °C.



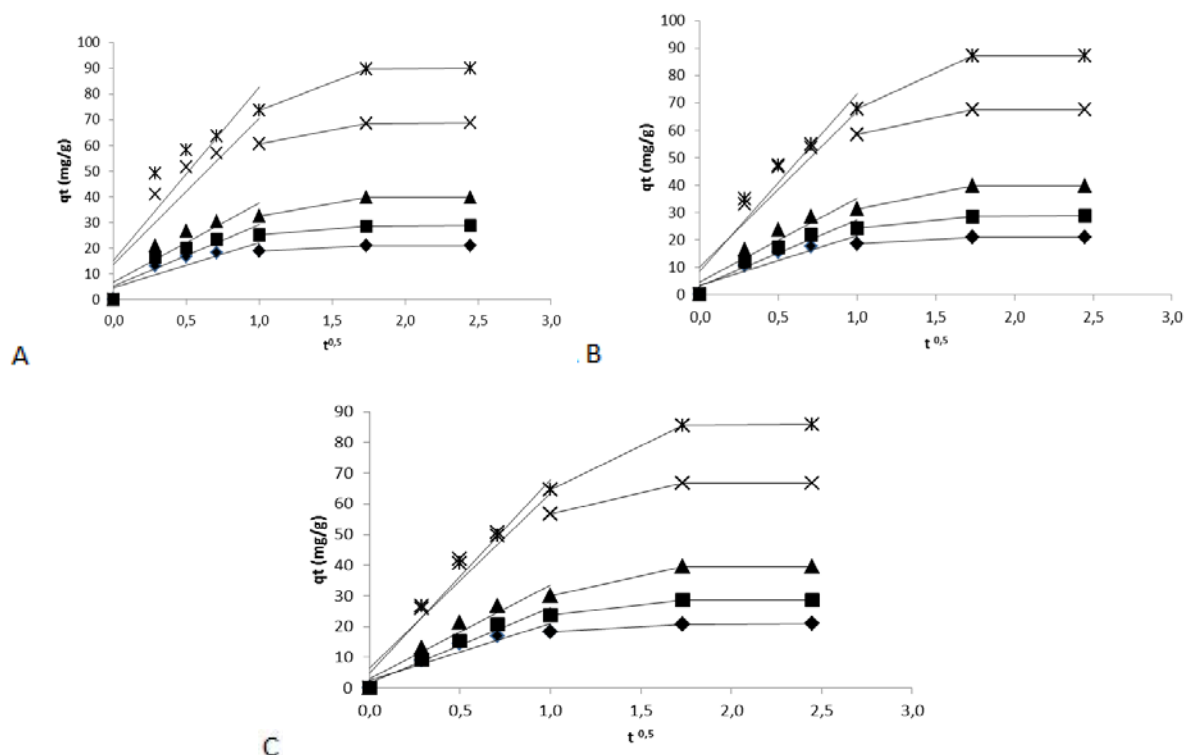
**Figura III 14.** Relação entre  $R^2$  e NRMS %, utilizados para avaliação dos ajustes das equações cinéticas lineares e não lineares aos dados experimentais da adsorção do Trp a 45 °C.

Como pode ser observado pelas Figuras III 14, III 15 e III 16, os modelos, não lineares, de segunda ordem (Pseudo segunda ordem e Elovich) também foram os que forneceram melhores ajustes aos dados experimentais, indicando a presença de interações químicas. Sendo o de Elovich o de melhor ajuste considerando as três temperaturas do sistema.

O modelo de Elovich considera uma diminuição exponencial da taxa de adsorção com o aumento da quantidade adsorvida e é usualmente utilizada para determinar a cinética de quimissorção em suportes sólidos heterogêneos (CHIEN & CLAYTON, 1980).

O bom ajuste aos modelos de segunda ordem sugere a adsorção química como passo limitante e não a transferência de massa nos estágios iniciais do processo, seguida pelo fenômeno de difusão intrapartícula nos estágios finais (NICIBI *et al.*, 2008).

A investigação dos mecanismos de adsorção pelo emprego do modelo de difusão intrapartícula foi realizada, como demonstrado na Figura III 17.



**Figura III 15.** Cinética de difusão intrapartícula para adsorção de: (♦) Trp 200 mg.L<sup>-1</sup>, (■) Trp 300 mg.L<sup>-1</sup>, (▲) Trp 500 mg.L<sup>-1</sup>, (×) Trp 750 mg.L<sup>-1</sup> e (✱) Trp 1000 mg.L<sup>-1</sup>, pelo adsorvente elaborado a temperatura de: A) 25 °C, B) 35 °C e C) 45 °C.

Pela Figura III 17 é possível observar que é possível observar que o processo também tende a ser seguido por três fases. Nesse caso o aumento da temperatura provocou uma diminuição da taxa de difusão intrapartícula, que pode ser observada pela diminuição dos valores de  $K_i$  e aproximação das retas do gráfico à origem, resultado análogo ao encontrado no processo de adsorção da Phe e da Tyr. Essa diferença pode ser decorrente da diferença estrutural desse aminoácido comparado aos já estudados, que possuem características muito semelhantes. Visto que o grau de hidrofobicidade do Trp é bem maior do que a da Phe e da Tyr, um leve aumento na temperatura não é capaz de interferir significativamente no grau da sua hidrofobicidade e impedir que as interações que ocorrem no interior dos poros do adsorvente sejam feitas. A capacidade de hidratação insignificante, quando se aumenta a temperatura, é provavelmente explicada pela saturação das ligações intra e intermoleculares que ocorrem com o  $\text{COO}^-$  e com o  $\text{NH}_3^+$  (KOTOVA *et al.*, 2001). Além disso, Weber e Morris (1963) afirmam que em processos de adsorção controlados preferencialmente pela difusão intrapartícula (comuns quando os compostos possuem alta hidrofobicidade), a difusão é um processo endotérmico, indicando a predominância desse mecanismo no processo de adsorção estudado.

Também pode ser observado um aumento nos valores da taxa de difusão intrapartícula ( $K_i$ ) conforme o aumento da concentração inicial da solução de Tyr, sendo esse efeito atribuído ao correspondente aumento da força motriz para a transferência de massa entre a solução e o adsorvente (CLARK *et al.*, 2012).

## 4 CONCLUSÃO

O estudo cinético de adsorção da Phe, Tyr e Trp em solução pelo adsorvente elaborado foi realizado através de ensaios em batelada. Os dados experimentais coletados pelos ensaios de adsorção foram ajustados a diferentes modelos cinéticos a fim de examinar os mecanismos que controlavam os processos.

Pelos resultados obtidos, verificou-se que os modelos cinéticos na forma não linearizada forneceram ajustes mais satisfatórios comparados a sua forma linearizada.

Além disso, os modelos de segunda ordem descreveram melhor o mecanismo de adsorção dos aminoácidos, considerando as diferentes concentrações das soluções e temperaturas empregadas no processo, indicando a predominância de interações químicas.

Os modelos de difusão intrapartícula e de Boyd também foram empregados para descrever as diferentes etapas que ocorreram durante o mecanismo de transferência de massa e identificar aquela que controlava a velocidade de adsorção.

Os processos tenderam a ocorrer em três etapas: difusão em mesoporos, difusão em microporos e a última representando o equilíbrio.

Conforme o aumento da temperatura foi observado uma diminuição da taxa de difusão intrapartícula e aumento do efeito da difusão na camada limite tanto para a Phe quanto para a Tyr. No entanto, o aumento da temperatura no processo de adsorção do Trp provocou uma diminuição da taxa de difusão intrapartícula. Essa diferença pode ser atribuída ao maior grau de hidrofobicidade do Trp comparado a da Phe e da Tyr. Assim, um leve aumento na temperatura não é capaz de impedir que as interações que ocorrem no interior dos poros do adsorvente sejam feitas.

## CAPÍTULO IV

# EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

### RESUMO

Ensaio de adsorção em batelada foram conduzidos para remover aminoácidos aromáticos em soluções aquosas por carvão ativado elaborado a partir do sabugo de milho. Os dados de equilíbrio foram avaliados com base nas isotermas de Freundlich, Langmuir, Temkin, Langmuir-Freundlich, Redlich-Peterson, Koble-Corrigan e Generalizado, pelo método de regressão não linear. Os resultados mostraram que a capacidade de adsorção diminuiu com o incremento da temperatura, evidenciando um processo exotérmico. Conforme o formato das isotermas, foi possível verificar que o processo de adsorção foi favorável para todos os sistemas estudados. Os modelos, de dois parâmetros, que melhor descreveram o processo adsorptivo foram o de Temkin e de Langmuir, indicando interações químicas. No estudo de equilíbrio do processo de adsorção da Phe pelo carvão ativado comercial, o modelo de Freundlich foi o que ajustou melhor aos dados experimentais. Todos os modelos de três parâmetros empregados para descrever o equilíbrio de adsorção tiveram bons ajustes. Ao comparar a capacidade máxima de adsorção do carvão ativado elaborado com outros adsorventes para remoção de Phe em solução, observou-se um desempenho superior aos demais. A investigação das interações entre adsorvato/adsorvente foram avaliadas por análises em infravermelho. Os resultados mostraram uma tendência dos grupamentos amino e do anel aromático da molécula de Phe se ligar com as estruturas aromáticas e com o grupamento fosfato da superfície do carvão ativado. A mistura binária Phe-Tyr também foi avaliada pelo emprego dos modelos competitivos de Langmuir e Freundlich. Os resultados indicaram uma preferência na adsorção da Phe comparada a Tyr. Os parâmetros termodinâmicos denotaram um processo exotérmico, espontâneo e favorável na adsorção monocomponente dos aminoácidos aromáticos. Os altos valores da energia de ativação encontrados no processo de remoção da Phe pelo adsorvente elaborado indicou a presença de reações químicas, que demonstram a seletividade no processo.

**Palavras-chave:** adsorção, fenilalanina, tirosina, triptofano, equilíbrio.



# 1 INTRODUÇÃO

A fenilcetonúria (PKU), como é mundialmente conhecida, é uma doença metabólica, transmitida geneticamente de forma autossômica recessiva, causada por uma mutação no gene que codifica a enzima fenilalanina-hidroxilase, ativa no fígado e responsável pela transformação do aminoácido fenilalanina (Phe) em tirosina (Tyr). Indivíduos com PKU clássica que não restringem a Phe da dieta podem desenvolver um grave, progressivo e irreversível atraso do desenvolvimento neuropsicomotor (MIRA & MARQUEZ, 2000).

A principal meta do tratamento da fenilcetonúria é manter a concentração sanguínea de fenilalanina em níveis limites seguros sendo conseguido através da introdução de dieta com baixo nível de fenilalanina. Os substitutos proteicos apresentam todos os aminoácidos com exceção da fenilalanina e permitem o suprimento acima de 75% da recomendação proteica em pacientes com fenilcetonúria clássica (MACDONALD & D'CUNHA, 2007).

Vários métodos são utilizados para conseguir a remoção da Phe para a fabricação desses suplementos, como adsorção em carvão ativado, que é a alternativa mais viável e, por isso, a mais utilizada na remoção de aminoácidos em solução (TITUS *et al.*, 2003). Contudo, esse procedimento ainda gera um aumento considerável no custo das formulações. Assim, recentes pesquisas têm focado no desenvolvimento de adsorventes alternativos de baixo custo, renovável, eficiente e disponível localmente (OLIVEIRA *et al.*, 2008; FRANCA & OLIVEIRA, 2010; NUNES *et al.* 2011).

A adsorção é um fenômeno de superfície no qual o soluto é removido de uma fase e acumulado na superfície da segunda fase. O tempo que a molécula do adsorvato fica ligada à superfície do adsorvente depende diretamente da energia com que a molécula é segura, ou seja, é uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas. Essa diferença que irá determinar se a adsorção é física ou química (HOMEM, 2001).

Os dados de equilíbrio demonstram os fundamentos físico-químicos e, desta maneira, pode ser avaliada a aplicabilidade do processo de adsorção como uma operação unitária (KUMAR *et al.*, 2005).

Quando um único componente está sendo adsorvido na superfície do sólido, diz-se estar ocorrendo adsorção monocomponente. Entretanto, na prática, é pouco frequente a ocorrência deste tipo de sistema, sendo mais comuns casos onde

diferentes espécies competem pela superfície do sólido, denotando-se adsorção multicomponente (BUARQUE, 1999).

Doulia *et al.* (2001) demonstraram que os aminoácidos aromáticos triptofano, fenilalanina e tirosina são preferencialmente adsorvidos quando em solução com outros aminoácidos, devido à sua maior hidrofobicidade. Assim, a adsorção multicomponente da Phe em uma solução em que apenas os aromáticos estejam presentes pode proporcionar um cenário razoável do que aconteceria durante o processo.

Uma das preocupações em relação aos substitutos proteicos tem sido a suplementação de tirosina. O trabalho de Spronsen *et al.*, (2001) demonstrou uma incapacidade de dietas enriquecidas com tirosina em manter os níveis da mesma, havendo uma diminuição da concentração da tirosina com a queda da concentração da fenilalanina.

Deste modo, diversos modelos de equilíbrio foram aplicados no estudo da adsorção de aminoácidos aromáticos em sistemas unitários e em sistema binário composto pela mistura Phe-Tyr. O desempenho do material adsorvente de custo reduzido foi comparado ao de um comercial e a outros descritos na literatura, destinados a remover Phe em solução.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Biocombustíveis do Departamento de Engenharia Mecânica da UFMG (DEMEC/UFMG) com a colaboração do Laboratório de Espectrofotometria do departamento de Química da UFMG (DQ/UFMG).

### 2.1 Materiais

O material precursor utilizado para elaboração do adsorvente foi o sabugo de milho, fornecido pela EMBRAPA Milho e Sorgo de Sete Lagoas – MG. Padrões dos aminoácidos L-Fenilalanina, L-Tirosina e L-Triptofano foram adquiridos da Sigma-Aldrich (São Paulo, Brasil). Carvão ativado comercial – Carbomafra.

### 2.2 Preparo do adsorvente

O sabugo de milho, previamente moído, (100 g) foi ativado quimicamente pela impregnação com ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) 85% (100 mL) e agitado manualmente por 3 minutos a temperatura de 25 °C. A taxa correspondente de impregnação (g  $H_3PO_4$  85%/g sabugo de milho) foi de 1,7:1 (CLARK *et al.*, 2012).

A mistura foi lavada com água destilada para remover o excesso de ácido a fim de cessar a reação (FENG *et al.*, 2004). Em seguida, efetuou-se a carbonização das amostras, armazenadas em cadinhos de porcelana, em forno mufla a 400 °C na taxa de 20 °C.min<sup>-1</sup> por 1 hora sob atmosfera ambiente.

Depois de resfriado em temperatura ambiente, o material carbonizado foi submetido a diversas lavagens com solução de bicarbonato de sódio 1 % até que o filtrado atingisse pH 6 (SRIHARI & DAS, 2008), seguido por lavagens com água destilada para remover resíduos de matéria orgânica e mineral (NAMANE *et al.*, 2005). Após a secagem a 105 °C em estufa com circulação de ar por 24 horas, o material adsorvente foi então macerado e peneirado para obtenção de partículas com diâmetro entre 0,425 a 0,15 mm.

## 2.3 Ensaios de adsorção

Ensaios de adsorção foram feitos em sistema de batelada (TITUS *et al.*, 2003) com soluções aquosas de Phe, Tyr e Trp puras e com a mistura Phe/Tyr. A dosagem empregada do material adsorvente elaborado nas soluções (em pH próximo ao neutro) foi de 10 g.L<sup>-1</sup> contidas em frascos Erlenmeyers de 250 mL acoplados a uma mesa com agitação constante de 100 rpm (CLARK *et al.*, 2012).

Os ensaios foram conduzidos à temperatura de 25, 35 e 45 °C para as soluções puras e a 25 °C para as misturas binárias. Durante intervalos de tempo predeterminados (5, 15, 30, 60, 180 e 360 min) alíquotas de 2 mL foram tomadas das soluções puras e binárias.

Os valores de concentração inicial dos aminoácidos variaram em 200, 300, 500, 750 e 1000 mg.L<sup>-1</sup> para a Phe e para o Trp e, em 20, 30, 50, 75 e 100 mg.L<sup>-1</sup> para a Tyr. Os menores valores da concentração inicial da Tyr se devem ao seu baixo grau de solubilização, cerca de 10 vezes menor comparado ao da Phe. Ensaios de adsorção da Phe em o sistema monocomponente a 25 °C também foram conduzidos utilizando carvão ativado comercial com o objetivo de comparar o desempenho entre os adsorventes.

Para a avaliação dos sistemas binários, os testes foram conduzidos empregando volumes iguais de cada solução de aminoácido, fixando a concentração do aminoácido interferente e variando a do aminoácido primário: a) Tyr como aminoácido primário (variando de 20 a 100 mg.L<sup>-1</sup>) e a Phe como interferente (500 mg L<sup>-1</sup>); b) Phe como aminoácido primário (variando de 200 a 1000 mg.L<sup>-1</sup>) e a Tyr como interferente (50 mg.L<sup>-1</sup>).

A averiguação das absorvâncias das alíquotas foi feita por espectrofotômetro UV-Vis (Hitachi U-2010) no comprimento de onda característico da fenilalanina, da tirosina e do triptofano (257, 277 e 270 nm, respectivamente). Através das curvas de calibração das soluções em estudo, as concentrações das alíquotas foram calculadas. As capacidades de adsorção do carvão em função do tempo, foram avaliadas de acordo com a equação:

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)V}{m} \quad (1)$$

em que  $C_i$  e  $C_t$  correspondem às concentrações iniciais e no tempo  $t$  do adsorvato na solução (mg.L<sup>-1</sup>), respectivamente;  $q_t$  é a quantidade adsorvida por grama de

adsorvente no tempo  $t$ ,  $V$  é o volume da solução (L) e  $m$  é a massa de adsorvente utilizada (g).

Os testes foram feitos em triplicatas.

## 2.4 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Para se comparar o desempenho do adsorvente elaborado (CS) com o do carvão ativado comercial (CC) no processo de remoção da Phe, os estudos de equilíbrio das soluções puras desse aminoácido também foram investigados para o carvão ativado comercial a temperatura ambiente.

Os modelos isotérmicos utilizados para o estudo de equilíbrio monocomponente foram os de Langmuir, Freundlich e Temkin, para isotermas de dois parâmetros e os de Redlich-Peterson, Koble, Generalizado e Langmuir-Freundlich, para isotermas de três parâmetros. Os modelos de equilíbrio utilizados para o estudo do sistema binário foram o competitivo de Langmuir e a equação modificada de Freundlich. As equações envolvidas em cada um dos modelos e os seus parâmetros estão apresentadas na Tabela IV.1.

Os ajustes das isotermas foram feitos por regressão não linear usando o software Statistica 8.0 (Statsoft®) a um intervalo de 95% de confiança. Para obter os valores dos saques iniciais referentes aos parâmetros dos modelos não lineares, as equações linearizadas também foram empregadas.

A avaliação dos ajustes dos modelos aos dados experimentais foi realizada com base no coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e também pelo NRMS (Normalized Root Mean Square), conforme equação:

$$NRMS(\%) = 100 \sqrt{\sum \left[ \frac{(q_{e,exp} - q_{e,calc})}{q_{exp}} \right]^2 / N} \quad (2)$$

Sendo o  $q_e$ , calculado e experimental, a capacidade de adsorção no equilíbrio e o  $N$  o número de pontos experimentais.

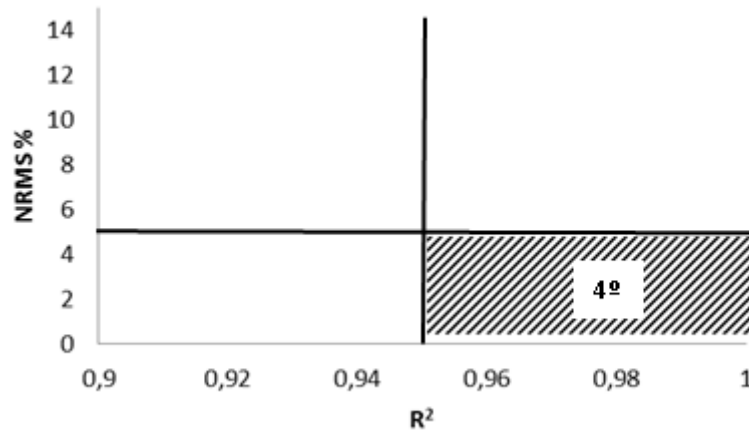
O parâmetro da capacidade máxima de adsorção de Langmuir ( $q_m$ ) na remoção da fenilalanina em sistema monocomponente, foi utilizado para comparar o desempenho entre os adsorventes descritos na literatura com o elaborado no presente estudo. O valor de  $q_m$  de Langmuir também foi calculado para o carvão ativado comercial pela realização de ensaio de adsorção.

A fim de examinar o modelo de equilíbrio que melhor se ajustou aos dados experimentais, o gráfico  $R^2$  versus NRMS % foi plotado. Os valores acima de 0,95 ( $R^2$ )

e abaixo de 5 (NRMS%) são indicativos de bons ajustes. Por isso, conforme demonstrado na Figura IV 1, esses devem estar contidos, preferencialmente, no 4º quadrante do gráfico.

**Tabela IV 1.** Equações dos modelos de equilíbrio avaliados na modelagem dos dados experimentais de adsorção.

Modelos	Equação não linearizada	Equação linearizada	Referência
<u>Modelos de equilíbrio monocomponente de dois parâmetros</u>			
Langmuir	$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b q_m} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$	Langmuir, (1916)
Freundlich	$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}}$	$\ln q_e = \ln k_F + (1/n) \cdot \ln C_e$	Freundlich, (1906)
Temkin	$q_e = a_T \ln(K_T C_e)$	$q_e = a_T \ln(K_T) + a_T \ln(C_e)$	Temkin & Pyzhev, (1940)
<u>Modelos de equilíbrio monocomponente de três parâmetros</u>			
Rendlich-Peterson	$q_e = \frac{a_{RP} C_e}{1 + K_{RP} C_e^n}$	$\ln\left(\frac{a_{RP} C_e}{q_e - 1}\right) = n \ln C_e + \ln K_{RP}$	Redlich & Peterson, (1959)
Koble-Corrigan	$q_e = \frac{a_{KC} C_e^n}{1 + K_{KC} C_e^n}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{a_{KC} C_e^n} + \frac{K_{KC}}{a_{KC}}$	Koble & Corrigan, (1952)
Generalizado	$q_e = \frac{q_m C_e^n}{K_G + C_e^n}$	$\ln\left(\frac{q_m}{q_e} - 1\right) = \ln K_G - n \ln C_e$	Sumanjit et al, (2012)
Langmuir-Freundlich	$q_e = \frac{q_m (K_{LF} C_e)^n}{1 + (K_{LF} C_e)^n}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_{LF} q_m} \times \frac{1}{C_e^n} + \frac{1}{q_m}$	Janos et al. (2009)
<u>Modelos de equilíbrio binários</u>			
Langmuir competitivo	$q_{e,i} = q_{m,i} \frac{K_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{i=1}^N K_{L,i} C_{e,i}}$	-	Levan & Vermeulen, (1981)
Freundlich extendido	$q_{e,i} = q_{m,i} \left[ \frac{K_{F,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{i=1}^N K_{F,i} C_{e,i}} \right]^y$	-	Wu et al., (2009)



**Figura IV 1.** Modelo do gráfico de R<sup>2</sup> versus NRMS % utilizado para avaliação dos ajustes dos modelos de equilíbrio aos dados experimentais.

#### 2.4.1 Caracterização termodinâmica do processo

Os aspectos energéticos da adsorção podem ser analisados através da determinação dos parâmetros termodinâmicos, utilizando parâmetros de equilíbrio nas diferentes temperaturas. Os parâmetros termodinâmicos determinados foram a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), a entalpia ( $\Delta H$ ) e a entropia ( $\Delta S$ ) do sistema de adsorção caracterizado. Para determinar  $\Delta G$ , utilizou-se a equação 3, em que  $R$  é a constante dos gases ideais e  $T$  é a temperatura em Kelvin. A constante de equilíbrio termodinâmico  $K_C^o$  foi obtida a partir do valor da constante do modelo de Langmuir (AKSU, *et al.*, 2008).

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_C^o \quad (3)$$

Para obter os valores de  $\Delta H$  e  $\Delta S$ , foi utilizada a equação de Van't Hoff, descrita abaixo, em que  $\Delta H$  e  $\Delta S$  podem ser obtidos da inclinação e intercepto da curva de  $K_C^o$  versus  $1/T$ .

$$\ln K_C^o = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (4)$$

Também foi determinada a energia de ativação envolvida no processo, que auxilia na definição de conclusões importantes acerca do sistema estudado. O valor da energia de ativação ( $E_a$ ) pode ser obtido a partir da inclinação da curva  $\ln k$  versus  $1/T$  da equação de Arrhenius a seguir:

$$\ln K = \ln A - \frac{Ea}{RT} \quad (5)$$

em que o  $K$  é a constante calculada no modelo cinético de pseudo-segunda-ordem (AKSU, *et al.*, 2008).

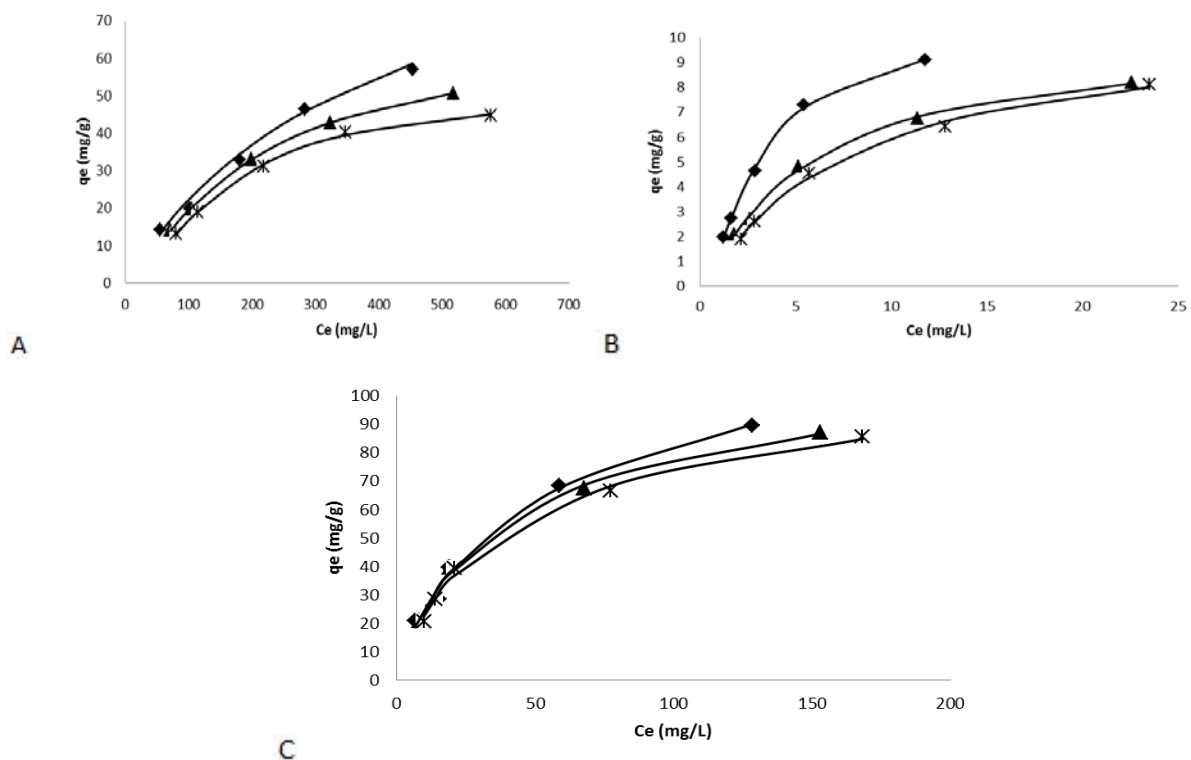


## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Equilíbrio de adsorção monocomponente da Phe, Tyr e Trp pelo adsorvente elaborado

As análises e os projetos dos processos de adsorção requerem o conhecimento dos dados de equilíbrio para o melhor entendimento do processo (KUMAR *et al.*, 2005).

As isotermas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura, o que permite prever a quantidade de carvão necessária para a retirada total, ou parcial, do adsorvato de um meio (CUSSLER, 1997). Assim, as isotermas de adsorção foram plotadas referentes a cada aminoácido removido sob diferentes temperaturas do sistema e estão apresentadas na Figura IV 2.



**Figura IV 2.** Isotermas de adsorção: A) Phe; B) Tyr e C) Trp, nas temperaturas de: (♦) 25 °C, (▲) 35 °C e (✱) 45°C pelo adsorvente produzido, com linhas sólidas do modelo de Rendlich-Peterson.

De acordo com o formato da curva da isoterma é possível obter informações sobre o processo de adsorção (DO, 1998), conforme apresentado na Figura IV 2, pode-se dizer que todas as isotermas indicam processo favorável para a remoção dos aminoácidos aromáticos.

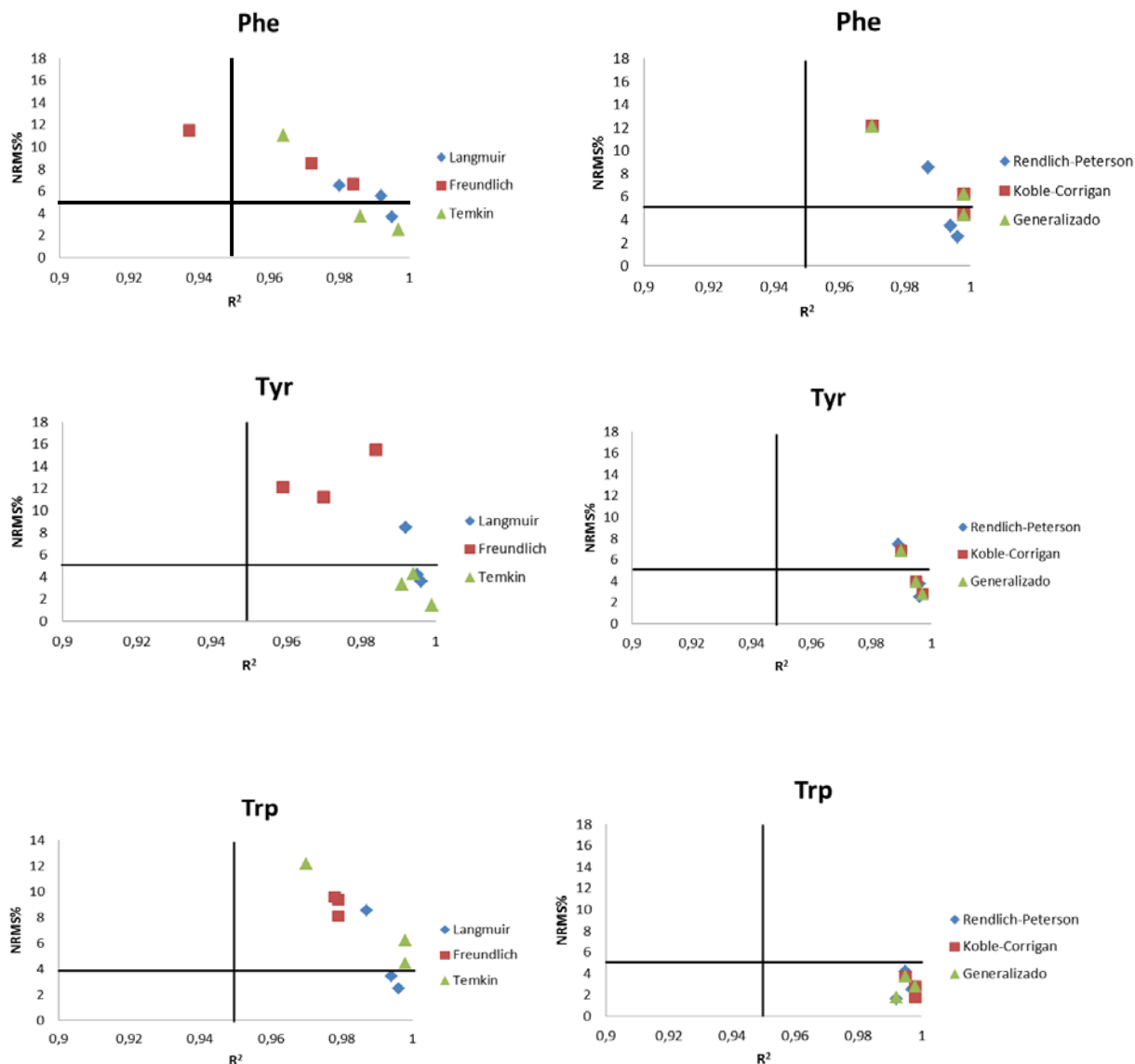
O aumento na temperatura conduziu a uma diminuição na quantidade adsorvida, indicando que o processo de adsorção é exotérmico. Em temperaturas mais elevadas, as moléculas dos aminoácidos irão apresentar maior tendência a formar ligações hidrofóbicas em solução, impedindo, assim, as suas interações hidrofóbicas com a superfície do adsorvente (EL SHAFEI & MOUSSA, 2001). A influência da temperatura no processo de adsorção é muito estudada e alguns trabalhos que investigaram esse fator no processo de remoção de aminoácidos aromáticos também perceberam o decréscimo da capacidade de adsorção conforme aumento da temperatura (DIÉZ *et al.*, 1998; WRIGHT *et al.* 2003; TITUS *et al.*, 2003; SILVÉRIO, 2004; LEE, *et al.*, 2006, CLARK *et al.*, 2012). No entanto, o efeito causado por esse parâmetro no processo de adsorção do Trp é bem menor quando comparado aos demais aminoácidos. Isso se deve ao seu alto grau de hidrofobicidade comparado aos outros e, por isso, o acréscimo da temperatura não foi suficiente para impedir com que as interações hidrofóbicas ainda ocorram com a superfície do adsorvente. Os altos valores da capacidade de adsorção do Trp comparado aos demais confirmam essa hipótese.

O estudo de componentes unitários no processo adsorptivo é relevante para estabelecer os mecanismos que podem ocorrer no sistema estudado e, portanto, ser capaz de estabelecer as condições de adsorção, a fim de favorecer a remoção do soluto estudado quando em sistemas multicomponente. Um exemplo que se aplica aos objetivos do presente estudo é o caso de hidrolisados proteicos, onde outros aminoácidos estão presentes e podem competir durante o processo.

Assim, os modelos de adsorção de Langmuir, Freundlich, Temkin, Rendlich-Peterson, Koble-Corrigan, Generalizado e Langmuir-Freundlich foram utilizados para ajustes aos dados experimentais do processo de adsorção da Phe, da Tyr e do Trp pelo adsorvente elaborado CASM. Os valores dos seus parâmetros, coeficientes de determinação e NRMS% estão listados na Tabela IV 2. A avaliação dos ajustes dos modelos pode ser visualizada pelas Figuras IV 3.

**Tabela IV 2.** Parâmetros dos modelos de equilíbrio não linear de Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson, Koble-Corrigan, Generalizado e Langmuir-Freundlich, para remoção da Phe, Tyr e do Trp em soluções monocomponente.

Modelos de Equilíbrio monocomponente	CASM								
	Phe			Tyr			Trp		
	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
<b>Langmuir</b>									
$b$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,002	0,003	0,003	0,164	0,140	0,106	0,025	0,029	0,027
$q_m$ (mg.g <sup>-1</sup> )	109,22	83,377	69,911	14,191	10,87	11,33	116,0	105,1	102,1
$R_L$	0,782	0,793	0,807	0,299	0,395	0,453	0,245	0,252	0,261
$R^2$	0,992	0,995	0,980	0,992	0,996	0,995	0,987	0,996	0,994
NRMS %	5,527	3,694	6,490	8,443	3,605	4,226	8,526	2,485	3,448
<b>Freundlich</b>									
$K_F$ [mg.g <sup>-1</sup> (mg.L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n</sup> ]	1,148	1,411	1,576	2,398	1,957	1,619	9,155	10,01	9,604
$n$	1,546	1,724	1,864	1,777	2,109	1,922	2,103	2,29	2,314
$R^2$	0,984	0,972	0,937	0,984	0,959	0,970	0,979	0,979	0,978
NRMS %	6,639	8,563	11,524	15,514	12,14	11,23	8,104	9,40	9,601
<b>Temkin</b>									
$K_T$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,032	0,028	0,028	1,482	1,258	0,968	0,287	0,28	0,260
$a_T$	9,033	8,223	7,288	1,422	1,080	1,124	10,51	10,0	9,800
$R^2$	0,964	0,997	0,986	0,991	0,994	0,999	0,970	0,998	0,998
NRMS %	11,024	2,518	3,757	3,350	4,291	1,417	12,14	4,437	6,234
<b>Redlich-Peterson</b>									
$K_{RP}$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,0005	0,0005	0,00001	0,0106	0,075	0,076	0,078	0,05	0,057
$a_{RP}$ (L.g <sup>-1</sup> )	0,252	0,213	0,184	1,717	1,338	1,130	3,789	3,55	3,319
$n$	1,215	1,434	1,88	1,923	1,148	1,07	0,83	0,90	0,89
$R^2$	0,992	0,999	0,992	0,992	0,997	0,995	0,989	0,996	0,996
NRMS %	5,755	0,826	4,616	1,626	2,539	4,182	7,440	2,481	3,731
<b>Koble-Corrigan</b>									
$K_{KC}$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,0026	0,0011	0,0003	0,167	0,133	0,103	0,032	0,03	0,033
$a_{KC}$ (L.g <sup>-1</sup> )	0,291	0,071	0,017	1,744	1,294	1,041	4,735	4,04	3,788
$n$	0,989	1,290	1,579	1,527	1,182	1,144	0,807	0,88	0,88
$R^2$	0,992	0,999	0,998	0,998	0,998	0,995	0,990	0,997	0,995
NRMS %	5,465	1,081	1,527	1,764	2,766	3,722	6,852	2,758	3,965
<b>Generalizado</b>									
$K_G$ (mg.L <sup>-1</sup> )	754,10	907,965	17864,04	5,963	7,500	9,703	30,46	28,52	29,70
$q_m$ (mg.g <sup>-1</sup> )	111,21	65,178	46,89	10,404	9,708	10,10	144,2	115,2	112,5
$n$	0,989	1,290	2,00	1,527	1,181	1,144	0,807	0,88	0,88
$R^2$	0,992	0,999	0,992	0,992	0,998	0,995	0,990	0,997	0,995
NRMS %	5,465	1,081	4,378	1,764	2,766	3,722	6,852	2,758	3,965
<b>Langmuir-Freundlich</b>									
$K_{LF}$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,0022	0,0011	0,0003	0,167	0,133	0,103	0,032	0,035	0,033
$q_m$ (mg.g <sup>-1</sup> )	106,48	65,17	50,98	10,404	9,780	10,10	144,2	115,2	112,5
$n$	1,03	1,29	1,57	1,527	1,181	1,144	0,807	0,88	0,88
$R^2$	0,993	0,996	0,998	0,998	0,998	0,996	0,990	0,997	0,995
NRMS %	5,214	1,081	1,527	1,763	2,766	3,722	6,852	2,758	3,965



**Figura IV 3.** Relação entre  $R^2$  e NRMS %, utilizados para avaliação dos ajustes dos modelos de equilíbrio.

Como pode ser observado pelas Figuras, dentre os modelos de dois parâmetros, Temkin e Langmuir foram os que forneceram os melhores ajustes aos dados experimentais para o processo de adsorção da Phe, da Tyr e do Trp.

O modelo de Langmuir está associado à adsorção homogênea e em monocamada, característico de processos químicos que denotam uma maior seletividade (GÜRSES *et al.*, 2004; KHAMBHATY *et al.*, 2009). A natureza homogênea do processo de adsorção e a presença de interações químicas são confirmadas pelo modelo de Temkin, que é caracterizado pela distribuição uniforme da energia de ligação do processo (MANE *et al.*, 2007; HAMDALOU *et al.*, 2008).

As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ainda serem expressas pelo fator de separação adimensional ou parâmetro de equilíbrio,  $R_L$ , (MALKOC *et al.*, 2007). Como pode ser observado os valores de  $R_L$  ficaram entre 0 e 1 para todos os processos estudados, demonstrando uma adsorção favorável.

As constantes  $K_T$  de Temkin e  $b$  de Langmuir correspondem à energia máxima de ligação e ao calor adsorptivo, respectivamente. No entanto, não foram observadas diferenças significativas desses valores conforme aumento da temperatura. Em relação à capacidade máxima de adsorção  $q_m$  de Temkin e de Langmuir, esses parâmetros diminuíram com o aumento da temperatura, reforçando o caráter exotérmico dos processos de adsorção estudados.

Entretanto, quando se utilizou os modelos de três parâmetros (Redlich-Peterson, Koble-Corrigan, Generalizado e Langmuir-Freundlich) o ajuste aos dados experimentais foi otimizado e todos os modelos apresentaram uma boa descrição do processo de adsorção dos aminoácidos em estudo.

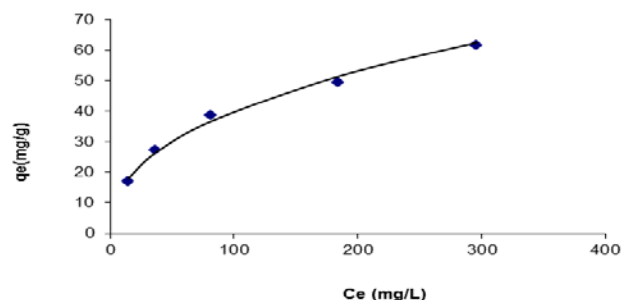
As isotermas de três parâmetros foram propostas justamente para obter melhores ajustes do que aqueles encontrados quando se empregava as isotermas de Langmuir ou Freundlich. Essas isotermas representam uma combinação dos modelos típicos das isotermas de Langmuir e Freundlich.

Apesar do bom ajuste obtido pela aplicação dessas isotermas, os valores de  $n$  quase sempre extrapolaram o intervalo de 0 a 1, aproximando das características do modelo de Langmuir no processo de adsorção da Phe e da Tyr. É possível observar ainda que, também, os valores de  $q_m$  dos modelos de três parâmetros diminuíram com o incremento da temperatura, confirmando a característica exotérmica de todos os processos em estudo.

### **3.2 Estudos de equilíbrio da adsorção monocomponente da Phe em carvão ativado comercial**

A fim de comparar o desempenho do adsorvente elaborado com um comercial, estudos de equilíbrio do processo de adsorção da Phe a 25 °C também foram feitos utilizando esse material adsorvente.

A isoterma de adsorção da Phe a 25 °C pelo carvão ativado comercial pode ser visualizada pela Figura IV 4.



**Figura IV 4.** Isoterma de adsorção da Phe pelo carvão ativado comercial a 25 °C, com linha sólida do modelo de Freundlich.

De acordo com o formato da curva da isoterma é possível verificar que o processo de remoção da Phe pelo carvão ativado comercial também é favorável.

Modelos de equilíbrio foram empregados para ajuste aos dados experimentais e a descrição dos seus parâmetros encontram-se na Tabela IV 3.

**Tabela IV 3.** Parâmetros dos modelos de equilíbrio não linear de Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson, Koble-Corrigan e Generalizado, para remoção da Phe em soluções monocomponente a 25 °C

Modelos de equilíbrio de dois parâmetros		Modelos de equilíbrio de três parâmetros	
<b>Langmuir</b>		<b>Redlich-Peterson</b>	
$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	1,213	$K_{RP}$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,397
$q_m$ (mg.g <sup>-1</sup> )	69,55	$a_{RP}$ (L.g <sup>-1</sup> )	4,223
$R_L$	0,451	$n$	0,684
$R^2$	0,969	$R^2$	0,996
NRMS %	7,573	NRMS %	2,096
<b>Freundlich</b>		<b>Koble-Corrigan</b>	
$K_F$ [mg.g <sup>-1</sup> (mg.L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n</sup> ]	6,523	$K_{KC}$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,0278
$n$	2,535	$a_{KC}$ (L.g <sup>-1</sup> )	5,163
$R^2$	0,994	$n$	0,503
NRMS %	3,711	$R^2$	0,995
<b>Temkin</b>		<b>Generalizado</b>	
$K_T$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,203	$K_G$ (mg.L <sup>-1</sup> )	35,985
$a_T$	0,397	$q_m$ (mg.g <sup>-1</sup> )	185,802
$R^2$	6,228	$n$	0,503
NRMS %	0,983	$R^2$	0,995
$K_T$ (L.mg <sup>-1</sup> )	5,524	NRMS %	2,783
		<b>Langmuir-Freundlich</b>	
		$K_{LF}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	0,027
		$q_m$ (mg.g <sup>-1</sup> )	185,802
		$n$	0,503
		$R^2$	0,995
		NRMS %	2,783

No processo de adsorção da Phe pelo carvão ativado comercial, o modelo de dois parâmetros que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Freundlich, que considera o sólido heterogêneo e distribuição exponencial para caracterizar adsorção em multicamadas e interação entre os componentes do sistema (BANSAL & GOYAL, 2005). Quando aplicado os modelos de três parâmetros, o ajuste aos dados experimentais também foi otimizado. Nesse caso o expoente  $n$  obedeceu ao intervalo de 0 a 1, indicando que duas reações podem estar ocorrendo simultaneamente, supondo a física de maior predominância devido ao melhor ajuste ao modelo de Freundlich. Como o presente estudo visa à utilização do adsorvente para remover Phe em hidrolisado do soro do leite, a não seletividade representa maiores gastos no processo. A possibilidade de interação entre os componentes do sistema pode conduzir a uma menor capacidade de remoção da Phe pela competição entre os componentes, além da necessidade da introdução de uma etapa para recuperação dos outros aminoácidos adsorvidos.

Além disso, a maior capacidade de adsorção,  $q_m$ , da Phe pelo adsorvente elaborado comparado ao carvão ativado comercial, demonstra a eficiência da utilização do sabugo de milho como material precursor no preparo de adsorventes de baixo custo para remover Phe em solução aquosa. Uma comparação do desempenho de diversos adsorventes descritos na literatura por meio da capacidade máxima de adsorção de Langmuir pode ser observada pela Tabela IV 4.

**Tabela IV 4.** Capacidade máxima de adsorção ( $q_m$ ) de fenilalanina baseado em Langmuir de vários adsorventes submetidos a ensaios a temperatura de 25 °C.

Adsorventes	$q_m$ (mg.g <sup>-1</sup> )	Referência
Adsorventes poliméricos porosos	115,6	Grzegorzczuk e Carta (1996)
<b>Carvão ativado (sabugo de milho)</b>	<b>109,22</b>	<b>Este estudo</b>
Resinas Poliméricas	100,75	Diez <i>et al</i> (1998)
Carvão ativado comercial de colunas cromatográficas	100	Garnier <i>et al.</i> (2007)
Platina	92,6	Wright <i>et al.</i> (2003)
<b>Carvão ativado comercial</b>	<b>69,55</b>	<b>Este estudo</b>
Carvão ativado (grãos defeituosos de café)	69,5	Clark <i>et al</i> (2012)
Diferentes resinas macroporosas	12-67	Mei, Min e Lu, (2009)
Aerogel esférico de carbono	66	Long <i>et al.</i> (2009)
Adsorventes poliméricos naniônicos	62,77	Lee <i>et al</i> (2006)
Zeólita	42,9	Titus <i>et al.</i> (2003)
Peneiras moleculares mesoporosas de sílica	34,6	O'Connor <i>et al.</i> (2006)
Membranas híbridas	1,2	Wu <i>et al.</i> (2009)

Não existem muitos trabalhos na literatura que estudaram os mecanismos e o equilíbrio de adsorção da fenilalanina por carvão ativado proveniente de materiais alternativos. Porém, ao comparar os valores da capacidade máxima de adsorção dos

adsorventes listados na Tabela IV 4 é possível notar a viabilidade do emprego do carvão ativado elaborado em processos que visam à remoção da Phe em solução aquosa.

### 3.3 Estudo do equilíbrio de adsorção dos aminoácidos Phe-Tyr em sistema binário

Como uma das preocupações em relação aos substitutos proteicos tem sido a suplementação de tirosina e Doulia *et al.* (2001) já demonstraram que os aminoácidos aromáticos são preferencialmente adsorvidos quando em solução com outros, devido à sua maior hidrofobicidade, o estudo do equilíbrio de adsorção também foi conduzido para sistema binário (Phe-Tyr) e os resultados dos modelos ajustados encontram-se descritos na Tabela IV 5.

**Tabela IV 5.** Sistemas binários de adsorção da Phe e da Tyr a 25 °C e os seus parâmetros de equilíbrio.

Modelo de equilíbrio para sistema binário	Aminoácido + interferente	q max (mg/g)	$K_{L2}/K_{L1}$	NRMS %	$R^2$
<i>Langmuir competitivo (Levan e Vermeulen,</i>					
a) Phe como aminoácido primário	Phe-Tyr	78,46	0,12	3,194	0,996
b) Tyr como aminoácido primário	Tyr-Phe	6,78	7,3	0,505	0,999
<i>Freundlich modificado (Wu and Li., 2009)</i>					
a) Phe como aminoácido primário	Phe-Tyr	79,17	0,13	3,488	0,995
b) Tyr como aminoácido primário	Tyr-Phe	6,35	5,1	0,359	0,999

Os modelos binários apresentaram bons ajustes para todos os sistemas estudados. Porém, quando se estudou o equilíbrio de adsorção da Phe na presença da Tyr pelo adsorvente elaborado, a maior aproximação aos dados experimentais ocorreu para a isoterma competitiva de Langmuir, evidenciado pelos valores de NRMS%. Contudo, ao investigar a adsorção da Tyr na presença da Phe, o melhor ajuste foi para o modelo de Freundlich modificado. Esses resultados sugerem que a interação entre a superfície do adsorvente e o soluto seja maior para a Phe do que para a Tyr.

A dinâmica de adsorção da mistura Phe e Tyr também foi investigada pela razão  $q_e'/q_e$ . Sendo  $q_e'$  a capacidade de adsorção do componente primário em sistema binário estimada experimentalmente e  $q_e$  a capacidade de adsorção do componente primário em sistema unitário ou monocomponente estimada experimentalmente. Em geral, há três tipos possíveis de comportamento:  $q_e'/q_e > 1$ , indicando sinergismo (o



efeito da mistura é maior do que a dos adsorvatos individuais na mistura);  $q_e'/q_e < 1$ , correspondente ao antagonismo (o efeito da mistura é menor do que de cada um dos adsorvatos individuais na mistura) e  $q_e'/q_e = 1$ , não há interação (a mistura não tem nenhum efeito sobre a adsorção de cada um dos adsorvatos na mistura) (MAHAMADI & NHARINGO, 2010).

O parâmetro  $K_L$  é uma relação das constantes de adsorção e dessorção (MAHAMADI & NHARINGO, 2010). Assim, o fato da relação entre as constantes ser maior para a Phe comparada a Tyr, confirma a maior afinidade do adsorvente pela Phe.

A razão  $q_e'/q_e$  foi de 1,19 para adsorção de Phe na presença de Tyr, sugerindo que o interferente não comprometeu o processo de adsorção do componente primário. No entanto, a razão  $q_e'/q_e$  para a adsorção de Tyr na presença de Phe foi de 0,37, indicando que a adsorção da Tyr foi deprimida pela presença da Phe na solução binária. Esses resultados indicam uma preferência na adsorção da Phe pela superfície do adsorvente elaborado comparada à Tyr.

### 3.4 Termodinâmica de adsorção monocomponente da Phe, da Tyr e do Trp

Os parâmetros termodinâmicos calculados para as temperaturas estudadas, assim como a energia de ativação são apresentados na Tabela IV 6.

**Tabela IV 6.** Parâmetros termodinâmicos calculados para o processo de adsorção monocomponente dos aminoácidos aromáticos pelo adsorvente elaborado.

Adsorvatos	T (K)	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
Phe	298,15	-2,06	-12,40	0,034	79,49
	308,15	-1,79			
	318,15	-1,37			
Tyr	298,15	-2,10	-26,32	0,081	33,19
	318,15	-1,08			
	318,15	-0,48			
Trp	298,15	-2,69	-1,99	0,0025	40,04
	308,15	-2,87			
	318,15	-2,73			

A energia livre de Gibbs denota a espontaneidade do processo adsorvivo. Os valores negativos de  $\Delta G$  obtidos indicam que a adsorção dos aminoácidos pelo carvão ativado produzido é favorável e espontânea em todas as temperaturas de trabalho estudadas. Além disso, valores mais negativos de  $\Delta G$  implicam em maior força motriz para o processo de adsorção. Com o aumento da temperatura, houve diminuição do módulo de  $\Delta G$  no processo de adsorção da Phe e da Tyr, e, portanto, da

espontaneidade, resultando em menor força motriz e menor capacidade de adsorção em temperatura mais elevada (LEE *et al.*, 2006). O valor negativo de  $\Delta H$  indica que os processos de adsorção dos aminoácidos aromáticos são exotérmicos, sendo favorecido por temperaturas mais baixas. O valor positivo da entropia  $\Delta S$  reflete boa afinidade entre o carvão ativado e a molécula do adsorvato. Porém, resultados diferenciados foram encontrados no processo de remoção do Trp. É possível observar que o valor de  $\Delta G$  não teve grandes variações com o aumento da temperatura e os valores absolutos de  $\Delta H$  e de  $\Delta S$  foram mais baixos, indicando o menor efeito da temperatura no processo de adsorção do Trp que é atribuído ao alto grau de hidrofobicidade desse aminoácido, como relatado em estudos anteriores.

A energia de ativação é um parâmetro que permite avaliar se o processo de adsorção é físico ou químico. Em processos de adsorção física, normalmente, o equilíbrio é atingido rapidamente a baixas temperaturas e o processo pode ser reversível, porque a energia de ativação necessária é muito baixa (não mais do que  $4,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), uma vez que as forças envolvidas são fracas. Já a adsorção química é específica e envolve forças muito mais fortes. Assim, a energia de ativação na adsorção química é da mesma magnitude que o calor das reações químicas (entre  $8,4$  a  $83 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) pela equação de Arrhenius (AKSU *et al.*, 2008).

## 4 CONCLUSÕES

As isotermas de adsorção indicaram processo favorável para a remoção dos aminoácidos aromáticos.

O aumento da temperatura conduziu a uma diminuição da quantidade adsorvida dos aminoácidos, sugerindo processo exotérmico de adsorção.

Conforme os valores do coeficiente de determinação  $R^2$  e NRMS%, os modelos de dois parâmetros que melhor descreveram os dados de equilíbrio foram Temkin e Langmuir. Esses modelos de equilíbrio estão associados à adsorção homogênea e em monocamada, característico de processos químicos que denotam maior seletividade.

Quando se utilizou os modelos de três parâmetros, os ajustes aos dados experimentais foram otimizados. Essas isotermas representam uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich, indicando que duas ou mais reações podem estar ocorrendo.

O desempenho do carvão ativado elaborado foi comparado à outros adsorventes através do cálculo da capacidade máxima de adsorção de Langmuir. Os resultados confirmaram a viabilidade do emprego do adsorvente elaborado em processos que visam à remoção da Phe em solução.

Além disso, ao realizar o estudo de equilíbrio em carvão ativado comercial, verificou-se que o modelo de dois parâmetros de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Normalmente, esse modelo descreve bem processos de adsorção física com formação de multicamadas. Assim, a maior seletividade obtida pelo emprego do adsorvente elaborado representa menores gastos no processo, visto que o objetivo é a remoção exclusiva da Phe em solução.

Investigações a cerca das interações entre o adsorvato e o adsorvente foram conduzidas pelas análises em infravermelho com transformada de Fourier do adsorvente elaborado, antes e após a remoção da Phe. Os resultados indicaram que as interações adsorvato/adsorvente ocorreram pelos grupamentos amino e anéis aromáticos da molécula de Phe com os grupos funcionais fenólicos e fosfato da superfície do adsorvente.

A dinâmica de adsorção da mistura Phe-Tyr foi investigada pela razão  $q_e'/q_e$ . O valor desse parâmetro para adsorção da Phe na presença de Tyr demonstra que a presença do interferente não comprometeu o processo de adsorção do componente primário. No entanto, a razão  $q_e'/q_e$  para a adsorção de Tyr na presença da Phe indica que a adsorção da Tyr foi deprimida pela presença da Phe na solução binária. Esses

resultados denotam uma preferência na adsorção da Phe pela superfície do adsorvente elaborado comparada à Tyr.

Os parâmetros termodinâmicos calculados indicaram que a adsorção dos aminoácidos aromáticos pelo carvão ativado produzido é um processo exotérmico, favorável e espontâneo. Os valores encontrados no cálculo da energia de ativação indicaram reações químicas nos processos. Porém, a magnitude dessa reação foi de maior predominância no processo de adsorção da Phe que obteve a maior energia de ativação.

## CONCLUSÕES INTEGRADAS

Os experimentos foram conduzidos para investigar o potencial da utilização do sabugo de milho para a produção de adsorventes de baixo custo destinados a remover fenilalanina em solução. As variáveis envolvidas no preparo desse material que resultaram em alta capacidade de adsorção da Phe associadas ao maior rendimento do adsorvente elaborado foram: carbonização em forno convencional a 400 °C sob atmosfera ambiente, tendo o  $H_3PO_4$  como agente de ativação.

As análises de caracterização física revelaram uma estrutura altamente porosa, bem definida e irregular, com a presença de mesoporos e, principalmente, microporos na superfície do adsorvente. Os grupos funcionais foram predominantemente os ácidos, sendo os fenólicos em maior quantidade, seguidos pelos carboxílicos e lactônicos. A natureza ácida foi confirmada pelo valor do  $pH_{PCZ}$  do carvão ativado.

Em pHs 4 e 6, das soluções de fenilalanina, foram encontrados os maiores valores da capacidade de adsorção do carvão ativado produzido. Esses valores de pHs estão dentro da faixa em que as interações eletrostáticas, considerando as características de acidez do adsorvente e adsorvato, são favorecidas.

Um tempo de contato de 6 horas assegurou as condições de equilíbrio e os aumentos da temperatura e da concentração dos aminoácidos interferiram na capacidade de adsorção do carvão ativado elaborado de forma negativa e positiva, respectivamente.

A dosagem do adsorvente que forneceu maior capacidade de adsorção, associada ao maior percentual adsorvido da Phe, foi de 10 g.L<sup>-1</sup>.

Os modelos cinéticos, de segunda ordem, na forma não linear, forneceram os melhores ajustes aos dados experimentais na adsorção monocomponente dos aminoácidos aromáticos, indicando a presença de interações químicas entre a superfície do adsorvente e o adsorvato. Pelo ajuste do modelo de difusão intrapartícula foi possível inferir que o aumento da temperatura conduziu a uma diminuição da taxa de difusão intrapartícula e ao aumento do efeito da difusão na camada limite tanto para a Phe quanto para a Tyr. No entanto, o aumento da temperatura no processo de adsorção do Trp provocou uma diminuição da taxa de difusão intrapartícula. Essa diferença pode ser atribuída ao maior grau de hidrofobicidade do Trp comparado a da Phe e da Tyr. Assim, um leve aumento na temperatura não é capaz de impedir que as interações que ocorrem no interior dos poros do adsorvente sejam feitas.

Os dados do equilíbrio indicaram que a adsorção foi favorável e os modelos de dois parâmetros de Langmuir e de Temkin, que descrevem bem processos de quimissorção e se baseiam numa distribuição homogênea das energias de adsorção ao longo da superfície, foram os que apresentaram melhores ajustes.

Quando se utilizou os modelos de três parâmetros, os ajustes aos dados experimentais foram otimizados, indicando que duas ou mais reações podem estar ocorrendo.

O desempenho do carvão ativado elaborado foi comparado à outros adsorventes através do cálculo da capacidade máxima de adsorção de Langmuir. Os resultados confirmaram a viabilidade do emprego do adsorvente elaborado em processos que visam à remoção da Phe em solução.

Além disso, ao realizar o estudo de equilíbrio em carvão ativado comercial, verificou-se que o modelo de dois parâmetros de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, sugerindo predominância de interações físicas. Assim, a maior seletividade obtida pelo emprego do adsorvente elaborado representa menores gastos no processo, visto que o objetivo é a remoção exclusiva da Phe em solução.

Análises em Infravermelho com Transformada de Fourier do adsorvente elaborado, antes e após a remoção da Phe, foram realizadas. Os resultados indicaram que as interações adsorvato/adsorvente ocorreram pelos grupamentos amino e anéis aromáticos da molécula de Phe com os grupos funcionais fenólicos e fosfato da superfície do adsorvente.

A dinâmica de adsorção da mistura Phe-Tyr foi investigada pela razão  $q_e'/q_e$ . O valor desse parâmetro demonstrou que a presença da Tyr não comprometeu o processo de adsorção da Phe. Porém, a adsorção da Tyr foi deprimida pela presença da Phe na solução binária. Esses resultados denotam uma preferência na adsorção da Phe pela superfície do adsorvente elaborado.

Os parâmetros termodinâmicos calculados indicaram que a adsorção dos aminoácidos aromáticos pelo carvão ativado produzido é um processo exotérmico, favorável e espontâneo. Os valores encontrados no cálculo da energia de ativação indicaram reações químicas nos processos. Porém, a magnitude dessa reação foi de maior predominância no processo de adsorção da Phe que obteve a maior energia de ativação.

## SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Investigar a influência da presença do aminoácido interferente na mistura binária Phe-Trp.

Investigar os mecanismos de adsorção da mistura terciária Phe-Tyr-Trp.

Desenvolver um hidrolisado proteico a partir do soro de leite e estudar o processo de remoção dos aminoácidos aromáticos nesse sistema.

Estudar o processo de dessorção dos aminoácidos adsorvidos.

Realizar os estudos de adsorção desenvolvidos no presente trabalho e nos propostos em colunas de leito fixo.

Verificar o desempenho de outros materiais precursores, pelo aproveitamento de resíduos agrícolas como: bagaço-de-cana, casca de café, borra de café, dentre outros, em processos de remoção de aminoácidos aromáticos em solução.

Fazer o cálculo dos custos do processamento dos adsorventes elaborados e comparar esse valor e o da eficiência de adsorção dos aminoácidos aromáticos com os dos adsorventes existentes no mercado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIMILHO - Associação Brasileira das Indústrias do Milho, 2006. Disponível em: <<http://www.abimilho.com.br/>>. Acessado em 12 ago. 2009.

ACOSTA, P.B. Nutrient intake and grow of infants with phenylketonuria undergoing therapy, *J. Ped. Gastr. Nutr.*, v. 27, p. 287-291, 1998.

ACOSTA, P.B.; YANNICELLI, S. Protocolo 1 – Phenylketonuria (PKU). In:ROSS PRODUCTS DIVISION. Abbott Laboratories. The ross metabolic formula system: nutrition support protocol, *3rded. Columbia: Keziaz Strvat*, 1997.

ADACHI, S.; KIMURA, S.; MURAKAMI, K.; MATSUNO, R.; YOKOGOSHI. Separation of peptide groups with definite characteristics from enzymatic protein hydrolysate. *Agric. Biol. Chem.*, v. 45, p. 925-932, 1991.

AGUIAR, M.J.B. Experiências dos programas de triagem neonatal. In:XIV Congresso Brasileiro de Genética Clínica, 5, 2002, Ribeirão Preto (SP). Anais, SBGC.

AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. DE. O Uso de Sílica Gel Organofuncionalizada como Agente Sequestrante para Metais. *Quimica Nova*, v. 23, n. 4, p.496-503, 2000.

AKSU, Z., TATH, A.Í., TUNÇ, Ö., A comparative adsorption/biosorption of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinect parameters, *Chem. Eng. Journal*, v. 142, p. 23-39, 2008.

ALLEN, S.J.; MCKAY, G.; PORTER, J. F. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 280, p. 322–333, 2004.

ALMEIDA, K. E BONASSI, I. A.; ROÇA, R. O. Características físicas e químicas de bebidas lácteas fermentadas e preparadas com soro de queijo minas frescal *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, v. 21(2), p.187-192, 2001.

ALVES, R. W. Extração de Corantes de Urucum por Processos Adsorptivos utilizando Argilas Comerciais e Colloidal Gas Aphrons. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2005. 173p. Tese de Doutorado.

ANIA, C.O; PARRA, J.B; PIS, J.J, Effect of Texture and Surface Chemistry on Adsorptive Capacities of Activated Carbons for Phenolic Compounds Removal, *Fuel Processing Technology*, v. 77-78, p. 337-343, 2002.

AOAC (Association of Official Analytical Chemists), Official methods of analysis. AOAC: Virgínia, 1995. v. 2, 15 ed., 1094p.

ATTIA, A. A.; GIRGIS, B. S.; FATHY, N. A. Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation: Batch and column studies. *Dyes and Pigments*, v. 76, p. 282 – 289, 2008.

AWORN A.; THIRAVETYAN P.; NAKBANPOTE W. Preparation of CO<sub>2</sub> activated carbon from corncob for monoethylene glycol adsorption, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 333, Issues 1-3, p. 19-25, 2009.



BADIE S., GIRGIS, AMINA A. ATTIA, NADY A. Modification in adsorption characteristics of activated carbon produced by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> under flowing gases. *Fathy Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 299, p.79–87, 2007.

BAGBY, M.O.; WINDSTROM, N.W. Biomass uses and conversions In: WATSON, S.A.; RAMSTAD, P.E. Corn: Chemistry and Technology, Ed. St. Paul: The American Association of Cereal Chemists, 1984.

BAGHERI, N. ABEDI, J. Adsorption of methane on corn cobs based activated carbon, *Chemical Engineering Research and Design*, v. 89, p. 2038–2043, 2011.

BANAT, F.; AL-ASHEH, S.; AL-MAKHADMEH, L. Evaluation of the use of raw and activated date pits as a potential adsorbents for dye containing waters. *Process Biochemistry*, v. 39, p. 193 – 202, 2003.

BANAT, F.; ASHEH, S. A.; AHMAD, R. A.; KHALID, F. B. Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 3017-3025, 2007.

BANDOZ, T. J. Effect of pore structure and surface chemistry of virgin activated carbons on removal of hydrogen sulfide, *Carbon*, v. 37, p. 483-491 , 1999.

BANSAL, R.C.; GOYAL, M. Activated Carbon Adsorption, Boca Raton: Taylor & Francis Group, LCC, 472 p., 2005.

BARBOSA, F A.. Alimentos na Nutrição de Bovinos. Salvador: UFBA, 2004 p.1, Disponível em: [www.agronomia.com.br/conteudo/artigos](http://www.agronomia.com.br/conteudo/artigos). Acesso 10/08/2012.

BARBOSA, L. C. A. Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. Viçosa: Editora UFV, 189 p., 2008.

BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA P. P. "The determination of pore volume and area distributions in pure substances ", *Journal of American Chemical Society*, v. 73, p. 373, 1951

BARROS, A. R. B. Remoção de metais em água utilizando diversos adsorventes, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 89p, 2001.

BARTON, S.S.; EVANS, B. J. M; HALLIO, P. E; MACDONALD, F. A . J. Acidic and basic sites on the surface of porous carbon, *Carbon*, v. 35, p. 1361-1366, 1997.

BECKER, P. Phosphates and Phosphoric Acid: Raw materials, technology, and economy of the wet process. 2 ed. New York: Marcel Dekker, 1989.

BEDIA, J.; ROSAS, J.; MARQUEZ, M. J.; RODRIGUEZ-MIRASOL J.; CORDERO T. Preparation and characterization of carbon based acid catalysts for the dehydration of 2-propanol, *Carbon*, v.47, p.286 –294, 2009.

BEHNAMFARD, A.; SALARIRAD, M. M. Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, p. 127–133, 2009.

BERNARDO, S. Participação dos aminoácidos L-fenilalanina, L-tirosian e L-triptofano e da proteína insulina humana em sistemas aquosos bifásicos contendo polímeros,

copolímeros e sais, Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, p. 141, 2000.

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

BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks on other carbons. *Carbon*, v. 32, p. 759-769, 1994.

BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, v. 40, p. 145–149, 2002.

BORBA, C. E. Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo. Dissertação de mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2006.

BOURBIGOT, S.; LE BRAS, M.; DELOBEL, R.; BRÉANT, P.; TRÉMILLON, J. Carbonization mechanisms resulting from intumescence-part II. Association with an ethylene terpolymer and the ammonium polyphosphate-pentaerythritol fire retardant system, *Carbon*, v. 33, i. 3, p. 283-294, 1995.

BOURIKAS, K., VAKROS, J., KORDULIS, C., LYCOURGHOTIS, A. Potentiometric Mass Titrations: Experimental and Theoretical Establishment of a New Technique for Determining the Point of Zero Charge (PZC) of Metal (Hydr)Oxides, *J. Phys. Chem.*, v. B 107, p. 9441 -9451, 2003.

BOURKE, J., MANLEY-HARRIS, M., FUSHIMI, C., DOWAKI, K., NUNOURA, T. AND ANTAL, M.J., JR. Do all carbonized charcoals have the same chemical structure? 2. A model of the chemical structure of carbonized charcoal, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 46, p. 5954-5967, 2007.

BOZA, J. J.; MOËNNOZ, D.; VUICHOUD, J.; JARRET, A. R.; GAUDARD-DEWECK, D.; BALLÈVRE, O. Protein hydrolysate vs free amino acid-based diets on the nutritional recovery of the starved rat. *Eur. J. Nutr.*, v. 39, p. 237-243, 2000.

BRANDÃO, P. C. Avaliação do Uso do bagaço de cana como adsorvente para remoção de contaminantes derivados do petróleo, de efluentes. Uberlândia: Faculdade de Engenharia Química da UFU, 2006. 160p. Dissertação Mestrado em Engenharia Química.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Legislação. Sislegis. Instrução Normativa SDA n.22, 14 de abril de 2003. Oficializa os métodos analíticos oficiais físico-químicos, para controle de leite e produtos lácteos, em conformidade com o anexo desta Instrução Normativa, determinando que sejam utilizados no Sistema de Laboratório Animal do Departamento de Defesa Animal. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=399>>. Acesso em: 12 Jan. 2012.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING W.S.; TELLER, E. J. On a theory of the Van der Waals adsorption of gases, *Am. Chem. Soc.*, v. 62, p.1723–1732, 1940.

BUARQUE, H.L.B., Adsorção Multicomponentes de Xilenos em Zeólita Y no Equilíbrio.1999. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

BUENO, W.A., Degreève, L.; Manual de Laboratório de Físico-Química, McGraw-Hill, São Paulo, 1980. *Experimento*, v. 46, p. 231-233. Disponível em <[www.ufsm.br/juca/adsorcao.pdf](http://www.ufsm.br/juca/adsorcao.pdf)> acesso em 26/11/2008.

CAMARGO, J. R., GODOY JR, E. and EBINUMA, C. D. An evaporative and desiccant cooling system for air conditioning in humid climates. *J. Braz. Soc. Mech. Sci. & Eng.* v. 27, n. 3, p. 243-247, 2005.

CANILHA, L.; CARVALHO, W.; ROCHA, G. J. M.; ALMEIDA E SILVA, J. B.; GIULIETTI, M. Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar in natura, extraído com etanol ou ciclohexano/etanol. In: 47° Congresso Brasileiro de

CAO, Q; XIE, K.C; L. V., Y. K; BAO, W.R. Process effects on activated carbon with large specific surface area from corn cob, *Bioresource Technology* , v. 97, p. 110–115, 2006.

CARVALHO, F. C. Disponibilidade de resíduos agroindustriais e do beneficiamento de produtos agrícolas. *Informações Econômicas*, v. 22, n. 12, p.31-46, 1992.

CASTILLA, M. C. Eliminación de Contaminantes Orgânicos de las aguas mediante adsorción em materiales de carbón, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidade de Granada, España, 2004.

CASTILLA, M. C.; GARCIA, M. A. F.; JOLY, J. P.; TOLEDO, I. B.; MARIN, F. C.; UTRILLA, J. R. Activated Carbon Surface Modifications by Nitric Acid, Hydrogen Peroxide, and Ammonium Peroxydisulfate Treatments. *Langmuir*, v. 11, p. 4386-4392, 1995.

CHAIRAT, M.; RATTANAPHANI, S.; BREMNER, J. B.; RATTANAPHANI, V. Adsorption kinetic study of lac dyeing on cotton. *Dyes and Pigments*, v. 76, p. 435-439, 2008.

CHANG, C-H; CHANG C-Y; TSAI, W-T. Effects of Burn-off and Activation Temperature on Preparation of Activated Carbon from Corn Cob Agrowaste by CO<sub>2</sub> and Steam, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 232, p. 45–49, 2000.

CHEFTEL, J.C.; CUQ, J.L.; LORIENT, D. Proteínas alimentárias. Zaragoza: Editora Acribia, 346 p., 1989.

CHEN, Y.D.; RITTER, J.A.; YANG, R.T. Nonideal adsorption from multicomponent gas mixtures at elevated pressures on a 5A molecular sieve, *Chemical Engineering Science*, v. 45, p. 2877-2894, 1990.

CHEUNG, C.W., PORTER, J.F., MCKAY, G. Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. *Water Res.*, v. 35, p. 605–612, 2001.

CHIANG, A.S.T.; LEE, C.K.; WU, F.Y.; “Theory of adsorbed solutions: analysis of one-dimensional systems”. *AIChE Journal.*, v. 42, p. 2155-2161, 1996.

- CHIEN, S.H.; CLAYTON, W.R. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 44, p. 265–268, 1980.
- CLARK, H. M.; ALVES, C.C.O.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Evaluation of the performance of an agricultural residue-based activated carbon aiming at removal of phenylalanine from aqueous solutions, *LWT - Food Science and Technology*, v. press, p.1-7, 2012.
- CLAUDINO, A. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 90p., 2003.
- CLEMENTE, A. Enzymatic protein hydrolysates in human nutrition. *Trends in Food Science & Technology*, Cambridge, v. 11, n. 7, p. 254-262, 2000.
- CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento), Levantamento de Safra 2011/2012, Brasília. Disponível em: < <http://www.conab.gov.br>> Acesso em 22 Jan. 2012.
- CORTEZ, L. A. B., LORA, E. E. S., *et al.* Biomassa para energia. Campinas, SP: Unicamp. 2008.
- CORTEZ, L.A.B.; LORA, E.E.S.; GÓMEZ, E.O. Biomassa para energia. Campinas: Editora Unicamp, 732 p., 2008.
- COUTINHO, B. M. F; GOMES. S. A; TEIXEIRA, G. V, Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno, *Química Nova*, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.
- CRANK, J. Mathematics of Diffusion. *Clarendon Press*, London, 1965.
- CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, *Bioresource Technology*, v. 97, p. 1061 – 1085, 2006.
- CRITTENDEN, B., THOMAS, W.J. Adsorption Technology and Design, *London: Elsevier Science & Technology Books*, 1998.
- CULLER, R. R. Diffuse reflectance infrared spectroscopy: sampling techniques for qualitative/quantitative analysis of solids. In: COLEMAN, P. B. (Ed.) Practical sampling techniques for infrared analysis. Boca Raton: CRC Press LLC, p. 93-105, 1993.
- CUSSLER, E. L. Diffusion: mass transfer in fluid systems. 2 ed. Cambridge; New York: *Cambridge University Press*, 580p., 1997.
- DALLAGO, R. M., SMANIOTTO, A., OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. Departamento de Química, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e Missões II e Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, setembro, 2005.
- DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. Química de Alimentos de Fennema. Porto Alegre: Artmed, 900p., 2010.
- DAUD, W.M.A.W., HOUSHAMND, A.H. Textural characteristics, surface chemistry and oxidation of activated carbon, *Journal of Natural Gas Chemistry* 19, 267–279, 2010.

DELVIVO, F. M.; DE MARCO, L. M.; SILVA, V. D. M.; COELHO, J. V.; SILVESTRE, M. P. C. Uso de carvão ativado e de Amberlite XAD-4 para remoção de fenilalanina de hidrolisados de soro de leite, obtidos pela ação da pancreatina. *Tecno-Lóg.*, v. 8, n. 2, 2004.

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

DIAS, J.M., ALVIM-FERRAZ, M.C.M., ALMEIDA, M.F., RIVERA-UTRILLA, J. AND SÁNCHEZ-POLO, M. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review, *Journal of Environmental Management*, v. 85, p. 833–846, 2007.

DIEZ S. A., LEITGO A. B, FERREIRA L., RODRIGUES A. Adsorption of phenylalanine onto polymeric resins: equilibrium, kinetics and operation of a parametric pumping unit. *Separation and Purification Technology*, v. 13, p.25-35, 1998.

DING, L. P.; BHATIA, S. K.; LIU, F. Kinetics of adsorption on activated carbon: application of heterogeneous vacancy solution theory. *Chemical Engineering Science*, v. 57, p. 3909 – 3928, 2002.

DO, D. D. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. *Series on Chemical Engineering: Australia*. v. 2, 913 p. 1998.

DOMÍNGUEZ, A.; MENÉNDEZ, J. A.; FENÁNDEZ, Y.; PIS, J. J.; NABAIS, J. M. V.; CARROTT, P. J.; CARROTT, M. M. L. R. Conventional and microwave induced pyrolysis of coffee hulls for the production of a hydrogen rich fuel gas. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, 2006.

DOULIA, D.; RIGAS, F.; GIMOHOPOULOS, C. Removal of amino acids from water by adsorption on polystyrene resins. *J. Chem. Technol. Biot*, v. 76, p. 83-89, 2001.

DUBININ, M. M., The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non-uniform surfaces, *Chem. Rev.* 60, p. 235–241, 1960.

EL SHAFEI, G.M.S.; MOUSSA, N.A. Adsorption of some essential amino acids on hydroxyapatite. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 238, p. 160-166, 2001.

EL-HENDAWY A-N. A. Influence of HNO<sub>3</sub> oxidation on the structure and adsorptive properties of corn-cob-based active carbon. *Carbon*, v. 41, p. 713-722, 2003.

ELIZALDE-GONZALEZ MARIA P., MATTUSCH J.; WENNRICH, R. Chemically modified maize cobs waste with enhanced adsorption properties upon methyl orange and arsenic, *Bioresource Technology*, v. 99, p. 5134–5139, 2008.

ELSELLAMI, L.; VOCANSON, F.; DAPPOZZE, F.; PUZENAT, E.; PAISSE, O.; HOUAS, A.; GUILLARD, C. Kinetic of adsorption and photocatalytic degradation of phenylalanine effect of pH and light intensity, *Applied Catalysis A: General*, v. 380, p. 142-148, 2010.

EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária). Disponível em <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Manga/CultivodaMangueira/mercado.htm>> Acesso em janeiro de 2010.

EPOBIO, Wageningen International Conference Centre. 1st EPOBIO Workshop: Products from Plants - the Biorefinery Future. 2006. Disponível em: <[http://epobio.net/workshop0605/0605ws\\_finalreport\\_v3.pdf](http://epobio.net/workshop0605/0605ws_finalreport_v3.pdf)>. Acessado em 15 jun. 2009.

ETZEL MR. Manufacture and use of dairy protein fractions, *J. Nutr.*, v. 134, n. 4, p. 996-10002, 2004.

EVERETT, D.H. Reporting data on adsorption from solution at the solid/solution interface, *Pure an Appl. Chem.*, v. 58, p. 967, 1986.

FARFAN, J. A. Química de Proteínas - aplicada a Ciência e Tecnologia de Alimentos. Ed. da UNICAMP, Campinas -Brasil, 134p., 1990

FAUST, S.D.; ALY, O.M. Adsorption Processes for Water Treatment, *Butterworths*, 1987.

FEI-PENG, J., ZHAO-DI, F., LI, S., XIAO-QING, C., Removal of phenylalanine from water with calcined CuZnAl-CO<sub>3</sub> layered double hydroxides. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 22, 476-482, 2012.

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.

FERNANDES, R. Adsorventes Alternativos para Remoção de Fenol em Solução Aquosa. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2005. Dissertação de Mestrado.

FIERRO, V., TORNÉ-FERNÁNDEZ, V., MONTANÉ, D., CELZARD, A. Study of the decomposition of Kraft lignin impregnated with orthophosphoric acid, *Thermochim. Acta*, v. 433, p. 142–148, 2005.

FIGUEIREDO, L. M. J; PEREIRA, R. F. M; FREITAS, M. M; ÒRFÃO, M. J. J, Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbon*, v. 37, p.1379-1389, 1999.

FIGUEIRÓ-FILHO, E. A.; LOPES, A. H. A.; SENE FONTE, F. R. A. de. Maternal phenylketonuria: a case report. *Rev. Bras. Ginecol. Obstet.*, v. 26, n. 10, p. 813-817, 2004.

FOLEY, K. M.; VANDER HOOVEN, D. I. B. *Properties and industrial uses of corncobs* In: POMERANZ, Y.; MUNCK. L. Cereals – a renewable resource. The American Association of Cereal Chemists, St. Paul, 1981.

FOUST, S. A; WENZEL.A; CLUMP, W. C; MAUS, L; ANDERSEM, B. L, Princípios das Operações Unitárias, 2ª Edição, LTC - Livros Técnicos e Científicos, Editora AS, RJ, 1982.

FRANCA, A. S. ; OLIVEIRA, L. S.; NUNES, A. A. ; ALVES, C. C. O. Microwave assisted thermal treatment of defective coffee beans press cake for the production of adsorbents. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 1068-1074, 2010.

FRANCA, A.S.; OLIVEIRA, L.S.; FERREIRA, M. E. Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds. *Desalination*, aceito para publicação, 2009.

FRANCA, A.S.; OLIVEIRA, L.S.; SANTOS, P.I.A.; SALDANHA, S.A. Mango seed husks as biosorbents for basic dyes, 13th International Biotechnology Symposium and Exhibition, China, 2008.

FREIFELDER, D.: Physical Biochemistry Applications to Biochemistry and Molecular Biology, Freeman, 1976.

FREITAS, O.; PADOVAN, G.J.; VILELA, L.; SANTOS, J.E.; OLIVEIRA, J.E.D.; GREENE, L.J. Characterization of protein hydrolysates prepared for enteral nutrition. *J. Agric. Food Chem.*, v. 41, p. 1432 - 1438, 1993.

FREUNDLICH, H.M.F. Over the adsorption in solution, *Z. Phys. Chem*, v. 57A, p. 385–470, 1906.

FROKJAER, S. Use of hydrolysates for protein supplementation. *Food Technol.*, v. 48, n.10, p. 86-88, 1994.

FURUYA, E.G.; CHANG, H.T.; MIURA, Y.; NOLL, K.E. A fundamental analysis of the isotherm for the adsorption of phenolic compounds on activated carbon, *Separation Purification Technology*, v. 11, p. 69-78, 1996.

GARCÍA-PÉREZ, A.; MARTÍNEZ-GRANERO, M. A.; MARTÍN-ANCEL, A.; BONET-SERRA, B.; GARCÍA-MUÑOZ, M. J.; GARCÍA-SEGURA, J. M.; VIAÑO, J.; LAMAMORE, R. A. Evolución de la Hiperglicemia no Cetósica Neonatal en Tratamiento. *Rev. Neurol.*, v. 39, n. 8, p. 727-730, 2004.

GARG, U.; KAUR, M. P.; GARG, V. K.; SUD, D. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*, v. 140, p. 60-68, 2007.

GARNIER, C.; GORNER, T.; VILLIÉRAS, F.; DE DONATO, P.; POLAKOVIC, M.; BERSILLON, J. L.; MOCHOT, L. J. Activated carbon surface heterogeneity seen by parallel probing by inverse liquid chromatography at the solid/liquid interface and by gas adsorption analysis at the solid/gas interface. *Carbon*, 45, p. 240–247, 2007.

GIOVANNINI, M. VERDUCI, E.; SALVATICI, E.; FIORI, L.; Phenylketonuria: Dietary and therapeutic challenges. *J. Inheat Metab. Dis.*, v. 30, p. 145-152, 2007.

GIRGIS, B.S., ATTIA, A.A., FATHY, N.A. Modification in adsorption characteristics of activated carbon produced by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> under flowing gases, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, v. 299, p. 79–87, 2007.

GONÇALVES, M. J.; PELISSER, M. R.; CANI, M. C.; YAMOOKA, I. V.; GRACH, F. C. Constituintes dos microorganismos – Proteínas. Trabalho eletrônico desenvolvido por alunos do programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, 2004, acessado 10 de Jan. 2012 em: [http://www.eng.ufsc.br/labs/probio/disc\\_eng\\_bioq/trabalhos\\_pos2004/constituientes\\_microorg/proteinas.htm](http://www.eng.ufsc.br/labs/probio/disc_eng_bioq/trabalhos_pos2004/constituientes_microorg/proteinas.htm).

GORNER, T., VILLIE´RAS, F., POLAKOVIC, M. DE-DONATO, P., GARNIER, C., PAIVA-CABRAL, M., BERSILLON, J. L. Inverse Liquid Chromatography Investigation of Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces: Phenylalanine on Activated Carbon. *Langmuir*, v. 18, n. 22, p. 18, 2002.

GREGG S.J., SING K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. 2ed., Academic Press, London, 1982.

GROZIAK, S. M. ; MILLER, G. D. Natural bioactive substances in milk and colostrum: effects on the arterial blood pressure system. *Brit J Nutr.*, v. 84, n. 6, p. 119-125, 2000.

GRZEGORCZYK, D.S.; CARTA, G. Adsorption of amino acids on porous polymeric adsorbents--I. Equilibrium. *Chem. Engi. Sci.*, v. 51, p. 807-817, 1996.

GUADIX, A.; GUADIX, E.M.; PÁEZ-DUEÑAS, M.P.; GONZÁLEZ-TELLO, P.; CAMACHO, F. Procesos tecnológicos y métodos de control en la hidrólisis de proteínas. *Ars Pharmaceutica*, v. 41, n.1; p. 79-89, 2000.

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

GUIMARÃES, I. S. Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da baía com soluções de HNO<sub>3</sub> e uma investigação sobre o método de Boehm. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 63p., 2006.

GULYAEVA, N.; ZASLAVSKY, A. CHAIT, A.; ZASLAVSKY B. Relative hydrophobicity of amino acid residues in homooligopeptides as measured by aqueous two-phase partitioning, *The Journal of Peptide Research*, v. 59, i. 6, p. 277–282, 2002.

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

GUO, J.; LUA, A. C. Preparation of activated carbons from oil-palm-stone chars by microwave-induced carbon dioxide activation. *Carbon*, v. 38, p. 1985–1993, 2000.

GUO, J.; LUA, A. C. Textural and chemical properties of adsorbent prepared from palm shell by phosphoric acid activation, *Materials Chemistry and Physics*, v. 80, i. 1, p. 114-119, 2003.

GURSES, A.; DOGAR, C.; KARACA, S.; AÇICYILDIZ, M.; BAYRAK, R. Production of granular activated carbon from waste Rosa canina sp. seeds and its adsorption characteristics for dye. *Journal of Hazardous Materials*, p. 254–259, 2006.

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

HAMDAOUI, O.; OUALID; SAOUDI, FETHI; CHIHA, MAHDI; NAFFRECHOUX, EMMANUEL. Sorption of Malachite Green by a Novel Sorbent, Dead Leaves of Plane Tree: Equilibrium and Kinetic Modeling. *Chemical Engineering Journal*, v. 143, p. 73 – 84, 2008.



- 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.
- HENDRIKSZ, C. J.; WALTER, J. H. Update on phenylketonuria. *Curr. Paediatrics*, v. 14, p.400-406, 2004.
- HIGUCHI, T.; *Experientia*, v. 38, p. 159, 1982.
- HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems, *J. Hazard Mater.*, v. B136, p. 681–689, 2006.
- HO, Y. S., MCKAY G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Res*; v. 34, p.735–742, 2000.
- HO, Y. S.; G. MCKAY, The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat, *Can. J. Chem. Eng.*, v. 76, p. 822–827, 1998.
- HO, Y.S.; MCKAY, G.; “Pseudo-second order model for sorption processes”, *Process Biochemistry*, v. 34, p. 451-465, 1999.
- HOF, M. Basics of Optical Spectroscopy. In: GAUGLITZ G.; VO-DINH T. (Ed.) *Handbook of Spectroscopy*. Weinheim: WILEY-VCH, p. 39-47, 2003.
- HOLLAS, J. M. *Modern Spectroscopy*. 4. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2004. 452 p.
- HOMEM, E. M. Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2001, 112 p. Tese (Mestrado).
- HU, Z.; SRINIVASAN, M. P.; NI, Y. Novel Activation process for Preparing Highly microporous and Mesoporous Activated Carbons. *Carbon*, v. 39, p. 877-886, 2001.
- HUFFMAN, L.M.; HARPER, W.J. Maximizing the value of milk through separation technologies. *J. Dairy Sci*, v. 82, p. 2238-2244, 1999.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Levantamento Sistemático da Produção Agrícola. Comunicação Social, Abril de 2007. Disponível em: <[www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias](http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias)> Acesso em 05 de Março de 2008.
- IOANNIDOU, O., ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production – A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 11, p. 1966-2005, 2007.
- IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry. Disponível em <[www.iupac.org](http://www.iupac.org)>. Acesso em 9 de dezembro de 2007.
- IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada. Reporting Physisorption data for gás/solid systems, v.54, p. 2201-2218, 1982.
- JAGTOYEN, M., DERBYSHIRE, F. Activated carbons from yellow poplar and white oak by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation, *Carbon*, v. 36, p. 1085-1097, 1998.

JANOŠ, P., COSKUN, S., PILAROVA, V., REJNEK, J. Removal of basic (methylene blue) and acid (egacid orange) dyes from waters by sorption on chemically treated wood shavings. *Bioresour. Technol.*, v. 100, p. 1450-1453, 2009.

JEFFRIES, T. W.; *Biochemistry of Microbial Degradation*, Kluwer Academic Publishers. Printed in the Netherlands, p. 233–277, 1994.

JIA, Q.; LUA, A. C. Effects of pyrolysis conditions on the physical characteristics of oil-palm-shell activated carbons used in aqueous phase phenol adsorption, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, v. 83, p. 175–179, 2008.

JULIEN, F.; BAUDU, M.; MAZET, M. Relationship between chemical and physical surface properties of activated carbon, *Wat. Res.*, v. 32, p. 3414-3424, 1998.

JUNG, W. M; AHN, H. K; LEE, Y; KIM, P. K; RHEE, S. J; PARK, T. J; PAENG, J. K, Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (GAC), *Microchemical Journal*, v. 70, p. 123-131, 2001.

KEANE, M. A., The Removal of Copper and Nickel from Aqueous Solution Using Y Zeolite Ion Exchangers, *Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Eng. Aspects*, v. 138, p. 11-20, 1998.

KENT, N. L. *Technology of cereals – 2nd edition*, Pergamon Press, St Louis 1975.

KITAGAWA, T., OWADA, M., AOKI, K., ARAI, S., OURA, T., MATSUDA, I., IGARASHI, Y., TADA, K., KATAYAMA, S., & HASHIDA, W. Treatment of phenylketonuria with a formula consisting of lowphenylalanine peptide. *Enzyme*, v. 38, p. 321–327, 1987.

KOBLE, R.A.; CORRIGAN, T.E. Adsorption isotherms for pure hydrocarbons, *Ind. Eng.Chem.*,v. 44, p. 383–387, 1952.

KOTOVA, D. L.; BEILINA, D. S.; SELEMENEV, V. F.; SHEPELEVA, O. A. Hydration characteristics of aromatic amino acids, *Translated from Khimiko-Farmatsevticheskii Zhurnal*, v. 35, n. 4, p. 44–45, 2001.

KUMAR, K. V.; RAMAMURTHI, V.; SIVANESAN, S. Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 284, p. 14–21, 2005.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kungliga Svenska Vetenskaps akademien Handlingar*, v. 24, p. 1–39, 1898.

LAKOWICZ, J. R.: *Principles of fluorescence spectroscopy*, Plenum Press, 1983.

LAMAS, E.M.; BARROS, R.M.; BALCÃO, V.M.; MALCATA, F.X. Hydrolysis of whey proteins by proteases extracted from *Cynara cardunculus* an immobilized onto highly activated supports. *Enzyme and Microbial Technology*. v. 28: p. 642-652, 2001.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J. Am. Chem. Soc.* v. 38, p. 2221–2295, 1916.

LÁSZLÓ, K.; PODLOSCIELNY, P.; DABROWSKI, A. Heterogeneity of activated carbons with different surface chemistry in adsorption of phenol from aqueous solutions. *Applied Surface Science*, v.252, p.5752 – 5762, 2005

LATINI, A. A. F. Produção de adsorvente a partir de resíduo do processamento de café solúvel visando a adsorção de aminoácidos em solução. Proposta de Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, UFMG, 2006.

LATINI, A. A. F.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Removal of phenylalanine from aqueous solutions by sorbents prepared from spent coffee grounds activated by phosphoric acid. In: INTERNATIONAL CONFERENCE IN GREEN AND SUSTAINABLE CHEMISTRY FOR DEVELOPING COUNTRIES, 5, 2008, Cairo – Egito. *Abstracts...*, 2008. p. 92.

LEE, J.; NGUYEN, T. P. B., HEE MOON. Adsorption and desorption of phenylalanine and tryptophane on a nonionic polymeric sorbent. *Korean J. Chem. Eng.*, v. 23, n.5, p. 812-818, 2006.

LEHNINGER, A. L. Fundamentos de Bioquímica. São Paulo: Sarvier, 1980. 463p.

LEISTRITZ, F. L.; HODUR, N. M.; SENECHAL, D. M.; STOWERS, M. D.; MCCALLA, D.; SAFFRON, C. M. Biorefineries Using Agricultural Residue Feedstock in the Great Plains, 2007. Disponível em <http://www.agecon.lib.umn.edu/>. Acesso em: 14/02/2012.

LETTERMAN, R.D. Water quality and treatment: a handbook of community water supplies. 5 Ed. New York: McGraw-Hill: American Water Works Association, v.1, 1999.

LEVAN, M.D.; VERMEULEN, T. Binary Langmuir and Freundlich, isotherms for ideal adsorbed solutions. *J. Phys. Chem.*, v. 85, p. 3247–3250, 1981.

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

LIM, W.C.; SRINIVASAKANNAN, C.; BALASUBRAMANIAN, N. Activation of palm shells by phosphoric acid impregnation for high yielding activated carbon, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 88, p.181–186, 2010.

LIN, S. H.; 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, C.; BAI, R.; HONG, L. Diethylenetriamine-grafted poly (glycidyl methacrylate) adsorbente for effective copper ion adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 303, p. 99-108, 2006.

LIU, Y. Some consideration on the Langmuir isotherm equation. *Colloid Surf. A* 274, 34–36, 2006.

LIU, Y.; LIU, Y. J. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separation and Purification Technology*, v.61, p. 229–242, 2008.

LONG, D.; ZHANG, R.; QIAO, W. ZHANG, L.; LIANG, X.; LING, L. Biomolecular adsorption behavior on spherical carbon aerogels with various mesopore sizes. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 331, p. 40–46, 2009.

LÖNNERDAL, B. Nutritional and physiologic significance of human milk proteins. *Am J Clin Nutr.*, v. 77, n. 6, p. 1537-43, 2003.

LOPES, D. C. F.; DELVIVO, F. M.; PINTO M. C. Silvestre Use of activated carbon for removing phenylalanine from reconstituted skim milk powder hydrolysates, *LWT*, v. 38, p.447–453, 2005.

LOPES, D. C. F.; SILVA, V. D. M.; MORAIS, H. A.; SANTORO, M. M.; FIGUEIREDO, A. F.S.; SILVESTRE, M. P. C. Hidrolisados enzimáticos de leite em pó desnatado para fenilcetonúricos. *Revista Brasileira de Nutrição Clínica*, v.17, p. 130-136, 2002.

LOPES-RAMON. M.V; STOECKLI.F; CASTILLA\_MORENO.C; MARIN\_CARRASCO. F, On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques, *Carbon*, v. 37, p. 1215-1221, 1999.

LOPEZ-BAJONERO, L. J., LARA-CALDERON, P., GALVEZ-MARISCAL, A., VELASQUEZ-ARELLANO, A., & LOPEZ-MUNGUÍA, A. Enzymatic production of a low-phenylalanine product from skim milk powder and caseinate. *Journal of Food Science*, v. 56, p. 938–942, 1991.

LOURENÇO, E.J. Tópicos de proteínas de alimentos. Jaboticabal, São Paulo: Edição Funep, p.179-231, capítulo 5, 2000.

LOW, P.P.L. *et al.* Enhancement of mucosal antibody responses by dietary whey protein concentrate. *Food Agric. Immunol*, v. 4, n.13, p. 255-264, 2001.

MACDONALD, A.; DALY, A.; DAVIES, P.; HALL, S.K.; RYLANCE, G.; CHAKRAPANI, A. Protein substitutes for PKU: What's new?, *J. Inherit. Metab. Dis.*, v. 27, p. 363-371, 2004.

MACDONALD, A.; HARRIS, G.; RYLANCE, G.; ASPLIN, D.; BOOTH, I.W. Abnormal feeding behaviours in phenylketonuria., *J Hum Nutr Diet* , v. 10, p. 163-170, 1997.

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

MACHEIX, J. J.; FLEURIET, A.; BILLOT J. Fruit phenolics. Boca Raton: CRC Press; 1990.

MAHAMADI, C.; NHARINGO, T. Competitive adsorption of Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions onto *Eichhornia crassipes* in binary and ternary systems. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 859–864, 2010.

MALEK, A.; FAROOQ, S.; “Comparison of Isotherm Models for Hydrocarbon Adsorption on Activated Carbon”, *AIChE Journal*, v. 42, p. 3191-3201, 1996.

MALKOC, E.; NUHOGLU, Y. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Cr(VI) onto waste acorn of *Quercus ithaburensis*. *Chemical Engineering and Processing*, v. 46, p. 1020–1029, 2007.

- MANE, V. S.; MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V. C. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash. *Journal of Environmental Management*, v. 84, p. 390–400, 2007.
- MANOCHA, S. Porous Carbons. *Sadhana*, v. 28, Parts 1 & 2, p. 335-348, 2003.
- MARSH, H., RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Activated Carbon, Elsevier Science & Technology Books, 536 p., 2006.
- MARTÍNEZ, M. L.; TORRES, M. M.; GUSMÁNS, C. A.; MAESTRI, D. M. Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells. *Industrial Crops and Products*, v. 23, p. 23–28, 2006.
- MARTINS, A.M.; FISBERG, R.M.; SCHMIDT, B.J. Fenilcetonúria: abordagem terapêutica. *Temas de pediatria NESTLÉ*, n. 54, p. 1-12, 1996.
- MARZZOCO, A.; TORRES, B. B. Bioquímica Básica. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1999. 360p.
- MASEL, R. Principles of Adsorption and Reaction on solid Surfaces. Wiley Series in Chemical Engineering. 1 Ed. 1996.
- MATOS, A. T. Apostila de Curso: Tratamento de resíduos agroindustriais. Fundação Estadual do Meio Ambiente. Maio de 2005. 34p.
- MCKAY, G. The adsorption of dyestuff from aqueous solution using activated carbon: analytical solution for batch adsorption based on external mass transfer and pore diffusion, *Chem. Eng. J.* 27, pp. 187–195, 1983.
- MEI, J.; MIN, H.; LÜ, Z. Enhanced biotransformation of l-phenylalanine to 2-phenylethanol using an in situ product adsorption technique, *Process Biochemistry*, v. 44, I. 8, p. 886-890, 2009.
- MIRA, N. V. M.; MARQUEZ, U. M. L.. Diagnoses and treatment of phenylketonuria. *Rev. Saúde Pública*, v. 34, n.1, p. 86-96, 2000.
- MITTAL, A. Adsorption kinetics of removal of a toxic dye, Malachite Green, from wastewater by using hen feathers. *Journal of Hazardous Materials*, v. B133, p. 196–202, 2006.
- MODLER, H.W. Milk processing. In: NAKAI, S.; MODLER, W. (Eds.). Food proteins: processing applications. Wiley-VCH, Inc., p.1-21, 2000.
- MOHAN, D.; CHANDER, S. Single component and multi-component adsorption of metal ions by activated carbons. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 177, p. 183–196, 2001.
- MOHAN, S.V., RAO, N.C., KARTHIKEYAN, J. Adsorptive removal of direct azo dye from aqueous phase onto coal based sorbents: a kinetic and mechanistic study. *J. Hazard Mater.*, v. B90, p. 189–204, 2002.
- MOHANTY, K.; JHA, M.; MEIKAP, B. C.; BISWAS, M.N. Preparation and Characterization of Activated Carbons from Terminalia Arjuna Nut with Zinc Chloride

Activation for the Removal of Phenol from Wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 44, n. 11, 2005.

MOLINA-SABIO, M., RODRÍGUEZ-REINOSO, F., CATURLA, F., SELÉS, M.J. Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid, *Carbon*, v. 33, p. 1105–1113, 1995a.

MONTEIRO, L.T.B.; CANDIDO, L.M.B. Phenylketonuria in Brazil: evolution and cases, *Rev. Nutr.*, v. 19, p.381-387, 2006.

MOREIRA, M. J. A.; FERREIRA, L. M. G. A. Equilibrium studies of phenylalanine and tyrosine on ion-exchange resins, *Chemical Engineering Science*, v. 60, p. 5022 – 5034, 2005.

MORENO, R. M., ALBUQUERQUE JUNIOR E.C., FRANCO, T. T. Predição da porosidade e capacidade de adsorção em carvões ativados utilizando iodo e azul de metileno Departamento de Processos Químicos, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2005.

MORENO-CASTILLA, C. *et al.* Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, v.42, p.83-94, 2004.

MOSZCZYNSKI, P., & IDZIAC, J. Preparation of enzymatic hydrolysates of casein depleted in phenylalanine. *Biochemistry and Microbiology*, v. 29, p. 302–306, 1993.

MOTTA, V. T. Bioquímica Clínica para o laboratório: princípios e interpretações. 4 ed. Porto Alegre: Editora Médica Missau, 2003. p. 75-103.

Mussatto, S. I. & Roberto, I. C., Xylitol: a sweetener with benefits for human health. *Braz. J. Pharm. Sci.*, v. 38, p. 401-413, 2002.

NAHIL, M. A.; WILLIAMS, P. T. Pore characteristics of activated carbons from the phosphoric acid chemical activation of cotton stalks, *Biomass and Bioenergy*, v. 37, p. 142-149, 2012.

NAIK, M.; MEHER, L. C.; NAIK, S. N.; DAS, L. M. Production of biodiesel from high free fatty acid Karanja (*Pongamia pinnata*) oil. *Biomass and Bioenergy*, v. 32, p. 354 – 357, 2008.

NAKANISHI, A.; TAMAI, M.; KAWASAKI, N.; ARAKI, M.; TANADA, S. Characterization of water adsorption onto carbonaceous materials produced from food wastes. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 255, p. 59–63, 2002.

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  $ZnCl_2$  and  $H_3PO_4$ , *J. Hazard. Mat.*, v. 119, p. 189-194, 2005.

NAMASIVAYAM, C.; KAVITHA, D. IR, XDR, and SEM studies on the mechanism of adsorption of dyes and phenols by coir pith carbon from aqueous phase. *Microchemical Journal*, vol. 82, p. 43 – 48, 2006.

NCIBI, M. C.; MAHJOUR, B.; SEFFEN, M. Investigation of the sorption mechanisms of metal-complexed dye onto *Posidonia oceanica* (L.) fibres through kinetic modelling analysis, *Bioresource Technology*, v. 99, p.5582–5589, 2008.

NEIVA JUNIOR, A. P. J.; FILHO, J. C. S.; TIESENHAUSEN, I. E. M. V. V.; ROCHA, G. P.; CAPELLE, E. R.; FILHO, C. C. C. C. Efeito de diferentes aditivos sobre os teores de proteína bruta, extrato etéreo e digestibilidade da silagem de maracujá. *Ciênc. agrotec., Lavras*, v. 31, n. 3, p. 871-875, maio/jun., 2007.

NEVES, R.A.M.; MIRA, N.V.M. de; MARQUEZ, U.M.L. Caracterização de hidrolisados enzimáticos de pescado. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, p. 101-108, 2004.

NGUYEN, C., DO, D. D. Preparation of carbon molecular sieves from macadamia nut shells. *Carbon*, 33 12, p. 1717-1725, 1995.

NJOKU, V.O., HAMEED, B.H. Preparation and characterization of activated carbon from corncob by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption, *Chemical Engineering Journal*, v. 173, p. 391-399, 2011.

NORZAKI, Y. & TANFORD, C., The solubility of amino acids and two glycine peptides in aqueous ethanol and dioxane solutions. Establishment of a hydrophobicity scale. *J. Biol. Chem.*, v. 246, p.2211-2217, 1971.

NOZAKI, Y. & TANFORD, C. The solubility of amino acids and two glycine peptides in aqueous ethanol and dioxane solutions. *The Journal of Biological Chemistry*, 246 (7), p. 2211-2217, 1971.

NUNES, A.A., FRANCA, A.S., OLIVEIRA, L.S. Activated carbons from waste biomass: an alternative use for biodiesel production solid residues. *Bioresour. Technol.*, v. 100, p. 1786–1792, 2009.

NUNES, D. L.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. de. Use of *Raphanus sativus* L. press cake, a solid residue from biodiesel processing, in the production of adsorbents by microwave activation. *Environmental Technology*, v. 32, p. 1073-1083, 2011.

NUPAD (Núcleo de Ações e Pesquisa em Apoio Diagnóstico – Faculdade de Medicina UFMG). *Triagem neonatal para Fenilcetonúria*. Disponível em: <<http://www.nupad.medicina.ufmg.br/triagem/fenilconceito.htm>> Acesso em 22 jul. 2008.

O'CONNOR, A.J.; HOKURA, A.; KISLER, J.; SHIMAZU, S.; STEVENS, W. G.; KOMATSU, Y. Amino acid adsorption onto mesoporous silica molecular sieves, *Separation and Purification Technology*, v. 48, p. 197-201, 2006.

OCAMPO-PEREZ, R.; LEYVA-RAMOS, R.; MENDOZA-BARRON, J.; GUERRERO-CORONADO, R. M. Adsorption rate of phenol from aqueous solution onto organobentonite: Surface diffusion and kinetic models, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 364, p. 195–204, 2011.

OLIVARES-MARÍN, M., FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, C., MACÍAS-GARCÍA, A., GÓMEZ-SERRANO, V. Thermal behavior of lignocellulosic material in the presence of phosphoric acid. Influence of the acid content in the initial solution, *Carbon*, v. 44, p. 2347–2350, 2006.

OLIVEIRA L. S., FRANCA A. S., LATINI A. F. Low cost food waste-based adsorbent for the removal of phenylalanine from aqueous solutions, *Abstracts/Journal of Biotechnology* 136S, S460–S495, 2008.

OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S. Conventional and Non-Conventional Thermal Processing for the Production of Activated Carbons from Agro-Industrial Wastes. In: James F. Kwiatkowski. (Org.). *Activated Carbon: Classifications, Properties and Applications*, chapter 3. New York: Nova Publishers, 2011, p. 205-238.

OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S. Low-cost adsorbent from agri-food wastes. In: Lorenzo V. Greco; Marco N. Bruno. (Eds.), *Food Science and Technology: New Research*. Nova Publisher, New York, cap. 4, 39 p., 2008.

OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S.; ALVES, T. M.; ROCHA, S. D. F. Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. *Journal of Hazardous Materials*, v. 155, p. 507 – 512, 2008a.

OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S.; MENDONÇA, J. C. F.; BARROS-JÚNIOR, M. C. Proximate composition and fatty acids profile of green and roasted defective coffee beans. *LWT*, v. 39, p. 235–239, 2006.

OLIVEIRA, M. E. B.; OLIVEIRA, G. S. F.; MAIA, G. A.; MOREIRA, R. A.; MONTEIRO, A. C. O. Aminoácidos Livres Majoritários no Suco de Caju: Variação ao Longo da Safra 1. *Rev. Bras. Frutic.*, v. 24, n. 1, p. 133-137, 2002.

OLIVEIRA, W.E.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; ROCHA, S. D. Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, p. 1073-1081, 2008b.

OSCIK, J.; COOPER, I.L. Adsorption. John Wiley & Sons, 1982.

OUTINEN, M. T., TOSSAVAINEN, O., HARJU, M., & LINKO, P. Method for removing phenylalanine from proteinaceous compositions, a product obtained and use thereof. Patents US5547687., 1996.

OWADES JL, RUBIN G, BRENNER MW. Determination of food tannins by ultraviolet spectrophotometry, *J Agric Food Chem*, v. 6, n. 1, p. 44-8, 1958.

PACHECO, M.T.B; DIAS N.F.G; BALDINI, V.L; TANIKAWA, C & SGARBIERI, V.C. Propriedades funcionais de hidrolisados obtidos a partir de concentrados proteicos do soro de leite. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, v.25, n.2, p.333-338, 2005.

PATNUKAO, P.& PAVASANT, P. Activated carbon from Eucalyptus camaldulensis Dehn bark using phosphoric acid activation, *Bioresource Technology*, v. 99, p.8540–8543, 2008.

PATNUKAO, P.; KONGSUWAN A.; PAVASANT, P. Batch studies of adsorption of copper and lead on activated carbon from Eucalyptus camaldulensis Dehn. Bark, *Journal of Environmental Sciences*, v. 20, Issue 9, p. 1028-1034, 2008.

PEREIRA Jr., N. Biomassas residuais de composição lignocelulósica para a produção de etanol e o contexto de refinaria. 2007 (Comunicação particular).

PERRY, J. Manual del Ingeniero Químico, Capítulo 16, Mc Graw Hill, 6 Ed, 1998.



PERUCH, B. M. G, Adsorção de corantes Têxteis em solução aquosa sobre carvão ativado e alumina ativada, Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 1997.

PERUZZO, L.C., Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2003. 80p. Tese de Mestrado.

PETERNELE, W. S. COSTA, A. C. S.; SALLO, F. S. Remoção do corante reativo azul 5g por adsorção em diferentes materiais lignocelulósicos, *Biomassa & Energia*, v. 3, n. 1, p. 49-56, 2006.

PIAO, L., LIU, Q., LI, Y., WANG, C. Adsorption of L-Phenylalanine on Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. C*, v. 112, p. 2857-2863, 2008.

PINTO JR., W. Diagnóstico pré-natal. *Ciênc. saúde coletiva*, v.7, n. 1, p.139-157, 2002.

POLLARD, S. J. T.; FOWLER, G. D.; SOLLARS, C. J.; PERRY, R. Low-cost Adsorbents for Waste and Wastewater Treatment: a review, *Sci. Total Environ.*, v. 116, p. 31-52, 1992.

POLOVINA, M.; BABIC, B.; KALUDEROVIC, B.; DEKANSKI, A. Surface characterization of oxidized activated carbon cloth, *Carbon*, v. 35, p. 1047- 1052, 1997. PUZIY A. M.; PODDUBNAYA O. I.; MARTINEZ-ALONSO A., SUAREZ-GARCIA F., TASCÓN, J. M. D. Oxygen and phosphorus enriched carbons from lignocellulosic material. *Carbon*, v. 45, p. 1941-1950, 2007.

PUZIY A. M.; PODDUBNAYA O. I.; MARTINEZ-ALONSO A., SUAREZ-GARCIA F., TASCÓN, J. M. D. Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin. *Carbon*, v. 43, p. 2857–2868, 2005.

PUZIY A. M.; PODDUBNAYA, O. I., MARTÍNEZ-ALONSO A., SUÁREZ-GARCIA F., TASCÓN J. M. D. Synthetic carbons activated with phosphoric acid. 1. Surface chemistry and ion binding properties. *Carbon*, v. 40, p. 1493–1505, 2002.

QADA, E. N. E.; ALLEN, S. J.; WALKER, G. M. Adsorption of Methylene Blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm. *Chemical. Engineering Journal*, v. 124, p. 103 – 110, 2006.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B.; ZHANG, Q.; ZHANG, W.; ZHANG, Q. Critical review in adsorption Kinetic models, *J Zhejiang Univ Sci*, v. 10, i.5, p.716-724, 2009.

Química - CBQ, 2007. Disponível em: 90 <<http://www.abq.org.br/cbq/2007/trabalhos/11/11-570-713.htm>>. Acessado em 04 Ag. 2012.

RAJKUMAR, B.J.M.; RAMAKRISHNAN, V. Infrared and laser Raman studies of l-phenylalanine l-phenylalaninium perchlorate and bis(dl-phenylalaninium) sulphate monohydrate, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 58, i. 9, p. 1923-1934, 2002.

RAMALHO, E. M. R. Adsorção Multicomponente de Fenóis. Tese (Doutorado) Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 249 p., 1993.

- RAMASWAMI, V.; SMITH, I. Phenylketonuria. *Curr. Paediatrics*, v. 7, p. 251-255, 1997.
- RAMOS, L. P. Aproveitamento integral de resíduos agrícolas e agro-industriais. In: Seminário Nacional sobre Reuso/Reciclagem de Resíduos Sólidos Industriais. São Paulo, 2000. Disponível em: <[http://www.cca.ufscar.br/lamam/disciplinas\\_arquivos/res/artigo\\_pretratamento.pdf](http://www.cca.ufscar.br/lamam/disciplinas_arquivos/res/artigo_pretratamento.pdf)>. Acessado em 18 jul. 2009.
- RAMOS, P. H.; GUERREIRO, M. C. ; RESENDE, E. C.; GONÇALVES, M. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto verde e ardido (PVA) do café. *Quim. Nova*, v. 32, n. 5, p. 1139-1143, 2009.
- REDLICH, O.; PETERSON, D.L. A useful adsorption isotherm, *J. Phys. Chem.* v. 63, p. 1024–1026, 1959.
- REFFAS, A.; V. BERNARDET, B. DAVID, L. REINERT, M. BENCHEIKH LEHOCINE, M. DUBOIS, N. BATISSE, L. DUCLAUX Carbons prepared from coffee grounds by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL, *J. Hazard. Mater.*, v. 175, i. 1–3, p. 779-788, 2010.
- RESTLE, J.; FATURI, C.; ALVES, D.C.F. et al. Substituição do grão de sorgo por casca de soja na dieta de novilhos terminados em confinamento. *Revista Brasileira de Zootecnia*, v.33, n.4, p.1009-1015, 2004.
- RODRIGUES, F. A. Avaliação da tecnologia de hidrólise ácida de bagaço de cana. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2007. Dissertação (Mestrado), Unicamp.
- RODRÍGUEZ-REINOSO F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 76, p. 271 – 294, 1998.
- RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Carbón Activado: Estructura, Preparación y Aplicaciones , *Revista Uniandes*, p. 66–69, 2005.
- ROMAO, C. C., SALVADOR, L., LOPES, T. A., BARROS, R. M., CONEGLIAN, C. M. R., BRITO, N. N., SOBRINHO, G. D., TONSO, S., PELEGRINI, R. Tratamento de efluentes da indústria de curtume. III Fórum de Estudos Contábeis, Centro Superior de Educação Tecnológica (CESET, UNICAMP), p.9. Campinas, 2003.
- RUTHVEN, D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes, Wiley, New York, 1984.
- RUTHVEN, D.M.; KAUL, B.K. Adsorption of aromatic hidrocarbons in NaX zeolite: Kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 32, p. 2053-2057, 1993.
- RUTHVEN, D.M.; WONG, F.; “Generalized Statistical Model for the Prediction of Binary Adsorption Equilibria in Zeolites”. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 24, p. 27-32, 1985.
- SABLINSKAS, V.; STEINER, G.; HOF, M. Applications. In: GAUGLITZ G.; VO-DINH T. (Ed.) Handbook of Spectroscopy. Weinheim: WILEY-VCH, p. 89-168, 2003.

- SALAME, I. I.; BAANDORZ, J. T. Role of surface Chemistry in adsorption of phenol on activated carbons, *Journal of Colloids and Interface Science*, v. 264, p. 307-312, 2003.
- SALZANO, J. R. I. Nutritional supplements: practical applications in sports, human performance and life extension. Symposium series 007; São Paulo; 1996-2002. p.75-202.
- SANKAR, M.; SEKARAN, G.; SADULLA, S.; RAMASAMI, T. Removal of diazo and triphenylmethane dyes from aqueous solutions through an adsorption process, *J. Chem. Technol. Biotechnol*, v. 74, p.337–344, 1999.
- SANTIAGO, M.; STUBER, F.; FORTUNY, A.; FABREGAT, A.; FONT, J. Modified activated carbons for catalytic wet air oxidation of phenol. *Carbon*, v. 43, p. 2134-2145, 2005.
- 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.
- SANTOS, M. F.; SANTOS NETO, A. L. C.; VASCONCELLOS, A. M. H. Hidrolisado enzimático para dietoterapia de fenilcetonúricos. *Biotechnol. Ciên. Desenv.*, v. 29, p. 152-157, 2003
- SARKAR, M.; ACHARYA, P.K.; BHATTACHARYA, B. Modeling the adsorption kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters, *J. Colloid Interf. Sci.*, v. 266, p. 28–32, 2003.
- SARKISSIAN, C.N.; GÁMEZ, A. Phenylalanine ammonia-lyase, enzyme substitution therapy for phenylketonuria, where are we now?, *Molecular Genetics and Metabolism*, v. 86, p.22-26, 2005.
- SAVOVA, D., APAK, E., EKINCI, E., YARDIM, F., PETROVA, N., BUDINOVA, T., RAZVIGOROVA, M. and Minkova, V. Biomass conversion to carbon adsorbents and gas, *Biomass and Bioenergy*, 21, 133–142, 2001.
- ŠCIBAN M.; KLAŠNJA M.; ŠKRBIÆ B. Adsorption of copper ions from water by modified agricultural by-products. *Desalination* 229, p.170–180,2008.
- SCRIVER C.R.; KAUFMAN, S.; EISENSMITH, R.C.; WOO, S.L.C. The hyperphenylalaninemias. In: SCRIVER C.R.; BEAUDET A.L.; SLY, W.S.; VALLE, D.eds. *Metabolic and molecular bases of inherited disease*. New York: McGraw-Hill.p.1015-1075, 1997.
- SEDMAN, J.; VAN DE VOORT, F. R.; ISMAIL, A. A. Attenuated Total Reflectance Spectroscopy: principles and applications in Infrared analysis of food. In: MOSSOBA, M. M. (Ed.) *Spectral Methods in Food Analysis*. Basel: Marcel Dekker, p. 397-426, 1999.
- SENTHILKUMAAR, S.; VARADARAJAN, P. R.; PORKODI, K.; SUBBHURAAM, C. V. Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 284, p. 78 – 82, 2005.

- SGARBIERI, V. C. Propriedades fisiológicas-funcionais das proteínas do soro de leite. *Revista de Nutrição*, v.17, n.4, dez. 2004.
- SGARBIERI, V.C. Proteínas em alimentos proteicos: propriedades, degradações, modificações. São Paulo: Editora-Livraria Varela, p. 1-60, 1996.
- SHI, Z.; NEOH, K. G.; KANG, E. T. Antibacterial and Adsorption Characteristics of Activated Carbon Functionalized with Quaternary Ammonium Moieties. *Materials and Interfaces, Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 46, p. 439 – 445, 2007.
- SHIELDS, J. E.; LOWELL, S. A method for the estimation of micropore volume and micropore surface área. *Powder Technology*, v. 36, p. 1 – 4, 1983.
- SHIMAMURA, S., TAMURA, Y., MIYAKAWA, H., SAITO, H., KAWAGUCHI, Y., ISOMURA, N., AKAZOME, Y., OCHI, H., KAWAMOTO, M. (1999). Peptide mixture and products thereof. Patents US 5952193.
- SHWANKE, R. O. Determinação da difusividade de hidrocarbonetos aromáticos em zeólitas e por métodos cromatográficos. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 115p., 2003.
- SILVA, M. C.; SILVA, V. D. M.; FERNANDES, T. F.; SILVESTRE, M. P.C. Preparation of whey protein concentrate hydrolysates with low phenylalanine content. *Nutrire: rev. Soc. Bras. Alim. Nutr. J. Brazilian Soc. Food Nutr.*, São Paulo, SP, v. 35, n. 1, p. 29-46, 2010.
- SILVA, S. S.; CARVALHO, R. R.; FONSECA, J. L. C.; GARCIA, R. B. Extração e Caracterização de Xilanas de Sabugos de Milho, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, p. 24-33, 1998.
- SILVA, V. D.; DE MARCO, M. L. M.; DELVIVO, F. M.; COELHO, J. V.; SILVESTRE M. P. Imobilização da pancreatina em carvão ativado e em alumina para o preparo de hidrolisados de soro de leite, *Acta Sci. Health Sci. Maringá*, v. 27, n. 2, p. 163-169, 2005.
- 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.
- SILVÉRIO, F. Adsorção de Aminoácidos em Hidróxidos Duplos Lamelares: Efeito da Temperatura, pH e Força Iônica do Meio. Ribeirão Preto: Departamento de Química da USP. Tese de Doutorado, 2004.
- SILVÉRIO, F.; REIS, M. J.; TRONTO, J.; VALIM, J. B. Adsorption of phenylalanine on layered double hydroxides: effect of temperature and ionic strength. *J Mater Sci*, v. 43, p. 434–439, 2008.
- SILVERSTEIN, M. R.; WEBSTER, F. X. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, 2000. 460 p.
- SING, K. S. W. Adsorption methods for the characterization of porous materials. *Advances in Colloid and Interface Science*, 76 -77, 3-11, 1998.

SING, K. S. W.; et. al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.*, v. 57, p. 603, 1985.

SING, K. S. W.; MOHAN, D.; SINHA, S.; TONDON, G. S.; GOSH, D. Color removal from wastewater using low-cost activated carbon derived from agricultural waste material. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 42, p. 1965 – 1976, 2003.

SISO M. I. G. The biotechnological utilization of cheese whey: a review *Bioresource Technol.*, v. 57, p. 1-11, 1996.

SMITH, I.; BEASLEY, M. G.; ADES, A. E. Intelligence and quality of dietary treatment in phenylketonuria. *Arch Dis Child.*, v.65, p. 472–478, 1990.

SOARES, A. G; Adsorção de Gases em Carvão Ativado de Celulignina, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, p. 15-25, Campinas, 2001.

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, R.D.L.; BIASUTTI, E.A.; CAPOBIANGO, M.; VIEIRA, C.R.; SILVA, V.D.M.;JANUÁRIO, J.N.; AGUIAR, M.J.B.; SILVESTRE, M. P.C. Preparation of enzymatic skim milk hydrolysates with low phenylalanine content. *Acta Farmaceutica Bonaerense*,v. 25, p. 325-332, 2006.

SOLOMONS, T. W. G. *Fundamentals of Organic Chemistry*, 4 ed, John Wiley & Sons Inc. New York, 1047 p., 1994

SOUZA, A. L., GARCIA, R., PEREIRA, O. G. Composição químico-bromatológica da casca de café tratada com amônia anidra e sulfeto de sódio. *Rev. Bras. Zootec.*, vol. 30, no. 3, supl.1, p. 983-991. 2001. Disponível em: <[www.scielo.br](http://www.scielo.br)>

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 ISSN 0103-4235 v.21, n.1, p. 37-46, jan./mar. 2010

SOUZA, O. SANTOS I., E. Aproveitamento de resíduos e subprodutos agropecuários pelos ruminantes. Disponível em <[www.cpatc.embrapa.br/index.php/idpagina=artigos&artigo=914](http://www.cpatc.embrapa.br/index.php/idpagina=artigos&artigo=914)> Acesso em 30 de Junho de 2011.

SOYA HANDBOOK, Centre Expertise Soya, Tetra Pak, 2003.

SPRONSEN, F. J. V.; RIJN, M. V.; BEKHOF, J.; KOCH, R.; SMIT P. G. Phenylketonuria: tyrosine supplementation in phenylalanine-restricted diets, *American Journal of Clinical Nutrition*, v. 73, n.. 2, p. 153-157, 2001.

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.

- STRELKO, J. V.; MALIK, DANISH, J. Characterization and metal sorptive properties of oxidized activated carbon, *J. Colloid Interface Sci.*, v. 250, p. 213-250 , 2002.
- STUART, B; ANDO, D. J. *Modern Infrared Spectroscopy*. 2. ed. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd., 1996. 180 p.
- SUAREZ-GARCIA, F., MARTINEZ-ALONSO, A., TASCÓN, J. M. D. A comparative study of the thermal decomposition of apple pulp in the absence and presence of phosphoric acid. *Polym. Degrad. Stab.* v. 75, p. 375-383, 2002.
- SUMANJIT; RANI S.; MAHAJAN R.K. Equilibrium, kinetics and thermodynamic parameters for adsorptive removal of dye Basic Blue 9 by ground nut shells and Eichhornia, *Arabian Journal of Chemistry*, v. xxx, p. xxx–xxx, 2012.
- SUN, Y.; WEBLEY, P. A. Preparation of activated carbons from corncob with large specific surface area by a variety of chemical activators and their application in gas storage, *Chemical Engineering Journal*, v. 162, p. 883-892, 2011.
- SUNDARAGANESAN, N.N.; SALEEM, H.; MOHAN, S. Vibrational spectra, assignments and normal coordinate analysis of 2-amino-5-bromopyridine. *Spectrochimica Acta*, v. 59, p. 1113-1118, 2003.
- SUZUKI, M. *Adsorption Engineering*. Elsevier Applied Science: Amsterdam, 278p, 1990.
- SWAISGOOD, H.E. Chemistry of milk proteins. In: FOX, P.F. (Ed.). *Developments in dairy chemistry. I. Proteins*. New York: pp.1-60, Applied Sciences Publishers, p. 1-60, 1982.
- SZENGYEL, Z.; ZACCHI, G.; VARGA, A.; RÉCZEY, K. Cellulase production of *Trichoderma reesei* Rut C 30 using steam-pretreated spruce. Hydrolytic potential of cellulases on different substrates. *Appl Biochem Biotechnol.* v. 84-86, p.679-691, 2000.
- TANCREDI, N.; MEDERO, N.; MOLLER, F.; PIRIZ, J.; PLADA, C., Phenol adsorption onto powdered and granular activated carbon, prepared from Eucalyptus wood, *J. Colloid Interface Sci.*, v. 279, p. 357- 363 , 2004.
- TAVARES, C. R. G.; VEIT, M. J.; COSSICHA, E. S.; GOMES-DA-COSTA, S. M.; GONZALES, A. M. Isotermas de Adsorção de Cobre (II) sobre Biomassa Fúngica Morta. Anais do IV Encontro Brasileiro de Adsorção – EBA, Rio de Janeiro – RJ, p.24 – 31, 2003.
- TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B., GOMES, A. S., Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno. *Química Nova*, Vol. 24, N° 6, 808-818, 2001.
- TEMKIN, M.J.; PYZHEV, V. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron Catalysts. *Acta Physicochim. URSS*, v. 12, p. 217–256, 1940.
- TESMER, E.; VETTER, M.; RAFFLER, G.; SCHWEIKHARDT, F. Process of making phenylalanine-free food for infants and small children. Milupa GmbH & Co. KG, Friedrichsdorf, Germany, Patents US 1996000682627, A23L 1/305, A23L 1/304;

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.

TORRES, D.P.M. Gelificação térmica de hidrolisados enzimáticos de proteínas do soro de leite bovino. Comportamento de sistemas aquosos mistos péptidos- polissacarídeos. Braga: Departamento de Engenharia Biológica da Universidade do Minho. 2005. 118p. (Dissertação, Mestrado em Biotecnologia/ Engenharia de Bioprocessos).

TRAHMS, C.M. Cuidado nutricional nos distúrbios metabólicos. In: MAHAN, L.K.; STUMP, S.E. *Alimentos nutrição e dietoterapia*. 9. ed. São Paulo: Roca, p. 745-775, 1998.

TREYBAL, R. E. Mass-transfer operations. New York: McGraw-Hill Book Company, 2. ed., 1968.

TSAI, W. T.; CHEN, H. C. Removal of malachite green from aqueous solution using low-cost chlorella-based biomass, *Journal of Hazardous Materials*, v. 175, p. 844–849, 2010.

TSAI, W.T., CHANG, C.Y., WANG, S. Y., CHANG, C. F., CHIEN, H.F., SUN, H.F., Preparation of activated carbons from corn cob catalyzes by potassium salts and subsequent gasification with CO<sub>2</sub>. *Bioresourse Technology*, v. 78, p.203-208, 2001.

TSAI, W.T.; CHANG, C.Y.; LEE, S.L. A low cost adsorbent from agricultural waste corn cob by zinc chloride activation. *Bioresourse Technology*, v. 64, p.211-217, 1997.

TSENG, R., TSENG, S., WU F. Preparation of high surface area carbons from corncob with KOH etching plus CO<sub>2</sub> gasification for the adsorption of dyes and phenols from water. *Colloids and SurfacesA: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 279, p. 69-78, 2006.

UFPA (Universidade Federal do Pará). Disponível em <[www.ufpa.br/eim/documentos/fenilcetonuria.pdf](http://www.ufpa.br/eim/documentos/fenilcetonuria.pdf)> Acesso em 3 de novembro de 2006.

VADIVELAN, V.; KUMAR, K.V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk, *J. Colloid Interf. Sci.* v. 286, p. 90–100, 2005.

VALDÉS, H.; SÁNCHEZ-POLO, M.; RIVERA-UTRILLA, J.; ZAROR, C. A. Effect of ozone treatment on surface properties of activated carbon. *Langmuir*, v 18, p.2111 – 2116, 2002.

VENTUROSOSO, R. C.; ALMEIDA, K. E.; RODRIGUES, A. M.; DAMIN, M. R.; OLIVEIRA, M. N. Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences vol. 43, n. 4, out./dez., 2007.

VIEIRA, E. C.; GAZZINELLI, G.; MARES-GUIA, M. Bioquímica Celular e Biologia Molecular. 2.ed. São Paulo: Atheneu, 1991. 360 p.

VIEIRA, R. S. Adsorção competitiva dos íons cobre e mercúrio em membranas de quitosana natural e reticulada, Dissertação (Mestrado), Campinas, SP, 162p., 2008.

VILAR, V. J. P.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. Methylene blue adsorption by algal biomass based materials: Biosorbents characterization and process behaviour. *Journal of Hazardous Materials*, v. 147, p. 120–132, 2007.

- WAITZBERG D. L. *Nutrição Oral, Enteral e Parenteral na Prática clínica*. São Paulo: Editora Atheneu. 2000.
- WANG, H.; ZHAO, X. Y.; YANG, W. S. *Acta Physica Sinica*, v. 49, n. 7, p. 1316-1320, 2000.
- WANG, S.; SOUDI, M.; LI, L.; ZHU, Z. H. Coal ash conversion into effective adsorbents for removal of heavy metals and dyes from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, v. 133, p. 243 – 251, 2006.
- WANG, Y.; GAO, H.; YEREDLA, R.; XU, H.; ABRECHT, M. Control of pertechnetate sorption on activated carbon by surface functional groups. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 305, p. 209–217, 2007.
- WEBB, P. A.; ORR, C.; *Analytical Methods in Fine Particle Technology*; Micromeritics Instruments Corp.; Norcross, p 24, 1997.
- WEBER JR., W.J.; MORRIS, J.C. *Advances in water pollution research*, Pergamon Press, NY, p. 231–266, 1962.
- WEBER, W.J.; MORRIS, J.C., Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanitary Eng. Div. Proceed. Am. Soc. Civil. Eng.*, v., p. 89 31–59, 1963.
- WIGMANS.T, *Industrial Aspects of Production an use of Activated Carbons*, Carbon 27, 1, 13-22, 1989.
- WRIGHT, J. E.I. A; FATIH, K. A, BROSSEAU, C. L. A; SHARON, S. O. B; ROSCOE L G. Phenylalanine adsorption on Pt: electrochemical impedance spectroscopy and quartz crystal nanobalance studies, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.550-551, p. 41-51, 2003.
- WU, F.C.; WU P.H.; TSENG, R.L., JUANG, R.S. Preparation of novel actived carbons from H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Pretreated corncob hulls with KOH activation for quick adsorption of dye and 4-chlorophenol, *Journalof Environmental Management*, v. 92, p. 708-713, 2011.
- WU, H.; ZHAO, Y.; NIEA, M.; JIANG , Z. Molecularly imprinted organic–inorganic hybrid membranes for selective separation of phenylalanine isomers and its analogue, *Separation and Purification Technology*, v. 68, p. 97–104, 2009.
- WU, X.; LIN, B. Model Modification of Binary Competitive Isotherm, *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, v.32, n. 17, p. 2465 — 2483, 2009.
- YAGMUR, E.; OZMAK M.; AKTAS, Z. A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy, *Fuel*, v. 87, p. 3278–3285, 2008.
- YAKOUT, S.M. SHARAF EL-DEEN, G. Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones, *Arabian Journal of Chemistry, In Press, Corrected Proof*, Available online 22 December 2011.
- YANG, Y.; CHUN, Y.; SHENG, G.; HUANG, M. pH-Dependence of Pesticide Adsorption by Wheat Residue-Derived Black Carbon. *Langmuir*, v. 20, p. 6736–6741, 2004.



YING, C.; *et al.* Review of modification on activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, v. 52, p.403-415, 2007.

YOSHIDA, H.; KISHIMOTO, N.; KATAOKA, T. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 50 n. 14, p. 2203-2210, 1995.

ZAFAR, M. N.; NADEEM, R.; HANIF, M. A. Biosorption of Nickel from Protonated Rice Bran. *Journal of Hazardous Materials*, v. 147, p. 687 - 695, 2006.

ZAWADZKI, J. Infrared spectroscopy in surface chemistry of carbons. In: Throver, P.A. (Ed.) In: *Chemistry and Physics of Carbon*, v. 21. Marcel Dekker, New York, p. 147–386, 1989

ZUO, S., LIU, J., YANG, J., CAI, X. Effects of the crystallinity of lignocellulosic material on the porosity of phosphoric acid-activated carbon, *Carbon*, v. 47, p. 3574 –3584, 2009b.

ZUO, S., YANG, J., LIU, J., CAI, X. Significance of the carbonization of volatile pyrolytic products on the properties of activated carbons from phosphoric acid activation of lignocellulosic material, *Fuel Processing Technology*, v. 90, p. 994–1001, 2009a.