

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
FACULDADE DE FARMÁCIA**

DIEGO LUIZ NUNES

**REMOÇÃO DE MELANOIDINAS APLICANDO
CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DE
TORTA DE NABO FORRAGEIRO CARBONIZADO
EM FORNO DE MICRO-ONDAS**

**Belo Horizonte, MG
2013**

DIEGO LUIZ NUNES

**REMOÇÃO DE MELANOIDINAS APLICANDO
CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DE
TORTA DE NABO FORRAGEIRO CARBONIZADO
EM FORNO DE MICRO-ONDAS**

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.

Área de concentração: Ciência de Alimentos

Orientadora: Prof.^a Adriana Silva França

Co-orientador: Prof. Leandro S. de Oliveira

**Belo Horizonte, MG
2013**

N972r Nunes, Diego Luiz.
Remoção de melanoidinas aplicando carvão ativado produzido a partir de torta de nabo forrageiro carbonizado em forno de micro-ondas / Diego Luiz Nunes. – 2013.
127 f. : il.

Orientadora: Profa. Adriana Silva França.
Co-orientador: Prof. Leandro S. de Oliveira.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Faculdade de Farmácia, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos.

1. Adsorção – Teses. 2. Melanoidina – Teses. 3. Nabo forrageiro – Teses. 4. Carvão ativado – Teses. 5. Maillard, Reação de – Teses. I. França, Adriana Silva. II. Oliveira, Leandro Soares de. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Faculdade de Farmácia. IV. Título.

CDD 664



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

DIEGO LUIZ NUNES

**REMOÇÃO DE MELANOIDINAS APLICANDO CARVÃO ATIVADO
PRODUZIDO A PARTIR DE TORTA DE NABO FORRAGEIRO
CARBONIZADO EM FORNO DE MICRO-ONDAS**

TESE APROVADA EM 26 DE ABRIL DE 2013

COMISSÃO EXAMINADORA

Adriana S. Franca
Profa. Dra. ADRIANA SILVA FRANÇA
Orientadora e Presidente da Comissão

Alexandre Gurgel
Prof. Dr. ALEXANDRE GURGEL

David L. Nelson
Prof. Dr. DAVID LEE NELSON

Leandro S. Oliveira
Prof. Dr. LEANDRO SOARES DE OLIVEIRA
Coorientador

Leandro Vinicius Alves Gurgel
Prof. Dr. LEANDRO VINÍCIUS ALVES GURGEL

Leticia Malta Costa
Profa. Dra. LETÍCIA MALTA COSTA

ao meu pai

Agradecimentos

Agradeço inicialmente a Deus, pela perseverança embasada em Sua presença na companhia de familiares, amigos e colegas.

Agradeço imensamente à minha família: pai (em memória), mãe, irmãos e minha esposa Sara que me incentivaram na caminhada a todo instante.

Aos meus professores orientadores Adriana França e Leandro Oliveira, que acreditaram em mim em momentos que nem eu mais acreditava.

Ao Prof. Roberto Junqueira, em nome do Colegiado do CPG, e suas funcionárias, Marilene e Úrsula, que tanto trabalharam para me incentivar e ajudar no longo percurso.

Aos meus amigos e colegas de laboratório, seja na UFMG ou na UFOP. Trabalhar com diferentes estruturas e variadas pessoas fez, a cada passo, ver as inúmeras realidades e possibilidades de crescimento.

Aos meus amigos e colegas do Departamento de Química da UFOP, ao qual tenho a honra de integrar o quadro permanente de professores. O incentivo e apoio para meus estudos e trabalhos de doutoramento foram essenciais.

Principalmente aos professores Sérgio Aquino, Robson Afonso e José Fernando que gentilmente cederam seus espaços, equipamentos e conhecimentos na execução e consolidação deste trabalho.

Agradeço aos meus alunos de graduação, pelos quais estudei e a quem ensinei um pouco mais de físico-química e processos de adsorção. É fato que quando se ensina, aprende-se duas vezes.

Aos meus grandes amigos, de infância e juventude, de colégio e universidade, que sempre me incentivaram na continuação do estudo, do trabalho e agora do ensino.

*"Os homens raramente aprendem
o que acham que já sabem."*

Barbara Ward (1954)

Resumo

Com o objetivo de avaliar os fenômenos na remoção de melanoidinas a partir de soluções aquosas, foram preparadas e caracterizadas soluções sintéticas pelo sistema glicose–glicina, formando os produtos da reação de Maillard. Um dos processos mais eficientes na remoção dessas moléculas é por meio da adsorção pela utilização de carvões ativados. Neste estudo foram produzidos 4 diferentes materiais adsortivos a partir da torta de nabo forrageiro, tendo sido carbonizados em forno micro-ondas após lavagem com água destilada ou ativantes químicos: ácido fosfórico, ácido nítrico ou hidróxido de potássio concentrados, na proporção mássica de 1:1. Foi avaliada a eficiência de produção de carvão, suas características físicas e químicas, como área superficial, grupos funcionais disponíveis e as alterações estruturais sofridas durante o processo de carbonização. Os materiais produzidos apresentaram pequena área superficial e baixa porosidade, o que contribui para exclusão de efeitos de capilaridade no processo adsortivo. A incorporação de grupos ativos foi comprovada pelo efeito na degradação termogravimétrica, por FTIR e pelo pH_{PCZ} . Os testes de adsorção de melanoidinas foram executados com auxílio de Planejamento de Experimentos para otimizar os parâmetros dos testes e os cálculos foram realizados com as equações originais dos modelos avaliados por regressão não-linear e análise de ajuste e da dispersão dos resultados. Para os carvões ativados com agentes ácidos, o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou, demonstrando a existência de um processo adsortivo mais simples e em monocamada. Para o material sem ativação química e com ativação por agente básico, o modelo de Freundlich foi o que apresentou melhores ajustes. A ativação química aumentou a capacidade adsortiva e o caráter favorável do processo adsortivo. A falta de ajuste ao modelo de DR comprovou a possibilidade de baixa porosidade dos materiais. Os modelos cinéticos resultaram melhores ajustes para o de pseudo-segunda ordem, o que pode supor que estes processos envolvem quimissorção. A análise dos coeficientes difusivos e de taxas de adsorção comprovou a existência de adsorção preferencial de moléculas pequenas. Os núcleos envolvidos são essencialmente grupos fenólicos, amínicos e/ou anéis aromáticos das moléculas de melanoidinas, capazes de realizar ligações de hidrogênio e interações π - π , responsáveis pela adsorção das primeiras moléculas. O bom ajuste ao modelo de Temkin adiciona a possibilidade de interação entre as moléculas adsorvidas, o que pode justificar a capacidade adsortiva observada. A análise termodinâmica comprovou que a adsorção de melanoidinas é um processo espontâneo, favorável e exotérmico.

Palavras-chave: adsorção, melanoidina, nabo forrageiro, ativação química.

Abstract

The removal of melanoidins from aqueous solutions is the objective of this work. The molecules, also called Maillard Reaction Products, were synthesized and characterized in a glucose–glycine system. The chemical stability and size distribution of the molecules were confirmed. The adsorption process with activated charcoal is commonly applied for the removal of melanoidins. Four different sorbents were carbonized in a microwave oven, using the *Raphanus sativus* press cake, an agricultural residue, as the precursor. The materials were individually processed after washing or after manual mixing with concentrated chemical agents, such as nitric acid, phosphoric acid and potassium hydroxide in a 1:1 mass ratio. All the sorbents were evaluated for efficiency of production, and their physical and chemical characteristics such as surface area, organic groups and the structural modifications that result from chemical and thermal processes were studied. All the activated charcoals had a minimum surface area and low porosity, which is desirable to avoid capillary effects in the adsorption mechanism evaluation. The impregnation by chemical groups was confirmed by the effects on the thermal degradation process, FTIR and the pH_{PZC} values. Adsorption experiments were performed for each sorbent previously organized by DOE. The quadratic model obtained was able to describe the influence of dose and the initial pH of the solution on the adsorbent. The influence of initial melanoidin concentration and the contact time were extensively discussed with the application of several classical equations, calculated by nonlinear regression methods. The adsorption by acid-treated charcoal could be described by the Langmuir model and presented a homogenous process and monolayer adsorption profile. For the directly carbonized material and the base-treated charcoal, the Freundlich model showed a better fit. For all the chemically treated materials, an increase in adsorption capacity and a favorable process was observed when evaluating the Langmuir model parameters. The low correlation values for the DR isotherm model corroborate the hypothesis of minimal porosity of the materials. The pseudo-second order kinetic model fitted best for all the sorbents. This fact could be allied to the possibility of a chemisorption process. The diffusion coefficients and adsorption rates presented a preferential adsorption for small molecules because of the profile observed when increasing the initial melanoidin concentration. Phenolic and amino groups and/or aromatic rings from melanoidin molecules are capable of interacting with the adsorbent surface via hydrogen bonds and π - π electronic forces. The Temkin model also returned good correlation values. This fact could increase the possibility of lateral interactions with the adsorbed molecules, justifying the adsorption capacity in the experiments. The thermodynamic analysis showed that the melanoidin adsorption is a spontaneous, favorable and exothermic process.

Key-words: adsorption, melanoidin, *Raphanus sativus*, chemical activation.

Sumário

Resumo	viii
Abstract	ix
Sumário	x
Lista de Tabelas	i
Lista de Figuras	ii
Lista de Abreviaturas e Siglas	iii
Lista de Símbolos	iv
1. Introdução Geral	5
2. Objetivo	7
2.1. Objetivos específicos	7
Capítulo 1	8
1. Introdução	9
2. Métodos	11
2.1. Produção da solução de melanoidinas	11
2.2. Análise da concentração de melanoidinas	12
3. Resultados e Discussões	13
3.1. Preparo da solução de melanoidinas	13
4. Conclusões	17
Capítulo 2	18
1. Introdução	19
1.1. Resíduos agrícolas	20
1.2. Produção de carvão ativado	22
2. Métodos	23
2.1. Matéria-prima	23
2.2. Produção do carvão ativado	23
2.3. Caracterização dos Materiais Adsorventes	25
2.3.1. Determinação de superfície específica	25
2.3.2. Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)	25
2.3.3. Determinação dos grupos funcionais	26
2.3.4. Análise termogravimétrica	26

3. Resultados	27
3.1. Produção do material adsorvente	27
3.2. Caracterização dos Materiais Adsorventes	30
4. Conclusão	41
Capítulo 3	43
1. Introdução	44
2. Métodos	46
3. Resultados	51
3.1. Estudo do processo de adsorção de melanoidinas	51
3.1.1. Estudo da influência da dosagem de carvão	54
3.1.2. Efeito do pH inicial na adsorção	56
3.1.3. Estudo do equilíbrio no processo de adsorção	58
3.1.4. Estudo cinético do processo adsorativo	65
4. Conclusão	76
Capítulo 4	78
1. Introdução	79
2. Métodos	80
2.1. Experimentos de adsorção	81
3. Resultados e discussão	81
3.1. Equilíbrio de adsorção	88
3.2. Análise termodinâmica	92
4. Conclusões	96
Apêndice	99
A	99
Referências	103

Lista de Tabelas

Tabela I.1: Distribuição de tamanho para moléculas de melanoidinas em concentração de 1,511 mmol/L.....	16
Tabela II.1: Eficiência de produção de carvão ativado.....	29
Tabela II.2: Densidade dos carvões produzidos	30
Tabela II.3: Resultados da análise pelo método BET para área superficial e outras características físicas.	31
Tabela III.1: Variação dos parâmetros e seus níveis avaliados nos testes de adsorção de melanoidinas	47
Tabela III.2: Ordem e níveis avaliados para cada parâmetro.....	47
Tabela III.3: Equações utilizadas para modelagem	50
Tabela III.4: Valores experimentos e preditos dos testes de adsorção conforme planejamento computacional.....	52
Tabela III.5: Resultados de regressão não-linear para os ajustes dos dados experimentais aos modelos de equilíbrio estudados.	59
Tabela III.6: Trabalhos sobre remoção de melanoidinas	60
Tabela III.7: Valores de ajuste por regressão não-linear aos modelos cinéticos estudados e seus parâmetros	68
Tabela III.8: Estudos cinéticos de adsorção de melanoidinas na literatura.....	72
Tabela IV.1: Equações termodinâmicas.....	80
Tabela IV.2: Determinação da massa molecular media de melanoidinas por cromatografia de exclusão em diferentes concentrações	82
Tabela IV.3: Parâmetros de cinética e difusão calculados em diferentes modelos para adsorção de melanoidinas.....	87
Tabela IV.4: Parâmetros calculados para os modelos de equilíbrio de adsorção de melanoidinas em diferentes temperaturas.....	89
Tabela IV.5: Valores energéticos para adsorção de melanoidinas.....	93
Tabela A1: Coeficientes dos ajustes quadráticos para análise de superfície de resposta do planejamento de experimentos, com seus valores estatísticos.....	100

Lista de Figuras

Figura I.1: Exemplos de moléculas de melanoidinas obtidas no sistema glicina-glicose (adaptado de: WANG; QIAN; YAO, 2011).	11
Figura I.2: Curva de calibração para determinação da concentração de melanoidinas em UV-Vis a 420nm	14
Figura I.3: Espectros DRIFT da mistura reacional de PRM (–) no início e (–) no final da reação.	15
Figura I.4: Cromatograma de exclusão de tamanho para solução estoque de melanoidinas.	16
Figura II.1: Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para o CA-AN.	32
Figura II.2: Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para o CA-AF.	32
Figura II. 3: Espectro de DRIFT para o material (–) in natura e (–) após a queima.	36
Figura II. 4: Espectros de DRIFT para os carvões ativados com e sem ativação química.	36
Figura II.5: Análise TGA-DTA para NF-in.	39
Figura II.6: Análise TGA-DTA para o carvão ativado com HNO ₃ .	39
Figura II.7: Análise TGA-DTA para o carvão ativado com H ₃ PO ₄ .	40
Figura III.8: Efeito da massa de carvão ativado na capacidade adsorptiva e eficiência de remoção de melanoidinas em concentração inicial de 900 mg/L e pH natural.	55
Figura III.9: Avaliação da influência do pH inicial da solução de melanoidinas (900 mg/L) na capacidade adsorptiva de carvões à 12 g/L.	57
Figura III.10: Relação dos coeficientes de correlação e a dispersão de erros dos modelos de (♦) Langmuir, (■) Freundlich e (▲) Temkin aplicados aos CA.	62
Figura III.11: Dados experimentais de equilíbrio e melhores isotermas modeladas para (♦) CA-NA e (■) CA-AF Langmuir, (▲) CA-in e (X) CA-HP Freundlich.	62
Figura III.12: Curvas cinéticas para os quatro adsorventes testados. De cima para baixo: CA-AN, CA-AF, CA-in, CA-HP, com as concentrações iniciais de melanoidinas: (♦) 400, (■) 600, (▲) 800, (X) 900, (⊗) 1000 e (●) 1200 mg/L.	67
Figura III.13: Diagramas de análise combinada de parâmetros estatísticos de regressão para diferentes CA pelos modelos: (♦) Pseudo-primeira ordem, (■) Pseudo-segunda ordem, (▲) Ritchie n=2, (X) Ritchie genérico e (⊗) Elovich	70
Figura IV.1: Efeito da temperatura (■) 25 °C, (■) 35 °C e (■) 50 °C na capacidade adsorptiva em diferentes concentrações iniciais.	83
Figura IV.2: Diagrama de parâmetros estatísticos de regressão dos modelos para: (♦) PSO 25 °C, (■) Ritchie 25 °C, (▲) PSO 35 °C, (X) Ritchie 35 °C, (⊗) PSO 50 °C e (●) Ritchie 50 °C.	85
Figura IV.3: Dados experimentais de avaliação cinética e as curvas melhores ajustadas, conforme modelo PSO para: (♦) 0,189-25 °C, (■) 0,755-25 °C, (▲) 1,551-25 °C, (X) 0,189-35 °C, (⊗) 0,755-35 °C, (●) 1,551-35 °C, (+) 0,189-50 °C, (-) 0,755-50 °C e (–) 1,551-50 °C.	85
Figura IV.4: Diagrama de difusão de Weber e Morris para adsorção de melanoidinas a (♦) 25 °C, (■) 35 °C e (▲) 50 °C na concentração inicial de 0,189 mmol/L	88
Figura IV.5: Dados experimentais de equilíbrio e as isotermas de Langmuir para (♦) 25 °C, (■) 35 °C, (▲) 50 °C.	90
Figura IV.6: Espectro de FTIR para CA-AF (a) antes e (b) após a adsorção de melanoidinas	91
Figura IV.7: Variação das constantes de PSO em diferentes concentrações iniciais (♦) 0,189, (■) 0,755 e (▲) 1,511 mmol/L em diferentes temperaturas.	94
Figura A1: Diagrama de níveis para a variação da capacidade adsorptiva de melanoidinas pela variação da quantidade de adsorvente pela concentração inicial de melanoidinas. pH inicial definido como 7. (a) CA-AF, (b) CA-AN, (c) CA-HP e (d) CA-in.	101
Figura A 2: Diagrama de níveis para a variação da capacidade adsorptiva de melanoidinas pela variação do pH inicial pela concentração inicial de melanoidinas. Quantidade de carvão definida como 12,5 g/L. (a) CA-AF, (b) CA-AN, (c) CA-HP e (d) CA-in.	102

Lista de Abreviaturas e Siglas

CA	Carvão ativado
CA-AF	Carvão ativado com ácido fosfórico
CA-AN	Carvão ativado com ácido nítrico
CA-HP	Carvão ativado com hidróxido de potássio
CA- <i>in</i>	Carvão ativado sem ativação química
DOE	Design of Experiments, em português: Planejamento de Experimentos
FTIR / DRIFT	Fourier Transform Infrared e Diffuse Reflectance Fourier Transform, em português Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Difusa com Transformada de Fourier
pH _{PCZ}	Ponto de Carga Zero
PRM	Produtos da Reação de Maillard
PSO	Pseudo-segunda Ordem
SSR	Sum of Square Residues, em português, soma do quadrado dos resíduos
TGA-DTA	Para análise termogravimétrica e termodiferencial
UV-vis	Relativo à análise espectrofotométrica na região de comprimento de luz do ultravioleta e visível

Lista de Símbolos

b (J/mol)	Coeficiente relativo a energia de adsorção - Temkin
C_0 (mg/L)	Concentração inicial de adsorvato
C_e (mg/L)	Concentração da solução no equilíbrio
D_f (m ² /min)	Coeficiente de difusão em filme de Crank
D_{id} (mg/m ²)	Coeficiente de difusão de Boyd
E_a (J/mol)	Energia de ativação de adsorção
K_{DR}	Constante do modelo de Dubinin-Radushkevich
K_F (mg ^{1-(1/n)} L ^{1/n} / g)	Constante do modelo de Freundlich
K_{id} (mg/g.min ^{0,5})	Constante de difusão intrapartícula de Weber e Morris
K_L (L/mg)	Constante do modelo de Langmuir
K_{p1} (min ⁻¹)	Constante de taxa de adsorção para modelo de pseudo-primeira ordem
K_{p2} (g/mg.min)	Constante de taxa de adsorção para modelo de pseudo-segunda ordem
K_R (min ⁻¹)	Constante do modelo de Ritchie
K_T (L/mg)	Constante do modelo de Temkin
n	Constante de intensidade adsortiva de Freundlich
n	Números de sítios ocupados por molécula - Temkin
q_e (mg/g _{CA})	Capacidade adsortiva no equilíbrio
q_{max} (mg/g _{CA})	Capacidade adsortiva teórica máxima
q_t (mg/g _{CA})	Capacidade adsortiva no instante t
R (8,314 J/mol.K)	Constante universal dos gases
T (K)	Temperatura
t (min)	Tempo
α (mg/g.min)	Taxa inicial de adsorção – Elovich
B	Fração de sítios disponíveis – Ritchie
β (mg g ⁻¹)	Coeficiente de dessorção – Elovich
θ_0	Coeficiente de cobertura superficial em $t=0$ - Ritchie

1. INTRODUÇÃO GERAL

Partindo do ponto de vista que os alimentos são bens essenciais para os seres humanos, o desenvolvimento da ciência, tecnologia e engenharia em toda a sua cadeia é primordial para garantir a segurança alimentar do planeta. A área de pesquisa em processos de escurecimento não enzimático de alimentos é foco de estudos e desenvolvimentos há muito tempo. Maillard, em 1912, enunciou o conjunto de reações que é, provavelmente, o mais complexo arranjo reacional envolvendo diferentes tipos de moléculas. Como produtos, são formadas moléculas de variados tipos, distintas massas e funções que podem proporcionar não apenas cor, mas também desenvolver os odores e o paladar dos alimentos (DAVIES; WEDZICHA; GILLARD, 1997).

Os processos de formação dos produtos da reação de Maillard (PRM) são amplamente estudados, mas ainda assim muito dos agentes intermediários e as composições finais são pouco previsíveis. Principalmente em sistemas *in natura*, no processamento real de alimentos, a complexidade das reações é desconhecida (BRANDS; van BOEKEL, 2002; OBRETENOV; VERNIN, 1998; WANG; QIAN; YAO, 2011). Entretanto existem sistemas modelo, de síntese controlada de melanoidinas, que auxiliam na ampliação da fronteira do conhecimento desta importante área da ciência de alimentos (BERNARDO; EGASHIRA; KAWASAKI, 1997; DAVIES; WEDZICHA; GILLARD, 1997). O estudo do comportamento do sistema glicose-glicina e a caracterização dos seus produtos é o objeto de estudo do Capítulo 1.

Os estudos em sistemas sintéticos de melanoidinas tem auxiliado no conhecimento dos principais intermediários reacionais e que os PRM são função essencialmente dos reagentes e das condições reacionais, tais como pH, temperatura e agentes oxidantes. O interesse industrial para o processamento de alimentos também se desenvolveu e se fixou no controle das características dos alimentos que sofrem alterações, desejadas ou não, pela ocorrência da reação de Maillard. Isso pode ocorrer em indústrias como de café, cerveja, laticínios e panificação, que necessitam conhecer os parâmetros para controlar e, se necessário corrigir, o escurecimento dos alimentos (BEKEDAM *et al.*, 2006; HOFMANN, 1998; LINDENMEIER; HOFMANN, 2004).

Um das principais conclusões obtidas é que dificilmente o escurecimento não enzimático poderá ser evitado, logo, ações para remover ou tratar tais produtos vêm se tornando importantes (NASEHI; ANSARI; SARSHAR, 2012; RUFIAN-HERNARES; MORALES, 2007). As pesquisas em remoção de melanoidinas em correntes de efluentes industriais é uma das áreas de grande importância devido ao seu apelo ambiental (CARABASA *et al.*, 1998; FIGARO *et al.*, 2006).

Sabe-se que a aplicação de carbonatação pode quebrar os centros cromóforos e reduzir a percepção de cor. Entretanto, a remoção efetiva dos PRM é normalmente realizada pela utilização de materiais adsorventes, desde carvões ativados a biossorção (BERNARDO; EGASHIRA; KAWASAKI, 1997; DOLPHEN; THIRAVETYAN, 2011; FIGARO *et al.*, 2009). O Capítulo 2 visa discutir a produção de diferentes materiais adsorventes e caracterizá-los físico-quimicamente.

A adsorção de melanoidinas sintéticas ou em sistemas naturais pela aplicação de carvões ativados tem sido estudada através do ajuste de modelos de equilíbrio como o de Langmuir e o de Freundlich (FIGARO *et al.*, 2009; SATYAWALI; BALAKRISHNAN, 2007). Quanto a cinética, normalmente são avaliados os modelos de pseudo-segunda ordem ou de Elovich, a fim de investigar os mecanismos envolvidos no processo (CARABASA *et al.*, 1998; SERPEN; ATAÇ; GÖKMEN, 2007). Este é o foco de estudo para o Capítulo 3, realizar testes de adsorção e com auxílio de modelos, caracterizar o processo de remoção das melanoidinas.

O Capítulo 4 visa o estudo mais aprofundado do processo adsorptivo, pela aplicação de um dos materiais desenvolvidos no Capítulo 2, avaliando seu desempenho de forma intimista na definição de um mecanismo de adsorção dos PRM. Normalmente os estudos e modelagem de processos adsorptivos avaliam o sistema como um todo, sendo necessário o desenvolvimento de estudos que possam esclarecer os mecanismos e grupos químicos envolvidos. Logo, o principal objetivo é sanar lacunas no conhecimento das funções químicas e efeitos físico-químicos envolvidos no processo adsorptivo.

2. OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo principal estudar e elucidar o mecanismo de adsorção de melanoidinas em soluções aquosas pela aplicação de carvão ativado, discutindo os efeitos envolvidos na fixação das moléculas na superfície do adsorvente e investigando o comportamento adsortivo em diferentes condições de sistema e de equilíbrio.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

a) Estudar e realizar o processo de formação de melanoidinas sintéticas no sistema glicose – glicina e avaliar métodos de análise dos produtos;

b) Avaliar diferentes agentes químicos como etapa de ativação química na produção e caracterização de carvões ativados carbonizados em forno micro-ondas a partir de resíduos agrícolas;

c) Verificar o desempenho e características da adsorção de melanoidinas para cada adsorvente produzido e a influência de parâmetros de processo, tais como concentração inicial de PRM, dosagem de carvão, pH, tempo e temperatura de contato.

d) Caracterizar os processos adsortivos, evidenciando as possíveis características que controlam a remoção de melanoidinas em soluções aquosas;

e) Por meio de estudos de equilíbrio, cinética e da termodinâmica, investigar os possíveis mecanismos envolvidos na adsorção de melanoidinas.

Capitolo 1

Melanoidinas

"L'única gioia al mondo è cominciare..."

Cesare Pavese

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de tecnologias agrícolas e industriais possibilita o aumento e a melhor disponibilidade dos produtos alimentícios, que sofrem processamentos em diferentes extensões. Os processos industriais para tratamento e fornecimento de alimentos induzem uma série de transformações físicas, químicas e até biológicas, cujo interesse seja aumentar a aceitabilidade do consumidor, melhorar as qualidades nutricionais e até aumentar o período de disponibilidade do alimento no mercado (MARTINS; JONGEN; van BOEKEL, 2000). Durante os processamentos, principalmente aqueles que envolvem aquecimento, ocorre a formação dos Produtos da Reação de Maillard (PRM) (DAVIES; WEDZICHA; GILLARD, 1997).

A série de reações químicas em cadeia, denominadas reação de Maillard, forma compostos intermediários altamente reativos, que reagem entre si formando novos produtos. São normalmente reações de polimerização, ciclização, desidratação e condensação, resultando em moléculas com a coloração marron-caramelo, cuja mistura é comumente chamada de melanoidinas (BERNARDO; EGASHIRA; KAWASAKI, 1997; LABUZA *et al.*, 1994). Como recentemente revisado por Wang, Qian e Yao (2011), tais produtos possuem uma elevada massa molar e suas principais características variam em função dos reagentes iniciais disponíveis no alimento e das condições reacionais, ou seja, do tipo de processamento executado. Devido às complexas variações, a composição química e estruturas de melanoidinas são relativamente desconhecidas.

Os produtos da reação de Maillard (PRM) possuem grande complexidade devido à mistura de vários componentes de diferentes pesos moleculares, com grupamentos orgânicos como aldeídos, cetonas, dicarbônios, acrilamidas e aminas heterocíclicas, todos estes contribuindo para a cor e odores característicos das melanoidinas (LINDENMEIER; FAIST; HOFMANN, 2002).

Melanoidinas estão largamente presentes em diversos alimentos diários, tais como café, cacau, pães, chás e mel, e já foram comprovadas suas ações antioxidantes e probióticas (BORRELLI; FOGLIANO, 2005; RUFÍÁN-HENARES; MORALES, 2007). Elas são responsáveis pela formação de cor em alimentos

termicamente processados e podem contribuir para a textura e odor dos alimentos e atuar favoravelmente como ligantes de importantes micronutrientes, como metais. Devido às propriedades antioxidantes, são altamente tóxicas a micro-organismos (FAHY *et al.*, 1997; OBRETENOV; VERNIN, 1998), fornecendo alta demanda química de oxigênio ao meio em que se encontram (SINGH *et al.*, 2007).

Como avaliado por Morales (2002), o tipo de aminoácido presente determina as propriedades aniônicas das melanoidinas, sendo que processos contendo lisina ou glicina produzem PRM negativamente carregados mesmo em pH neutro (KWAK *et al.*, 2005). As melanoidinas alimentícias são normalmente compostos aniônicos cromóforos contendo frações de moléculas de baixa a elevada massa molar (como produtos de polimerização das moléculas de baixa massa).

Apesar da grande quantidade de pesquisas realizadas, como revisado por Wang, Qian e Yao (2011), as características e propriedades estruturais dos PRM não estão bem definidas, tanto para melanoidinas em sistemas alimentares ou em modelos de açúcares e aminoácidos. Pesquisas tem demonstrado que a produção de melanoidinas em sistemas modelo sob aquecimento e refluxo, gera produtos com baixa massa molar com componentes cromóforos e estruturas que promovem cor ao meio. Em termos gerais, o pH inicial da solução é o fator determinante na formação de cromóforos enquanto a temperatura e o tempo de reação influenciam na massa molar das moléculas finais (BRANDS; van BOEKEL, 2002; DAVIES; WEDZICHA; GILLARD, 1997).

Um dos processos muito estudados de sistemas modelos de PRM foi definido por Bernardo, Egashira e Kawsaki em 1997, na reação entre glicina e glicose em fase aquosa sob aquecimento a 95 °C e refluxo por sete horas. As pesquisas de Ames (1998), Davies, Wedzicha e Gillard (1997), Hofmann (1998), Monti, Bailey e Ames (1998), Rotstein, Sing e Valentas (1997), Silván *et al.* (2006), Satyawali e Balakrishman (2007) e Simaratanamongkol e Thiravetyan (2010), visaram elucidar o processo de formação dos produtos da reação de Maillard, bem como a cinética e possíveis rotas reacionais, sempre com considerável complexidade de acompanhamento, detecção e quantificação dos resultados.

Alguns exemplos de estruturas químicas obtidas no sistema glicina-glicose para PRM estão dispostos na FIGURA, sendo produtos da formação de melanoidinas. Cabe ressaltar que os produtos obtidos em processamento de

alimentos são mais complexos e variáveis, devido à infinidade de reagentes disponíveis (WANG; QIAN; YAO, 2011).

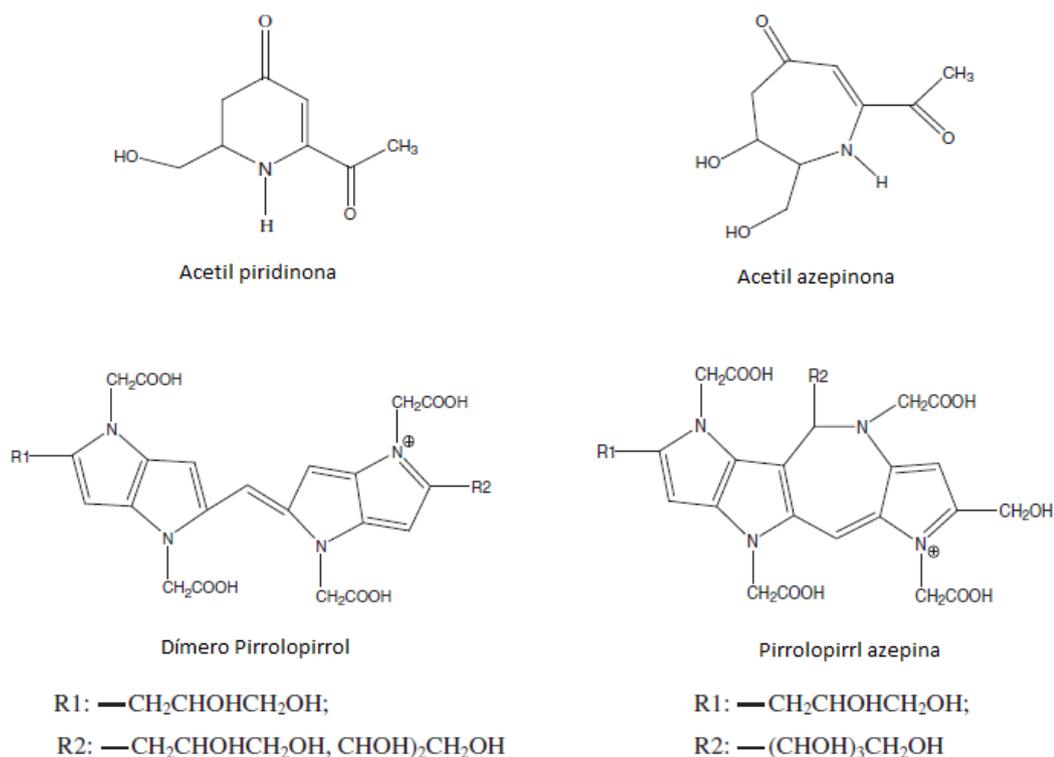


Figura 1.1: Exemplos de moléculas de melanoidinas obtidas no sistema glicina-glicose (adaptado de: WANG; QIAN; YAO, 2011).

Diante do exposto, este trabalho visa estudar o modelo reacional no sistema glicina e glicose, avaliando métodos analíticos de caracterização e quantificação dos produtos obtidos.

2. MÉTODOS

2.1. PRODUÇÃO DA SOLUÇÃO DE MELANOIDINAS

Vários estudos avaliam o comportamento de soluções de produtos da reação de Maillard, produzidos com diversos tipos de açúcares e aminoácidos (BRANDS; van BOEKEL, 2002; MORENO-CASTILLA, 2004; OBRETENOV; VERNIN, 1998) sendo o sistema mais estudado a reação entre glicose e glicina (BORRELLI *et al.*,

2002; DAVIES; WEDZICHA; GILLARD, 1997; FIGARO *et al.*, 2006; LEONG; WEDZICHA, 2000; MARTINS; van BOEKEL, 2003, 2005; SERPEN; ATAÇ; GÖKMEN, 2007; SHEN, TSENG; WU, 2007; SIMARATANAMONGKOL; THIRAVETYAN, 2010).

A produção da solução contendo moléculas escuras, ou produtos da reação de Maillard (PRM), foi realizada como descrito em Bernardo, Egashira e Kawsaki (1997) pela mistura de 4,5 g de glicose, 1,88 g de glicina, e 0,42 g de bicarbonato de sódio em 100 mL de água destilada, mantida sob agitação e aquecimento à 95 °C, acoplado a sistema de refluxo, por 7 horas. A solução obtida foi transferida para um balão volumétrico de 200 mL, sendo esta a solução-estoque com concentração de 0,35 mol/L, ou equivalente a 31,9 g/L do sistema glicose-glicina.

2.2. ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE MELANOIDINAS

A verificação da concentração da solução de melanoidinas foi realizada acompanhando a adsorção por espectrofotometria em 420 nm conforme amplamente aplicado (BERNARDO; EGASHIRA; KAWASAKI, 1997; SERPEN; ATAÇ; GÖKMEN, 2007; WANG; QIAN; YAO, 2011). Outros comprimentos de onda foram também acompanhados, como 280, 360, 470 e 490 nm, como verificado em outros estudos (BORRELLI *et al.*, 2002; MARTINS; van BOEKEL, 2005; MONTI; BAILEY; AMES, 1998; OBRETENOV; VERNIN, 1998), a fim de determinar a estabilidade e linearidade de detecção.

A reação também foi acompanhada por espectroscopia de infravermelho. As análises foram realizadas em equipamento IRAffinity-1 (Shimadzu, Japão), com um detector DLATGS (Deuterated Triglycine Sulfate Doped with L-Alanine). As leituras foram na faixa de 4000-400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , 20 leituras, realizadas em atmosfera seca a 20 °C. Os espectros em DRIFT foram analisados qualitativamente pela relação de picos e bandas dos possíveis grupos funcionais presentes.

Foram realizadas análises por cromatografia líquida de alta eficiência, utilizando detector de arranjo de diodos HPLC-DAD Shimadzu com coluna de fase reversa com tamanho de partícula de 3 μm e comprimento de 150 mm. A eluição foi

realizada pela mistura água-metanol com gradiente de 5 a 95 % de metanol por 21 minutos adicionado de 6 minutos de estabilização do sistema, com fluxo de 0,5 mL/min (MONTI; BAILEY; AMES, 1998; SHEN, TSENG; WU, 2007), determinados diretamente no equipamento. O detector foi configurado para leitura de absorção da energia luminosa em todo o comprimento de onda na região do UV e visível.

Também no campo da cromatografia, foram realizadas análises por cromatografia de exclusão, com fluxo isocrático de solução tampão fosfato 0,1 M de pH 6,8 a 1,0 mL/min, em UPLC-DAD Shimadzu[®]. Foi utilizada a coluna de exclusão cromatográfica Bio-Sep-SEC-S 2000 (Phenomenex[®]) e leitura em 280 nm conforme região de maior absorção energética e calibração do equipamento. Foram realizadas análises em UPLC-MS equipado com coluna de fase reversa para confirmar a distribuição das massas molares observadas pela cromatografia de exclusão.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. PREPARO DA SOLUÇÃO DE MELANOIDINAS

Conforme descrito nas metodologias de Bernardo, Egashira e Kawasaki (1997) e Wang, Qian e Yao (2011), a produção da solução estoque de melanoidinas deve ser realizada reagindo quantidades estequiométricas de glicose e glicina sob aquecimento, com adição de pequena quantidade de bicarbonato de sódio para catalisar a reação. Tal procedimento deve ser realizado em balão de fundo chato com aquecimento direto em chapa aquecedora e a temperatura da mistura reacional rigorosamente controlada em 95 °C. Foram realizados testes de produção em banho-maria, mas o escurecimento da solução, fruto da produção de moléculas escuras via reação de Maillard, não foi percebido mesmo após 4 horas de aquecimento.

A solução estoque de melanoidinas foi preparada na véspera dos ensaios de testes e armazenada em frascos âmbar por curto período de tempo. A armazenagem por maiores períodos, em média 5 dias, ocorre a formação de micelas na solução, fruto da polimerização de moléculas de maior massa molar (MARTINS; van

BOEKEL, 2005), alterando o perfil de tamanho dos componentes em solução (DAVIES; WEDZICHA; GILLARD, 1997). Foi verificado que períodos de armazenagem inferiores a 12 horas não resultam em diferenças significativas nas condições iniciais da solução, logo após sua síntese.

A concentração de PRM, melanoidinas em solução, foi determinada como sendo a massa dos reagentes solubilizada, considerando que houve reação completa entre os aminoácidos e carboidratos simples envolvidos, como discutido por Bernardo, Egashira e Kawasaki (1997), Borelli *et al.* (2002) e Dolphen e Thiravetyan (2011). A solução foi quantificada pela absorbância em espectrofotometria a 420 nm, conforme padrão ICUMSA¹ para quantidade de cor em soluções de açúcar. Foi determinada a curva de calibração, em variados comprimentos de ondas, sendo o aplicado nesta etapa do trabalho, apenas a 420 nm, ilustrado a curva da Figura 1.2 **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

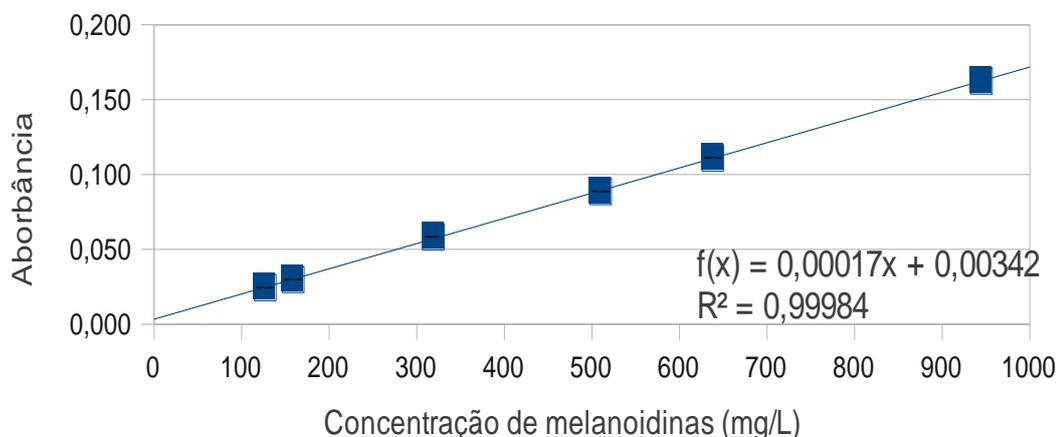


Figura 1.2: Curva de calibração para determinação da concentração de melanoidinas em UV-Vis à 420nm

Conforme discutido por Martins e van Boekel (2003) e por Wang, Qian e Yao (2011), é necessário ajustar a resposta de absorbância a real concentração dos PRM. Entretanto, para o sistema estudado, a reação entre glicina e glicose à temperatura de 95 °C, o coeficiente de extinção molar “ ϵ ”, da equação de Lambert-Beer $A = \epsilon cl$, tem seu valor próximo à unidade, $1,01 \pm 0,02$ L/mmol.cm, observado a

¹ ICUMSA: International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis

420 nm. Nesta condição, a leitura da absorção neste comprimento de onda pode ser relacionada direta e linearmente com a concentração da solução em estudo.

O processo reação de formação de PRM foi acompanhado por DRIFT e os espectros dos momentos inicial e final podem ser observados na Figura I.3. A principal diferença foi observada quanto à intensidade de adsorção em aproximadamente 1560 cm^{-1} , relativa ao estiramento de C=C carbonílico, uma vez que as reações de hidrólise discutidas no sistema de Amadori (Martins; van Boekel, 2003) envolvem a quebra destes grupos orgânicos. Outra diferença pode ser percebida no estiramento entre $3200\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, devido às vibrações de grupo hidroxila em fenol, grupos estes resultado da formação das ligações na polimerização na desidratação da glicose.

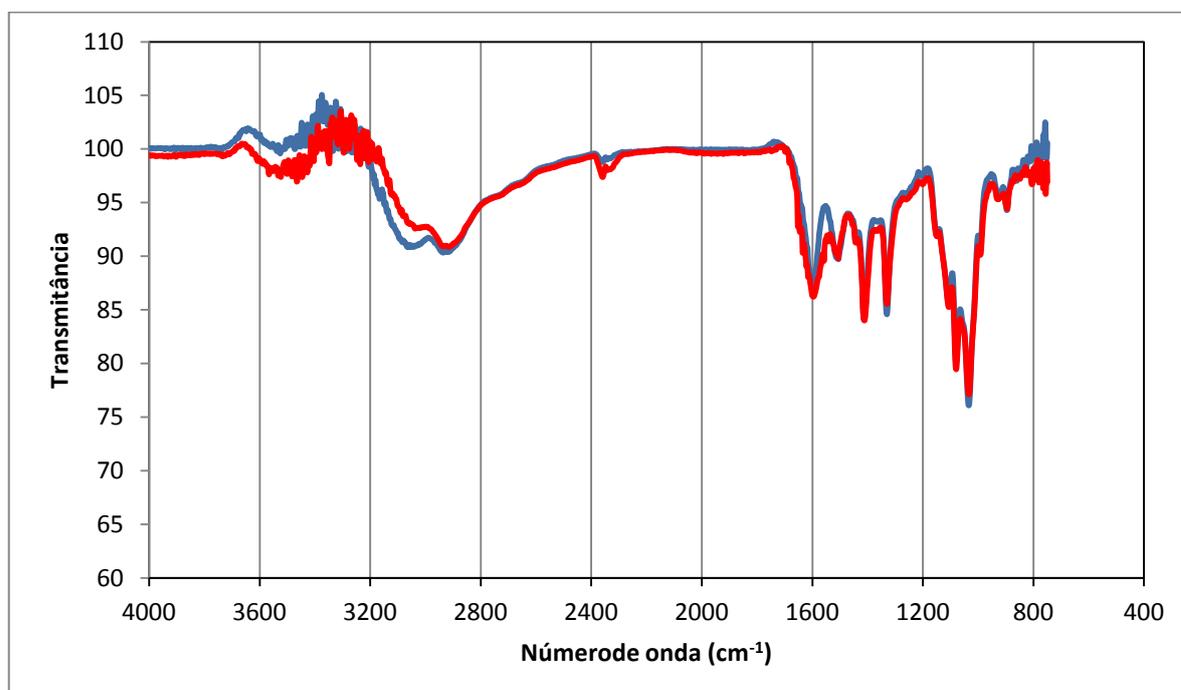


Figura I.3: Espectros DRIFT da mistura reacional de PRM (—) no início e (—) no final da reação.

Das análises em cromatografia líquida, o perfil obtido foi similar ao publicado por Shen, Tseng e Wu em 2007, confirmando o comprimento de onda de 420 nm como ideal para quantificação dos PRM por espectrometria na região do visível. Apesar de a região de maior absorbância ser próxima a 280 nm, devido à existência de mais de um núcleo cromóforo em cada molécula, como no caso dos hidro-metil-furanos relatados por Le, Bailey e Ames (1998).

As análises realizadas por cromatografia de exclusão e por espectrometria de massas evidenciaram a distribuição de tamanho de moléculas com baixa massa molar. Tal resultado confirma os relatos de estudos anteriores, como de Hofmann (1998), e a proporção comparada sobre as áreas de cada pico observado na Figura I.4 está disposta na Tabela I.1.

Tabela I.1: Distribuição de tamanho para moléculas de melanoidinas em concentração de 1,511 mmol/L.

Massa Molecular (Da)	Área	Fração
23.325	1,80E+003	0,04%
615,68	1,17E+006	25,17%
526,60	1,18E+006	25,37%
103,36	2,29E+006	49,42%
526,6	Massa média	

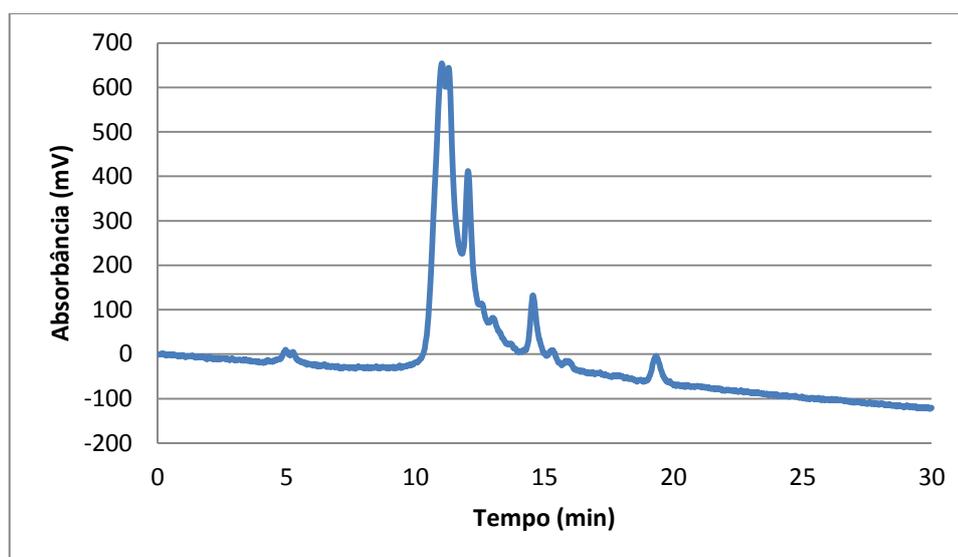


Figura I.4: Cromatograma de exclusão de tamanho para solução estoque de melanoidinas.

A distribuição de tamanho das moléculas está em conformidade com o que foi revisado por Wang, Qian e Yao (2011), em que mais de 90 % possuem tamanho menor que o relativo a 3500 Da. No caso do sistema estudado, a maior fração observada, como mostrado na Figura I.4, é relativa a moléculas com massa menor que 1000 Da. A estrutura do polímero obtido é fortemente influenciada pelas condições de formação e, com base nos produtos de Amadori, em geral se

relacionam na proporção de 1:1 entre aminoácido e carboidrato, no sistema glicina-glicose.

Tais resultados foram confirmados pela análise em UPLC-MS, em que a maior concentração de moléculas observada possui massa entre 450 e 850 Da. Estes resultados também estão de acordo com os perfis cromatográficos discutidos por Bailey, Ames e Monti (1996) e por Shen, Tseng e Wu (2007) analisados em sistema HPLC-DAD.

4. CONCLUSÕES

Tendo em vista que o sistema glicina-glicose já foi amplamente estudado e observando-se que os resultados de quantificação e qualificação dos Produtos da Reação de Maillard obtidos pela metodologia aqui utilizada estão em conformidade, conclui-se ser possível analisar com confiança os resultados da utilização destas moléculas.

Os PRM que permanecerem em solução líquida podem ser amplamente quantificados, com considerável grau de reprodutibilidades pelas técnicas espectrofotométricas e cromatográficas aqui descritas. Vale ressaltar que os PRM obtidos não possuem estabilidade termodinâmica, uma vez que as reações de polimerização que resultam em moléculas de maiores massas continuam a ocorrer mesmo após a diluição e resfriamento da solução. Assim, foi necessário que toda solução aplicada em estudos ter sido preparada na véspera dos experimentos e amostras “em branco” terem sido mantidas como controle para acompanhamento e avaliação dos perfis de absorção em espectrofotometria.

Capítulo 2

Caruão

Ativado

"A coisa mais importante para compreender é manter puro, desimpedido, leal, sincero, esse senso constitutivo último da nossa razão, aonde se expressa a sede de conhecer."

Dom Giussani

1. INTRODUÇÃO

Carvões ativados são materiais carbonáceos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafítica, que sofreram processamentos para alterar suas características físico-químicas (OLIVEIRA; FRANCA, 2011). São largamente aplicados como adsorventes em processos industriais, desde a purificação de alimentos até sistemas de tratamento de efluentes. 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 versáteis, sendo os adsorventes mais comuns atualmente aplicados na indústria química, como também em outros setores em todo o mundo (BANSAL; GOYAL, 2005; BOURKE *et al.*, 2007; CLAUDINO, 2003; MORENO-CASTILLA, 2004).

Na maioria dos casos, os carvões ativados são preparados através do tratamento com gases oxidantes de precursores carbonizantes, ou por carbonização de materiais carbonáceos misturados com produtos químicos desidratantes, em condições adequadas para alterar sua estrutura física e características químicas (RODRIGUES-REINOSO, 2005). Da estrutura e composição do carvão ativado derivam suas propriedades adsorventes, advindas de suas propriedades físico-químicas.

Os usos mais comuns para o carvão ativo são: a adsorção de gases (na forma de filtros) e o tratamento de águas, onde o carvão se destaca por reter em seus poros as impurezas e elementos poluentes, tais como metais e corantes (DELVAL; CRINI; VEBREI, 2006; DO, 1998; FAUST; ALY, 1987). Apesar da multiplicidade de aplicações, os carvões ativados apresentam algumas desvantagens, como o alto custo devido ao processo de produção e às perdas durante o processo de recuperação do adsorvente. Outras desvantagens são: não seletividade (para carvões não adaptados, que é o caso geral), ineficácia para determinados tipos de sorvatos e custo operacional, além da 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 ligno-celulósicos e de custo reduzido (CRINI, 2006; DALLAGO; SMANIOTTO; OLIVEIRA, 2005; DIAS *et al.*, 2007;

OLIVEIRA; FRANCA; LATINI, 2008; SAVOVA *et al.*, 2001).

As propriedades do carvão ativado são dependentes de vários fatores, como: o processo de ativação a que o carvão foi submetido, granulometria, área superficial, densidade, pH, teor de cinzas e estrutura interna dos poros (OLIVEIRA; FRANCA, 2011). A presença de grupos funcionais na superfície do adsorvente confere alta especificidade e dimensões aos poros, como também aumento da resistência mecânica (DO, 1998; MUSSATTO; ROBERTO, 2004; YAGMUR; OZMAK; AKTAS, 2008). Além de poder proporcionar seletividade adsorptiva pela atuação da composição química e do efeito de peneira molecular (RODRÍGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO, 1998).

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 funcionais ácidos ou básicos sobre sua superfície (MORENO-CASTILLA, 2004). 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 basicamente são atribuídas à presença de grupos superficiais disponíveis estericamente (BOEHM, 1994; 2002).

1.1. RESÍDUOS AGRÍCOLAS

Em todo plantio e processo agrícola existe a geração de um produto de interesse e, paralelamente, um ou mais subprodutos. Na maioria dos casos eles são tratados como resíduos, não tendo uma devida atenção e, logo, nenhuma aplicação útil ou lucrativa posterior. A maioria dos resíduos é vista como um “problema” da produção e, quando não reaplicados na lavoura, são queimados ou descartados diretamente. É importante perceber que o reprocessamento desses materiais pode gerar novos produtos, aplicáveis na lavoura ou em outras áreas da cadeia produtiva.

Os resíduos agrícolas podem ser processados de diferentes maneiras. Muitos são utilizados na alimentação animal, como por exemplo o bagaço de cana ou tortas de oleaginosas. Materiais lignocelulósicos, que estão presentes nesses resíduos agrícolas, são constituídos por três grupos principais de compostos orgânicos:

celulose, hemicelulose e lignina. O uso do bagaço de cana na alimentação animal não é o mais recomendado, por apresentar baixa digestibilidade, ser pobre em proteína, minerais e vitaminas, e rico em parede celular fortemente lignificada, por ocasião da maturidade da planta. A celulose, fonte básica de energia para os ruminantes, pouco é aproveitada devido a esta lignificação (BRANDÃO, 2006). Muitas vezes, a reutilização de resíduos orgânicos não se constitui prática comum, enquanto que grandes quantidades desses produtos são queimadas nos campos, ou são aplicados como combustível doméstico (VENTURIM, 2002).

No caso das oleaginosas, as fontes vegetais são as mais variadas, como a soja, girassol, pinhão-manso, nabo forrageiro e crambe. Uma vez processadas as sementes, para a retirada do óleo, gera-se um material que na maioria das vezes possui elevado teor proteico e de material celulósico (TEIXEIRA; ZAMPIEROM, 2007). Diferentemente das fontes, as aplicações desse resíduo ainda são limitadas à aplicação como forragem em plantações, cobertura animal, compostagem (MAPA, 2005) e, mais recentemente, produção de adsorventes químicos (OLIVEIRA; FRANCA, 2008).

Segundo Laufenberg (2003), os resíduos podem conter substâncias de alto valor que, se empregada uma tecnologia adequada, este material pode ser convertido em produtos comerciais ou matérias-primas para processos secundários agregando valor comercial ao que antes era tratado como resíduo. De acordo com o referido estudo, é necessária uma descrição abrangente, baseada numa visão holística da indústria de alimentos contendo dados sobre ocorrência, quantidade e utilização dos resíduos.

Aborda-se também a apresentação de três exemplos de implementação de transformação de resíduos agro-industriais em produtos de valor agregado: 1) transformação de resíduos em ingredientes para a indústria de sucos e panificação; 2) bioconversão destes resíduos por fermentação em estado sólido, sendo que, neste caso, os resíduos são usados como substratos para a produção de aroma de frutas; e, 3) uso dos resíduos como bioadsorvente ou tratamento industrial de carbonização para aplicação em tratamento de resíduos (CRINI, 2006; FRANCA; OLIVEIRA; FERREIRA, 2009; GARG *et al.*, 2008).

1.2. PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO

Os carvões ativados podem ser obtidos em duas etapas básicas: a carbonização pela pirólise do precursor e a ativação propriamente dita (ou oxidação). A primeira é usualmente realizada na ausência de ar, em temperaturas compreendidas entre 500 e 800 °C, quando ocorre a decomposição térmica de componentes orgânicos. Já a ativação é realizada com gases oxidantes em temperaturas de 800 a 900 °C e se caracteriza pela modificação estrutural e química do material (MARTÍNEZ *et al.*, 2006).

As matérias-primas mais comuns na produção do carvão ativado são materiais que possuem um alto teor de carbono. 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 de ativação pode envolver ácidos sintéticos, bases e outras substâncias num fluxo de gases reativos tais como vapor (H₂O), nitrogênio (N₂) ou dióxido de carbono (CO₂). Seu rendimento e qualidade podem ser melhorados pela remoção da umidade.

A energia de micro-ondas pode ser aplicada para a pirólise da fonte de carvão (FRANCA *et al.*, 2010). Por exemplo, o lignito e a turfa são processados através de carbonização a baixas temperaturas, seguida do tratamento com vapor ou hidróxido de potássio. Alguns processos tratam materiais carbonáceos com ácido fosfórico e/ou cloreto de zinco, resultando numa mistura orgânica a elevada temperatura, seguida pela remoção dos agentes ativantes através da lavagem com água (SOARES, 2001; PATNUKAO; PAVASANT, 2008).

O conhecimento dos mecanismos e fenômenos de adsorção de substâncias por carvões ativados, também chamados de adsorventes, é dependente do conhecimento do sistema em sua fase líquida, adsorvato, e sua fase sólida. Os fenômenos de adsorção de uma molécula sobre um carvão ativado podem ser modelados e então preditos suas características e capacidades, através de um estudo termodinâmico e cinético. A definição do mecanismo é realizada com base no conhecimento das características físicas dos materiais e químicas da sua superfície (OLIVEIRA; FRANCA, 2008). Logo, percebe-se a importância do conhecimento e

controle do processo de ativação de carvões ativados.

O presente estudo tem como objetivo conhecer e controlar o processo de produção de carvão ativado a partir de torta de *Raphanus sativus* (L.var), aqui chamado de nabo forrageiro, com carbonização por energia de micro-ondas. Foram avaliados diferentes processos de ativação química, envolvendo diferentes reagentes, bem como analisados o tempo de processamento.

2. MÉTODOS

Os trabalhos experimentais foram realizados no Laboratório de Biocombustíveis do Departamento de Engenharia Mecânica da UFMG (DEMEC/UFMG) para as etapas de preparação do material precursor e de carbonização.

2.1. MATÉRIA-PRIMA

A torta de *Raphanus sativus* utilizada foi obtida pela prensagem de sementes com casca (gentilmente cedida pelo Prof. Antônio Carlos Fraga da Universidade Federal de Lavras) para remoção da fração lipídica livre. Foi utilizada uma prensa ECIRTEC MPE-40.

Os reagentes utilizados são de grau analítico.

2.2. PRODUÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

A produção dos materiais adsorventes foi realizada seguindo a sequência de mistura da torta prensada de nabo forrageiro com um ativante químico, seguido de lavagem do material para remoção do excesso de reagente, secagem em estufa a 105 °C por duas horas, e carbonização em forno micro-ondas (Panasonic NN6460A de 800 W de potência). Foram avaliados diferentes reagentes químicos, sendo: H₃PO₄, HNO₃, KOH, água oxigenada e glicerina. Para cada reagente químico

aplicado, foram avaliados o tempo de contato, o processo de lavagem, de secagem do material e a queima. Foram realizados diversos experimentos de mistura variando o tempo de contato, proporção de massa primária e massa de ativante, temperatura de mistura, granulometria do material precursor e forma de agitação durante a mistura, além da lavagem e secagem dos materiais.

A metodologia foi racionalizada para todos os ativantes, a fim de reduzir os parâmetros variáveis dessa etapa de produção do material adsorptivo, tendo como base diversos trabalhos de ativação química de materiais carbonáceos (ADINATA *et al.*, 2007; BEDIA *et al.*, 2008; GIRGIS; YUNIS; SOLIMAN, 2002; GIRGIS; ATTIA; FATHY, 2007; LILLO-RÓDENAS *et al.*, 2001; LOZANO-CASTELLÓ *et al.*, 2001; NAMANE *et al.*, 2005; PATNUKAO; PAVASANT, 2008). O processo de carbonização em forno micro-ondas se baseou em experimentos anteriores (NUNES; FRANCA; OLIVEIRA, 2009; NUNES, 2009).

Para cada reagente químico testado foram analisados visualmente o aspecto da torta antes e depois da mistura com o ativante químico, após a secagem e a queima. O processo de ativação foi padronizado adicionando o reagente químico concentrado diretamente sobre a torta de nabo forrageiro seca, na proporção de 1:1 em massa, em béquer e sob agitação manual da massa sólida, para proporcionar a máxima mistura das fases, à temperatura ambiente, durante 45 a 60 segundos. Decorrido o tempo, foi adicionada água destilada na proporção de 5:1 volume de água por massa de torta, para aumentar o contato do reagente químico com toda a massa e separado por filtração em papel filtro faixa azul. O procedimento de lavagem foi repetido 3 vezes para remover o excesso de reagente químico do material a ser carbonizado e a secagem realizada por 2 horas em estufa convectiva mantida a 105 °C. A não remoção deste excesso poderia ocasionar a formação de chama durante o processo de carbonização.

A carbonização foi realizada em forno de micro-ondas, colocando 10 g de massa sólida em cadinhos abertos de porcelana de aproximadamente 20 mL. Foram carbonizadas 40 g de material ativado quimicamente por batelada, mantendo o forno micro-ondas de 800 W, em 70 % de potência por 4 minutos.

Após carbonizado, o material foi lavado com água destilada, sendo filtrado em papel filtro qualitativo. A lavagem foi realizada até que o pH se mantivesse constante e próximo à neutralidade. Na sequência, o material foi seco em estufa a 85 °C de um

dia para o outro, pulverizado e peneirado para padronização do carvão ativado produzido com granulometria entre 0,425 mm e 0,850 mm de diâmetro.

A eficiência de produção do carvão também foi avaliada pela relação percentual entre massa de torta de nabo forrageiro, antes da ativação, e a quantidade de carvão obtido logo após a secagem.

Os carvões ativados produzidos foram nomeados conforme o agente ativante, formando as seguintes siglas:

NF-*in*: utilizado para informações acerca da torta de nabo forrageiro *in natura*.

CA-*in*: carvão ativado sem ativação química, devido à carbonização da torta de nabo forrageiro úmida.

CA-AF: carvão ativado pela ação de ácido fosfórico.

CA-AN: carvão ativado pela reação com ácido nítrico.

CA-HP: carvão ativado pela mistura com hidróxido de potássio.

2.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES

2.3.1. Determinação de superfície específica

A determinação da área superficial específica foi realizada pelo método BET, baseado na adsorção de gás nitrogênio pela amostra sólida sob temperatura controlada de 77 K. As análises foram realizadas em laboratório da Escola de Minas da UFOP em equipamento Autosorb-1 MP (Quantachrome, USA).

2.3.2. Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)

O pH_{PCZ} foi estimado por titulação em massa, de acordo com o procedimento descrito por Valdés *et al.* (2002) adaptado por Oliveira e Franca (2008). Foram preparadas três soluções com diferentes valores de pH (3, 7 e 11) pela adição cuidadosa de HCl 0,1 M e NaOH 0,1 M. Para cada pH inicial, foram adicionadas diferentes quantidades de material adsorvente (0.01%, 0.1%, 0.5%, 1%, 3% e 6% em massa) em erlenmeyers de 250 mL contendo 20 mL de solução. O sistema foi

constantemente agitado em uma mesa agitadora a 100 rpm, a 25 °C, e 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). O gráfico de pH versus fração em massa deve apresentar uma convergência e o PCZ foi identificado como o valor confluyente de equilíbrio de pH das variadas soluções.

2.3.3. Determinação dos grupos funcionais

A caracterização química da superfície dos adsorventes foi realizada por espectrofotometria na região do infravermelho, com aplicação da transformada de Fourier (FTIR). Existem diferentes metodologias de estudo dos grupos funcionais disponíveis em materiais e estruturas porosas, entretanto a aplicação do FTIR tem se mostrado eficiente nessa avaliação (SEREDYCH *et al.*, 2008)

As análises foram realizadas em equipamento IRAffinity-1 (Shimadzu, Japão), com um detector DLATGS (Deuterated Triglycine Sulfate Doped with L-Alanine). As leituras foram realizadas na faixa de 4000-400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , 20 leituras, em atmosfera seca a 20 °C. Os espectros em reflexão difusa (DRIFT), foram analisados qualitativamente, pela relação de picos e bandas aos possíveis grupos funcionais presentes.

A preparação das amostras foi realizada pela fina maceração do material adsorvente com KBr, na proporção de 7% da amostra e 93% do sal, ambos secos em estufa convectiva a 105 °C de um dia para o outro. A mistura foi disposta no recipiente do equipamento depois de resfriada em dessecador até a temperatura ambiente.

2.3.4. Análise termogravimétrica

A termogravimetria é muito aplicada no estudo da estabilidade térmica de materiais e sua aplicação a carvões ativados auxilia a elucidar questões relacionadas às variações estruturais conferidas por distintos processos de ativação.

As análises de TGA-DTA foram realizadas em SDT 2960 (TA Instruments, USA) no Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Química da UFOP. As condições do teste foram sob atmosfera inerte de N_2 em cadinho de alumina,

iniciando da temperatura ambiente até 1350 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

3. RESULTADOS

3.1. PRODUÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

O ativante químico é essencialmente importante para alterar as características físico-químicas do adsorvente e a forma de impregnação influi diretamente no processo e no resultado de modificação da estrutura primária (MOLINA-SABIO; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2004). Para simplificar o objeto de estudo, foi necessário uniformizar o método de ativação química a fim de reduzir as variáveis de produção dos carvões ativados e avaliar diretamente os resultados ligados diretamente à adsorção.

A etapa de mistura da torta de nabo forrageiro com ácido nítrico foi meticulosamente controlada quanto ao tempo de mistura, pois, caso excedesse 60 segundos, poderia haver a formação e liberação de uma fumaça espessa e de cor alaranjada, fruto de um processo de carbonização branda. Tal ocorrência de liberação de gases foi percebida em mais de um momento e, inclusive, ocasionando irritação imediata dos olhos, comprovando a existência de vapores nitrosos nos produtos de degradação da torta. Esse fato foi creditado à utilização do ácido concentrado, que resultou num melhor processo de produção do carvão ativado frente à utilização do ácido diluído, que, em contrapartida, não provocou tal liberação de gases na etapa de mistura da torta com a solução ácida.

Uma vez definido e uniformizado o procedimento para mistura com o agente químico, como descrito na parte experimental, a etapa de secagem do material foi avaliada conforme o tempo de queima e a qualidade física do carvão obtido. O tempo de queima para todos os materiais testados foi aproximadamente 4 minutos, sendo que algumas queimas foram interrompidas precocemente devido à ocorrência de chama dentro do forno. Os materiais ativados com ácido fosfórico sofreram o processo de pirólise com maior frequência, possivelmente devido à presença de gás

dentro da matriz sob carbonização atrelada a uma menor difusão do calor, resultando em áreas mais aquecidas e proporcionando a formação de chamas.

Foram realizados testes comparativos quanto à queima do material ativado quimicamente diretamente após a etapa de filtração e também após secagem. O tempo de queima e as características visuais e físicas dos materiais foram similares, ao menos porque os materiais processados após a secagem eram mais facilmente pulverizados, o que pode indicar uma maior reatividade do ativante com a matriz sólida. Tal resultado foi determinado como padrão, para garantir que a matriz lignocelulósica da torta de nabo forrageiro tenha reagido em maior extensão.

Não houve diferença significativa na queima do material tratado com H_3PO_4 e KOH quanto ao processamento do material ainda úmido ou após a secagem em estufa. A diferença percebida se deu quanto ao tempo de queima e a aparência do carvão obtido. Quando carbonizado ainda úmido, o material resultante apresentou uma estrutura compacta e maleável. Tais características dificultaram o processo de cominuição do carvão obtido, que também apresentou regiões com menor intensidade de carbonização. O material obtido através da ativação com HNO_3 se mostrou mais uniformemente carbonizado quando levado à queima após secagem em estufa para remoção da água de lavagem.

Foi testada também a produção de carvão de nabo forrageiro sem a ativação química pela mistura com um reagente. A torta original foi lavada, filtrada e levada a queima ainda úmida. Nos casos em que este material foi seco antes da queima, o carvão obtido apresentou uma fragilidade considerável, sendo cominuído facilmente a um pó muito fino. Tal característica foi rejeitada frente a comparação dos resultados para os outros materiais obtidos.

Todos os agentes ativantes reagiram e interagiram com a torta de nabo forrageiro, entretanto, a glicerina e a água oxigenada alteraram fortemente a matéria orgânica após a queima, de tal modo que os materiais obtidos não se assemelharam a um carvão. Nos dois casos, os processos de queima testados não foram suficientes para a carbonização completa da carga inicial, mesmo mantidos por maior tempo sob aquecimento, frente ao período estipulado. Ainda assim, o material final não apresentou homogeneidade, tendo aparência úmida, como uma pasta, não possibilitando ser pulverizado e peneirado. Com isso, os materiais ativados com água oxigenada e glicerina foram descartados para os testes de adsorção.

Para cada processo de ativação definido, com ácido fosfórico, ácido nítrico, hidróxido de potássio e a queima da torta de nabo forrageiro lavada, foram preparados aproximadamente 60 gramas de carvão. Os materiais obtidos foram cuidadosamente cominuídos e peneirados, gerando os lotes homogêneos de carvão ativado para os testes adsortivos.

A eficiência de produção de carvão foi determinada, conforme equação 1, com a média de cada cadinho levado à queima, inicialmente com 10 g de massa tratada. Os valores podem ser observados na *Tabela II.*

$$\text{eficiência de queima (\%)} = \frac{\text{massa de carvão obtida}}{\text{massa de material tratado}} \times 100 \quad 1$$

Tabela II.1: Eficiência de produção de carvão ativado

Ativante	Eficiência de queima (%)
H ₃ PO ₄	57 ± 3
HNO ₃	49 ± 1
KOH	45 ± 2
Água	38 ± 3

A menor eficiência de produção de carvão para a queima da torta úmida ocorre devido à maior difusão de calor pela massa processada, pela presença de água, resultando uma maior perda mássica. Para este arranjo foi percebida uma maior produção de fumaça durante o processo, iniciando aproximadamente aos 90 segundos de aquecimento. Para os materiais impregnados com reagentes químicos e carbonizados após secagem, a produção de fumaça foi percebida após 135 segundos, em média.

A aplicação de carvões ativados em processos adsortivos demanda o conhecimento das características físicas tais como a densidade do material e sua porosidade. A densidade dos carvões produzidos foi determinada por picnometria e os resultados apresentados na *Tabela II.2.*

Tabela II.2: Densidade dos carvões produzidos

Ativante	Densidade (g/mL)
H ₃ PO ₄	0,7761 ± 0,0103
HNO ₃	1,0412 ± 0,0089
KOH	0,9249 ± 0,0651
Água	0,8891 ± 0,0140

3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES

As caracterizações físicas e químicas são importantes para fundamentar os resultados de adsorção, uma vez que as estruturas presentes e as capacidades esperadas dos materiais congreguem para as melhores condições adsorptivas.

Uma das principais características demandadas de um carvão ativado é que, além de possuir uma estrutura química capaz de adsorver o soluto de interesse, possua como característica física uma elevada área superficial, resultando em grande estrutura porosa e logo em elevada capacidade adsorptiva e área superficial reativa (IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007; PENDYAL *et al.*, 1999; SATYAWALI; BALAKRISHMAN, 2007). De acordo com o adsorvato de interesse, a porosidade do material será decisiva em sua aplicação em processos de purificação de produtos ou efluentes. Para adsorção de moléculas pequenas, é desejável uma elevada fração de microporosidade, capaz de elevar a área superficial e proporcionar condições físicas de proximidade e condensação, caso seja em fase gasosa.

É também desejável uma boa relação entre as áreas superficiais relativas à mesoporos e microporos para que os primeiros possibilitem uma rápida difusão das moléculas no interior dos carvões e, no segundo, ocorra efetivamente o processo adsorptivo em grande extensão. A existência de macroporos estará intimamente ligada à estrutura inicial do material precursor e sua estabilidade durante o processo de carbonização.

Em se tratando da remoção de moléculas volumosas e de alta massa molecular, a elevada microporosidade pode influenciar pouco na eficiência do carvão, devido a impedimentos históricos e de ajuste de conformação em soluções aquosas. Uma molécula grande, como um polímero, terá dificuldade em permear e se difundir no interior das cavidades porosas do material, senão em condições de

elevada macroporosidade. Tal situação tende a reduzir drasticamente a área superficial do material adsortivo.

Os resultados de análise superficial estão dispostos na Tabela II.3, sendo que não existem resultados para o carvão ativado com hidróxido de potássio e para o material carbonizado sem ativação. Tais materiais não atingiram a estabilidade do vácuo no equipamento, ou seja, permaneceram volatilizando material a baixas pressões, o que impossibilitou a execução dos testes. Isso se deve principalmente à carbonização branda executada pelo processamento em forno de micro-ondas. Foram realizados testes lavando e secando os materiais, contudo sem resultado satisfatório para a execução da análise por BET.

Os materiais carbonáceos preparados apresentaram uma área superficial muito pequena e provavelmente não possam ser aplicados como um carvão ativado comercial, apesar de apresentarem uma considerável ação de remoção de melanoidinas, como será descrito e discutido no Capítulo 3. Os resultados das análises estruturais pela técnica de adsorção de nitrogênio, pelo método de BET, estão resumidos na *Tabela II.3*. As isotermas obtidas pela análise são mostradas na Figura II.1 e na Figura II.2.

Tabela II.3: Resultados da análise pelo método BET para área superficial e outras características físicas.

Amostra	CA-AN	CA-AF	CA-HP	CA-in
Superfície Específica BET (m ² /g)	6,923	0,757	nd ²	nd
Área superficial BJH ³ (m ² /g)	6,568	0,735		
Volume de microporos (x10 ⁻³ cm ³ /g)	6,308	1,986		
Área de microporos ⁴ (m ² /g)	4,475	1,401		
Tamanho médio dos poros (Å)	32,830	18,549		
Volume total de poros ³ (x10 ⁻³ cm ³ /g)	10,809	3,257		
Diâmetro máximo dos poros (Å)	754,90	795,60		
Diâmetro médio dos poros ³ (Å)	7,240	9,352		
pH _{PCZ}	6,22	5,91	7,45	9,21

Os baixos valores obtidos para área superficial podem ser relativos principalmente ao processo de carbonização. Por ser executado em forno micro-

² nd – não disponível.

³ Determinação pelo método BJH, Barrett, Joyner e Halenda

⁴ Determinação pelo método DR, Dubinin-Radushkevich, McEnamey (1987)

ondas, com duração mais curta e de forma mais branda, a queima do material pode não abrir poros internos. Adicionalmente, devido ao ataque químico dos ácidos sobre a estrutura celulósica e de lignina, as mesmas podem ter sofrido um severo grau de transformação, ocasionando o colapso de todo o arranjo estrutural, reduzindo drasticamente a área porosa.

Como todo o processo de queima é rápido, não houve tempo para degradação de outras estruturas celulares que pudessem abrir poros fechados ou mesmo que tenham sofrido um colapso estrutural. As análises por termogravimetria podem confirmar que essas estruturas foram drasticamente modificadas em comparação ao material sem ativação química, como discutido a seguir.

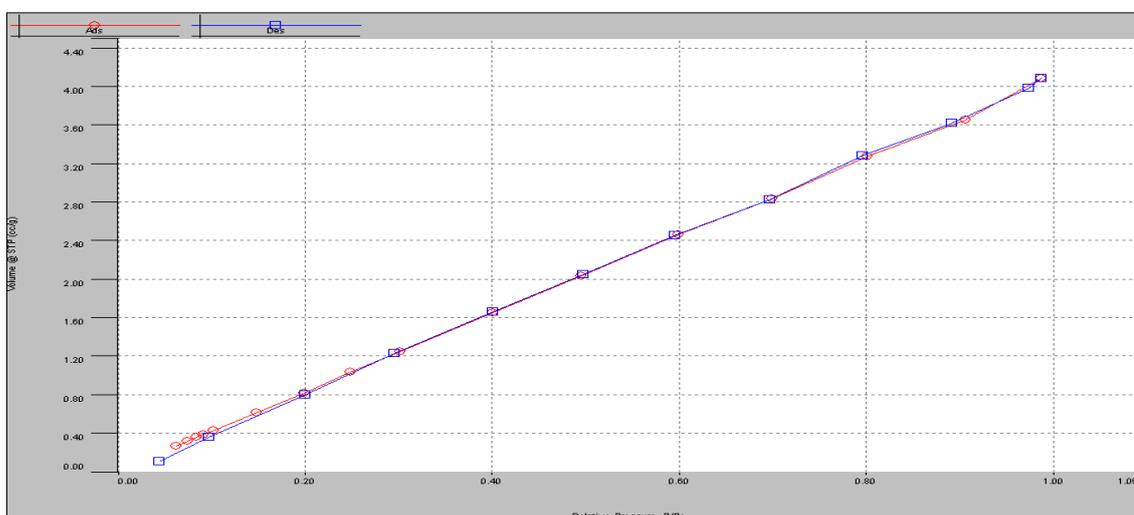


Figura II.1: Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para o CA-AN.

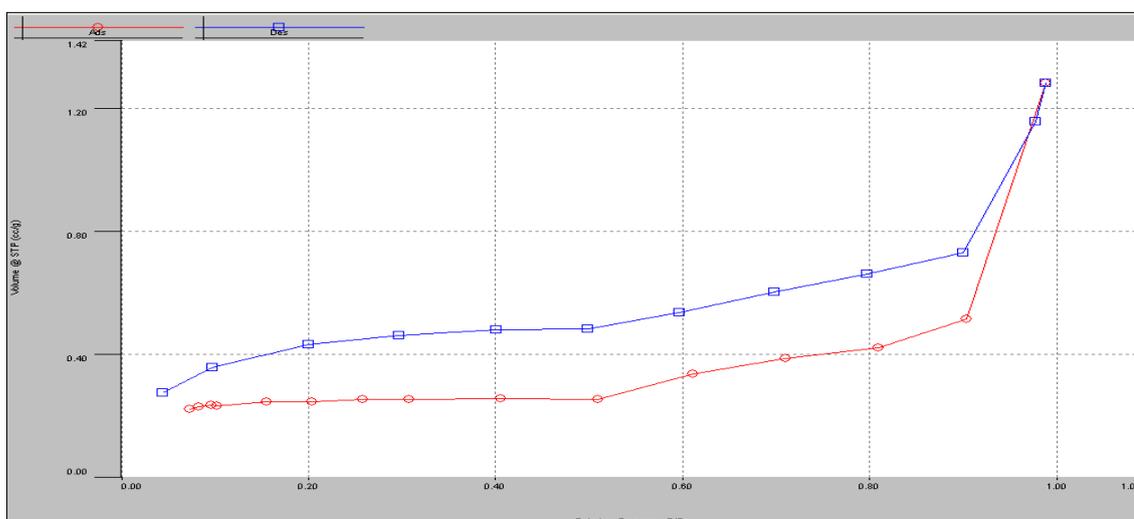


Figura II.2: Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para o CA-AF.

As isotermas podem ser classificadas como sendo do Tipo II para a ação do ácido nítrico (Figura II.1) e para a ativação com ácido fosfórico (Figura II.2). Conforme enunciado por Brunauer, Deming, Deming e Teller (BDDT) em 1940 e organizado por Sing (1982), isotermas de adsorção do Tipo II estão normalmente presentes em materiais pouco porosos, ou com poros relativamente grandes. São comuns para materiais que possibilitam a formação de multicamadas adsorptivas, como confirmado por Schneider (1995). Tendo que o valor da constante C de BET é pequeno, 2,92 neste caso, o valor da área pode ser considerado válido.

A isoterma de adsorção do Tipo II, definida como rara, configura-se por uma adsorção lenta inicialmente e característica de materiais com baixa porosidade. Sendo que a adsorção de gás nitrogênio está relacionada à ação de forças fracas de interação entre adsorvente e adsorvato. De acordo com a teoria de BET, discutido por Brunauer *et al.* (1940), a adsorção máxima somente é atingida sob pressões próximas à pressão de vapor do gás de análise. Isso somente é possível, como discutido pelo autor, se as forças atrativas para a adsorção do gás forem similares às forças atrativas entre as moléculas do gás no estado líquido.

Conforme enunciado na teoria BDDT, a adsorção presente em isotermas de Tipo II e Tipo III ocorrem por diferentes mecanismos, destacando a diferença de que a formação de multicamadas está intimamente ligada às forças de van der Waals na fase condensada do gás estudado. Tal discussão foi essencialmente importante para ampliar as análises realizadas apenas pela adsorção por forças capilares, discutidas até então. O estudo de Figaro *et al.* (2006) discutiu tal fenômeno para carvões ativos comerciais mesoporosos como sendo mais eficientes na remoção de melanoidinas em soluções aquosas.

Apesar da adversidade quanto à produção de materiais com baixa área superficial, existem trabalhos na literatura que produziram carvões ativados de diferentes resíduos agroindustriais com áreas superficiais realmente pequenas. Putun *et al.* (2005) estudou a pirólise de sementes de algodão, resultando em materiais com áreas que variaram entre 3 e 37 m²/g e Girgis, Yunis e Soliman (2002) produziram pós de cascas de amendoim com áreas que variaram de 80, 250 até 1177 m²/g conforme o processo de queima em forno mufla. Ribeiro e colaboradores (2012) produziram materiais adsorptivos a partir de torta de *Raphanus sativus* que *in natura* apresentaram área de 0,02 m²/g e, quando ativados quimicamente,

apresentaram área superficial de 0,28 e 0,36 m²/g, o que está em consonância com este trabalho.

Rodriguez-Reinoso e colaboradores (1987) produziram carvões ativados processados em forno e ativados com CO₂ com áreas superficiais de 4,4 m²/g, a partir de sementes de oliva já carbonizadas. O objetivo do estudo foi produzir novos materiais de referência, com pequena área superficial, para análises pela técnica de BET. Maciá-Agulló *et al.* (2007) ativaram carvões grafiticos comerciais com KOH e NaOH, resultando em materiais com áreas de 8 e 9 m²/g, respectivamente. Suas isotermas também foram caracterizadas como de Tipo II. O hidróxido de potássio se mostrou menos reativo, entretanto mais seletivo no ataque químico.

Trabalhos como de Nunes, Franca e Oliveira. (2009) demonstram que a carbonização em forno micro-ondas aumentou a capacidade adsorviva do corante azul de metileno da torta de grãos de café defeituosos, frente ao mesmo material carbonizado em forno convencional. O comportamento oposto foi relatado por Nunes (2009) comparando a carbonização de torta de *Raphanus sativus* carbonizado unicamente em forno micro-ondas convencional com o mesmo material carbonizado em mufla, sendo que o segundo apresentou maior capacidade de remoção de corante em solução aquosa.

Hirata *et al.* (2002) avaliaram a produção de carvões ativados a partir de borra de café carbonizando em forno micro-ondas e também em forno mufla. A área superficial dos materiais carbonizados por irradiação foi determinada como menor que 1 m²/g enquanto que para a queima tradicional superou 1000 m²/g. Apesar da diferença em área, a eficiência para remoção de azul de metileno foi de aproximadamente 60 % e 95 %. Em outro estudo, Miura *et al.* (2000) avaliaram que a queima direta de madeira em forno micro-ondas, além de mais rápida, elevou a área superficial para 655 m²/g. Ou seja, o resultado quanto às características do adsorvente produzido dependem não apenas do processo de carbonização, mas também do material precursor.

Yagmur, Ozmak e Aktas (2008) utilizaram a energia de micro-ondas na etapa de ativação química de resíduos de chá com ácido fosfórico, seguido de carbonização do material em forno convencional. Os autores concluíram que para este material ocorreu significativo aumento da área superficial, além da redução do tempo de preparo e das características superficiais do carvão ativado obtido. Alguns

estudos aplicaram a energia de micro-ondas para promover a ativação química de carvões ativados, uma vez que estes já haviam sido carbonizados.

Os resultados de pH_{PCZ} demonstram que os materiais produzidos possuem diferentes comportamentos de ionização frente ao pH da solução e que a carbonização preservou grupos ácidos na superfície dos materiais. Os materiais tratados com ativantes ácidos possuem potencial isoelétrico em condições de neutralidade ou basicidade, como é o caso do CA-AF. Isso resulta que em pH próximo a 7,0, existem cargas positivas na superfície do material que podem atuar como sítios ativos para adsorção de moléculas que possuam algum momento elétrico negativo.

Para o material não ativado quimicamente e o tratado com base, a superfície possuía mais cargas negativas disponíveis, podendo atrair momentos positivos das moléculas a serem adsorvidas. Dada a comparação destes dois últimos, a ativação da torta de nabo forrageiro com ácido foi capaz de preservar os sítios básicos já presentes no material e incorporar sítios ácidos, pela ação do reagente químico.

As análises de DRIFT possibilitaram conhecer as alterações químicas dos grupos disponíveis superficialmente na estrutura dos carvões ativados, uma vez que a técnica possibilita a absorção energética em pequena profundidade atômica. Os espectros foram organizados de forma a comparar os resultados de alterações químicas provocados pela queima do material na Figura II. 3 e pela ação dos ativantes químicos, conforme mostrado Figura II. 4.

A ativação química da torta de nabo forrageiro com ácidos, bases ou a queima do material apenas umedecido com água objetivou modificações nos grupos químicos presentes no material. Principalmente pelo tratamento com ácidos, para a introdução de grupos fosfato ou nitratos, o objetivo foi de elevar o potencial de interações química do tipo π - π e ligações de Hidrogênio. A ativação química tem por objetivo possibilitar a ocorrência de interações mais fortes no processo adsortivo.

As principais alterações podem ser observadas na análise dos espectros de infravermelho para o material *in natura* e o carbonizado diretamente, sem a adição de ativantes químicos, conforme visto na Figura II. 3

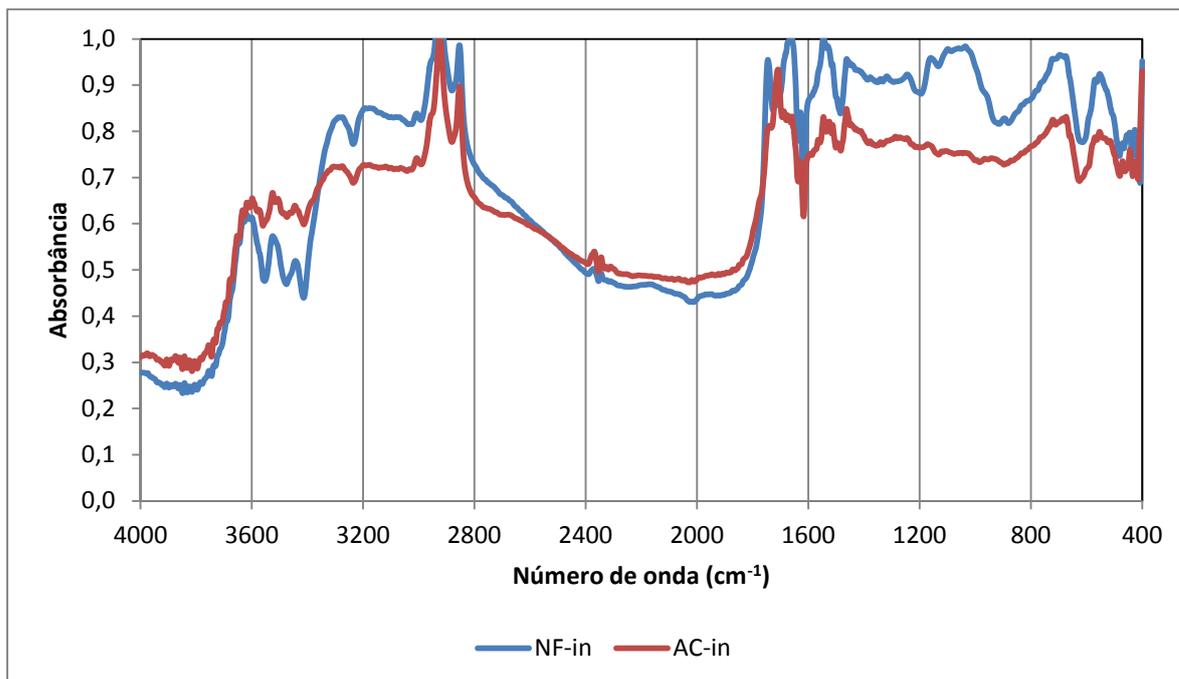


Figura II. 3: Espectro de DRIFT para o material (–) *in natura* e (–) após a queima.

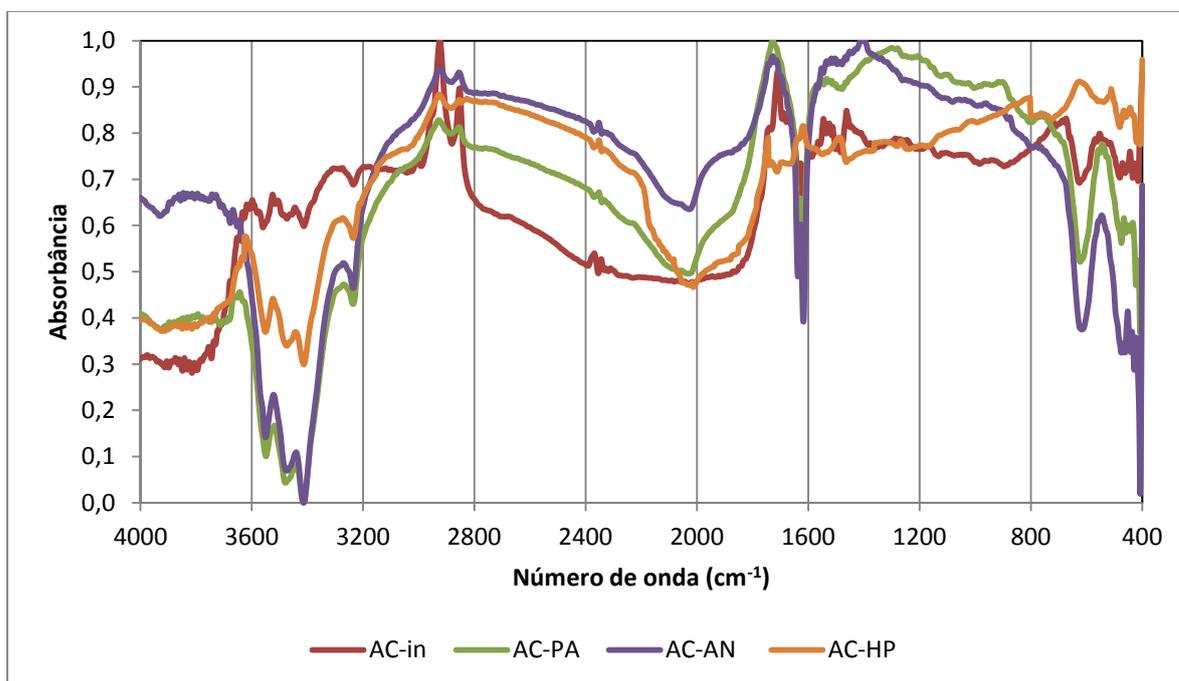


Figura II. 4: Espectros de DRIFT para os carvões ativados com e sem ativação química.

Pela análise dos espectros do material *in natura* e após a queima, sem ativação química, pode-se perceber que a carbonização em forno micro-ondas é executada de forma branda. Existe a manutenção dos principais grupos orgânicos

presentes, ocorrendo apenas a diminuição da intensidade do sinal. A principal diferença ocorre pela efetiva diminuição do estiramento C-O- em 2000 cm^{-1} , devido à formação e liberação de CO_2 durante o processo de carbonização.

Os grupos hidroxila foram mantidos, como pode ser observado pelos estiramentos entre $4000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$. Isso pode ocorrer devido à existência de grupos fenólicos, fosfóricos e também carboxílicos presentes no material. Houve uma diminuição na intensidade do sinal de estiramento -OH para grupos fenólicos em 1610 cm^{-1} , como também para C-O e C-N em 1519 e 1541 cm^{-1} , e que evidencia a presença destes grupos químicos. Outra questão quanto ao processamento térmico refere-se à maior intensidade do estiramento em 1705 cm^{-1} , que pode caracterizar uma maior liberdade vibracional dos grupos aromáticos presentes na estrutura sólida.

O acompanhamento do processamento para obtenção do carvão ativado é necessário para controlar as características químicas desejadas no material. É comumente utilizada essa técnica espectrofotométrica, entretanto também é possível verificar as alterações físicas e químicas dos materiais processados por meio da exploração termogravimétrica (SOUZA; MOREIRA; TEIXEIRA, 2009).

Na Figura II. 4, o aumento da intensidade vibracional observada a 3650 e no intervalo de $3285\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ podem demonstrar uma maior disponibilidade de grupos hidroxila (BARBOSA, 2008; PUZIY *et al.*, 2002). Outrossim, a diminuição da intensidade dos sinais para materiais tratados quimicamente pode estar relacionado à degradação da celulose e da lignina durante os ataques químicos à matriz orgânica.

A presença de grupos amina pode ser evidenciada pelos duplos picos em 3500 e 3400 cm^{-1} , sendo atribuídos para deformação N-H de grupos NH_2 não aromáticos (NASEHI; ANSARI; SARSHAR, 2012). Os estiramentos em $1250\text{-}1060$ (C-O) e $1525\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ (C=C) pode confirmar a presença de grupos fenólicos (PUZIY *et al.*, 2002), cuja intensidade é ainda maior para os materiais tratados com agente ácido. Deformações a 1615 cm^{-1} indicam deformação livre de grupos -OH ou - NH_2 justapostos à anéis aromáticos. A variação da intensidade de estiramento entre $700\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ podem estar relacionadas à diminuição das deformações de ligações C-H em anéis aromáticos (YAGMUR; OZMAK; AKTAS, 2008). Picos na região entre $2850\text{-}2930\text{ cm}^{-1}$ podem sugerir vibrações simétricas (2855 cm^{-1}) e assimétricas

(2927 cm^{-1}) para ligações C-H alifáticas presentes na celulose e na hemicelulose (SUAREZ-GARCIA; MARTINES-ALONSO; TASCÓN, 2002). Outra indicação da degradação de grupos hidroxílicos pode estar relacionada à amplificação das vibrações do grupo $-\text{OCH}_3$, presente na lignina (GARG *et al.*, 2007) a 1060 cm^{-1} , observado nos materiais tratados quimicamente. O aumento da intensidade do sinal na região entre 2800-1800 cm^{-1} pode estar relacionado à maior liberdade vibracional de ligações entre carbonos em cadeias alifáticas e também em anéis aromáticos, devido ao tratamento químico realizado.

A impregnação de grupos nitrogenados pode ser confirmada pelo aumento das vibrações das bandas a 1550-1510 cm^{-1} e a 1380-1340 cm^{-1} , que correspondem a N=O e C-N, respectivamente, a aminas, sendo o segundo grupo atrelado à uma estrutura aromática (NASEHI; ANSARI; SARSHAR, 2012). Adicionalmente, picos mais intensos em 870 cm^{-1} , relacionados a C-N foram observados em todos os carvões tratados quimicamente. Quanto à impregnação de grupos fosfato, as vibrações a 1350-1175 e 1250-1190 cm^{-1} podem ser atribuídas a P-O (P=O) e a C-O (P-O-C), respectivamente, devido a estiramentos de grupos alifáticos P-O-metil ou P-O-etil (BARBOSA, 2008).

Devido às diferentes resistências térmicas dos componentes celulósicos, hemicelulósicos e de lignina, cada material possui um perfil diferente de estabilidade frente ao aquecimento. A junção das técnicas possibilita conhecer, acompanhar e até controlar algumas alterações pretendidas (MOTHÉ; MIRANDA, 2009). Grupos oxigenados são estáveis até 200°C, logo perdas mássicas abaixo dessa temperatura podem ser relacionadas à perda de água (HAYASHI *et al.*, 2000).

A *Figura II.5*, *Figura II.6* e a *Figura II.7* mostram os gráficos das análises termogravimétricas analítica e exploratória de três amostras analisadas.

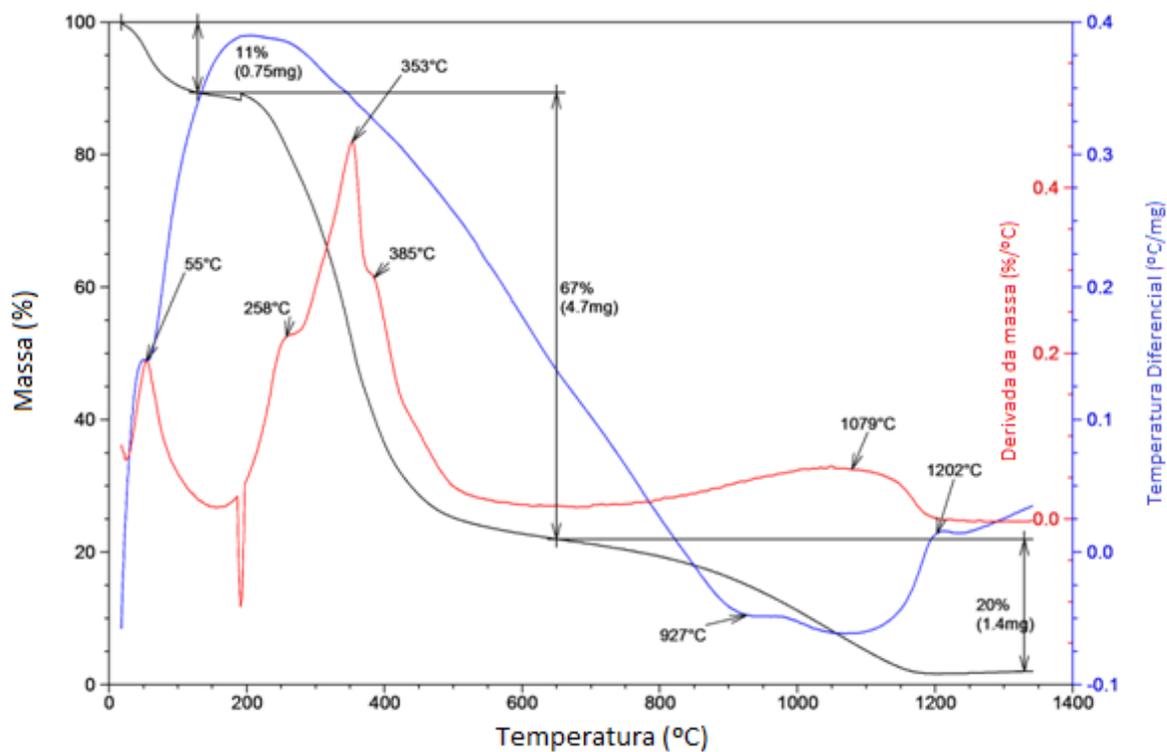


Figura II.5: Análise TGA-DTA para NF-in.

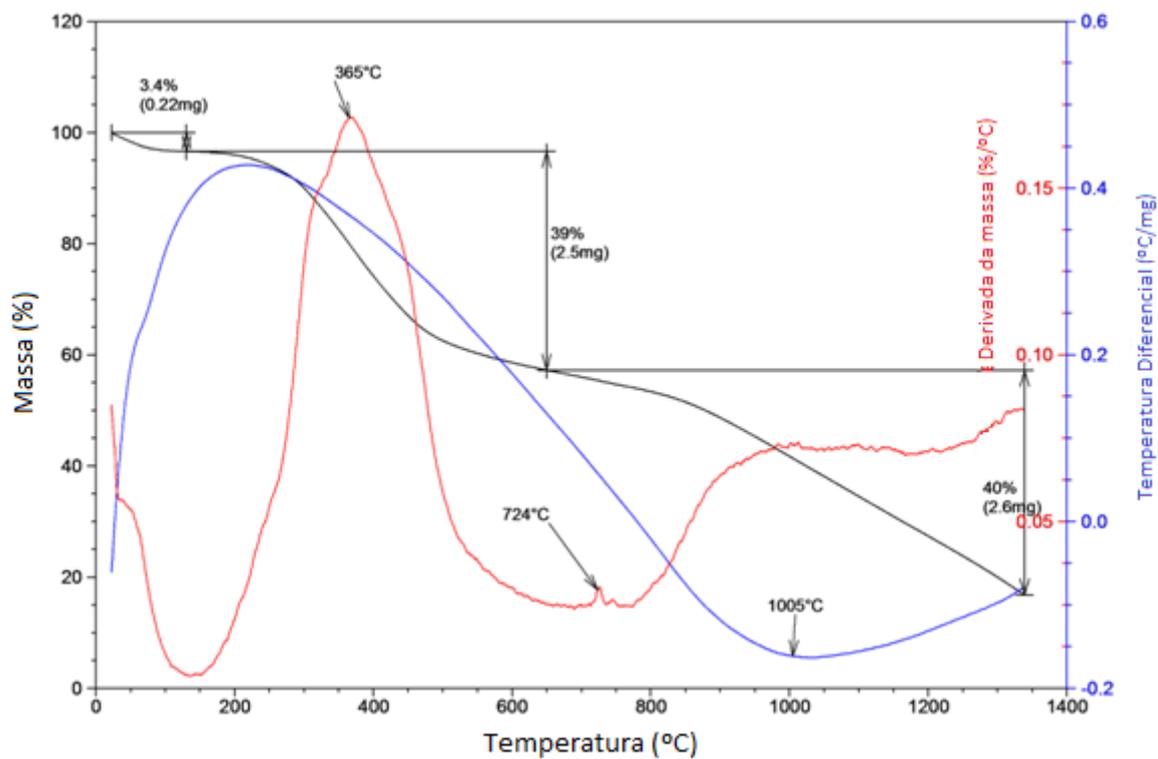


Figura II.6: Análise TGA-DTA para o carvão ativado com HNO₃.

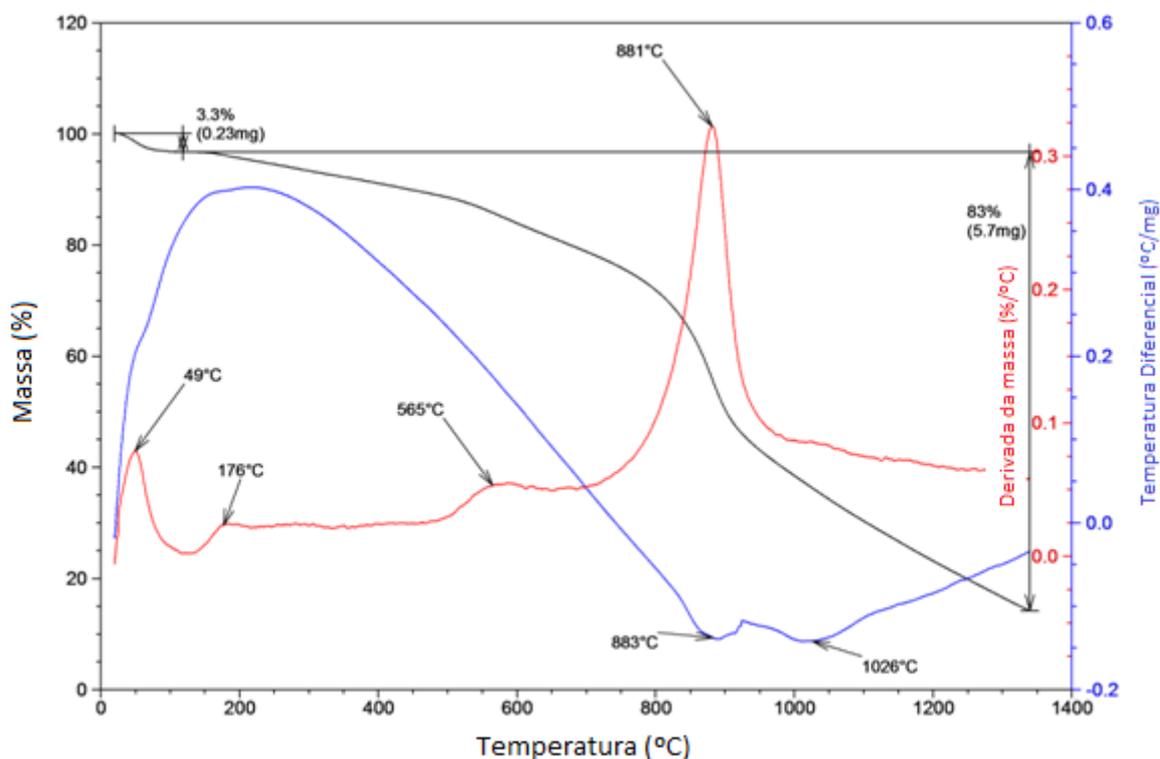


Figura II.7: Análise TGA-DTA para o carvão ativado com H_3PO_4 .

Pelos resultados termogravimétricos, pode-se perceber que a carbonização com ativante químico resultou no aumento da matéria não volatizada, o que comprova a incorporação de grupos com fósforo ou nitrogênio, conforme o caso. Enquanto a massa final para o AC-*in* natura foi de aproximadamente 7 %, para o AC-AF e AC-AN foram de aproximadamente 14 % e 17 %, respectivamente.

A incorporação do agente químico refletiu principalmente na degradação da hemicelulose, que ocorre como perda de massa entre 200 e 250 °C e para a degradação da celulose em 330 °C (SUÁREZ-GARCÍA; MARTÍNEZ-ALONSO; TASCÓN, 2002; YAGMUR; OZMAK; AKTAS, 2008). O tratamento com ácido fosfórico retardou essa perda de massa, o que sugere a reatividade química entre grupos fosfato e a estrutura hemicelulósica do material *in natura*.

Apesar do perfil das curvas DTG para o NF-*in* e para o CA-AN ser similar nas temperaturas mais baixas, a perda mássica do carvão ativado é de aproximadamente metade, o que pode caracterizar que as estruturas celulósicas e hemicelulósicas do material reagiram com o ácido nítrico. Isso resultou numa nova

estrutura mais compacta e menos termolábil. Entretanto, em temperaturas superiores à 700 °C ocorre uma considerável perda de massa, possivelmente dessas estruturas ora discutidas, devido à tendência natural de reações de descarboxilação e descarbonação das matérias orgânicas (SOUZA, MOREIRA; TEIXEIRA, 2009), perfil também presente para o AC-AF.

O processo de degradação das estruturas lignocelulósicas ocorre durante todo o processo de aquecimento, conforme estudado por Hayashi *et al.* (2000) e Suárez-García, Martínez-Alonso e Tascón (2002). Existe o rompimento de ligações aos 150 °C e perda de massa expressiva aos 400 °C, com a liberação de gases com grupos fenólicos e outras insaturações C=C, como avaliado por Souza, Moreira e Teixeira (2009). Pode-se confirmar que o material estudado possui um elevado teor de lignina em sua matriz sólida, uma vez que é considerável a quantidade de massa mantida até temperaturas de 400 °C. Tal condição pode ser relativa ao fato de a torta de nabo forrageiro ter sido obtida pela prensagem dos grãos ainda com casca.

Em temperaturas mais elevadas, todas as cadeias já rompidas são volatilizadas, sendo que para o carvão tratado com ácido nítrico a perda de massa ocorre em temperaturas inferiores (700 °C) ao material tratado com ácido fosfórico (880 °C). Isso pode ser resultado de uma interação mais forte entre os grupos fosfato com a cadeia hemi e lignocelulósica, o que pode resultar em uma menor disponibilidade desses grupos para processos adsortivos, já que estes estão envolvidos em ligações químicas estruturantes.

4. CONCLUSÃO

A partir do tratamento da torta de nabo forrageiro, foi possível produzir diferentes materiais adsortivos, carbonizados por energia de micro-ondas. Foram produzidos e analisados carvões a partir da queima direta do material úmido, como também após a mistura com reagentes ácidos ou básicos para promover a ativação química dos materiais. Dada à quantidade de parâmetros, o procedimento foi uniformizado para efetuar a comparação dos carvões ativados dentro um mesmo conceito.

A análise térmica comprovou que houve a incorporação dos agentes químicos

na matriz do resíduo agrícola e que, adicionalmente, a ativação alterou severamente a estrutura dos materiais após a carbonização. A avaliação do pH_{PCZ} também confirma a presença de diferentes grupos ativos disponíveis na superfície dos carvões, observando os valores obtidos. Pode ser comprovado, por exemplo, pelos resultados para o CA-AF, que os grupos contendo fósforo possam estar próximos à superfície dos materiais, o que também foi discutido pelo ponto de vista da ação do ácido fosfórico na matriz orgânica, conforme resultados termogravimétricos.

Os materiais adsortivos estudados apresentaram baixa área superficial. Entretanto, tal observação é coerente com os resultados da análise BET e outros estudos para o mesmo material precursor. As isotermas apresentadas são características de materiais com pequena microporosidade, com poucos poros ou poros muito grandes. Tal característica pode ser útil para verificar efetivamente as forças envolvidas em processos adsortivos, uma vez que os efeitos de capilaridade serão pouco influentes na adsorção das moléculas estudadas.

Capítulo 3

*Processo de
Adsorção*

*"nada é tão absurdo como a resposta a um
problema que não foi colocado."*

Reinhold Niebuhr

1. INTRODUÇÃO

A adsorção envolve a separação ou transferência de uma substância de uma fase fluida acompanhada do seu acúmulo ou concentração na superfície de uma fase sólida (DO, 1998). A substância é denominada adsorvato e a fase sólida, adsorvente. Esse processo de transferência de massa ocorre devido à existência de uma força motriz, fortemente influenciada pela concentração do adsorvato na fase fluida, e ocorre até que um equilíbrio dinâmico seja atingido (CUSSLER, 1997).

O equilíbrio energético, do ponto de vista do potencial químico, é influenciado por diversos parâmetros. As características da solução, principalmente a concentração da substância do adsorvato podem influenciar na sua concentração na superfície do adsorvente quando atingido o equilíbrio. O pH, a presença de íons na solução e a temperatura também colaboram com alterações no sistema. As características do adsorvente como estrutura, tamanho de partículas e de seus poros, além de grupos químicos disponíveis também influenciam no equilíbrio.

Uma vez atingido um equilíbrio de forças, as concentrações da substância na fase fluida e adsorvidos à fase sólida se mantêm constantes, não ocasionando que estas sejam iguais entre si. Esse equilíbrio pode ser estudado e modelado conforme equações matemáticas clássicas como enunciadas por Langmuir (1916), Freundlich (1906), Temkin (1940), Dubinin-Radushkevich (1947), Redlich-Peterson (1959) entre outros. Cada qual possui suas características que se alinham com os diversos tipos e interações existentes nos processos adsorptivos.

Os vários modelos enunciados avaliaram processos adsorptivos entre gases e sólidos, entretanto diversos estudos demonstram sua aplicação em sistemas em fase líquida (DO, 1998; HO, 2004). Como discutido por Nikitas (1989), a principal alteração relaciona-se à consideração que, diferentemente de uma molécula em fase líquida ser adsorvida em um sítio vazio, ela passa a ocupar um espaço onde havia uma molécula do solvente. Como a concentração do solvente⁵ é praticamente constante, pode ser negligenciada dos cálculos, e os modelos podem ser aplicados diretamente na maioria dos casos.

Além da forma com que o equilíbrio de concentrações possa ser atingido, a

⁵ A concentração do soluto é análoga ao uso dos valores de pressão parcial nos sistemas gasosos, em supressão ao uso da equação de fugacidade, principalmente em soluções diluídas.

velocidade com que o mesmo é obtido deve ser estudada pelo ponto de vista da cinética química. De forma geral, o processo adsorptivo possui três etapas principais: 1) difusão do adsorvato pelo meio fluido; 2) difusão pela camada limite próximo ao adsorvente e 3) a adsorção propriamente executada (DO, 1998). Claro que, de acordo com o sistema, podem existir outras resistências ao processo adsorptivo que devem ser estudadas e caracterizadas.

Existem também diversos modelos matemáticos capazes de caracterizar o comportamento do sistema conforme a *n*-ésima ordem que indica os principais graus de dependência do sistema (HO; MCKAY, 1999). A equação 2 indica a equação genérica de avaliação cinética.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_n(q_e - q_t)^n$$

2

aonde q_e e q_t são relativos à concentração de adsorvato no adsorvente (mg/g, por exemplo) no equilíbrio e no tempo t , anterior ao equilíbrio. O modelo se distingue pela sua constante k correspondente a *n*-ésima ordem avaliada, cuja unidade se adequa às da ordem atingida. O modelo para adsorção irreversível de primeira ordem foi enunciado por Lagergren (1898), e outros modelos seguindo equações diferenciadas foram estudados por Elovich e Zhabrova⁶ (1939 apud CEROFOLINI, 1996) e Ritchie (1977). Outros modelos passaram a considerar a difusão intrapartícula (WEBER e MORRIS, 1963), e a difusão em poros, discutida por McKay (1983), que também são importantes ferramentas para avaliar os mecanismos no processo de adsorção.

A equação cinética proposta por Elovich leva em consideração questões de adsorção e dessorção, mesmo antes do equilíbrio. Considera também a heterogeneidade da superfície relacionada dentro de uma ordem logarítmica do tempo. Já o modelo proposto por Ritchie busca corrigir a falta de ajuste em alguns sistemas modelados com a equação de Elovich, contudo observando a dependência do processo adsorptivo com a disponibilidade de sítios adsorptivos.

Cada modelo determina parâmetros que podem caracterizar o sistema do ponto de vista dos estágios do processo adsorptivo, seja com relação às condições

⁶ ELOVIC, S.Y. e ZHABROVA, G.M., Mechanism of the catalytic hydrogenation of ethylene on nickel: I. Kinetics of the process, *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 13, p. 1761, 1939.

iniciais ou mesmo próximo ao equilíbrio (HO; McKAY, 1999).

O presente trabalho pretende avaliar o processo adsorptivo por meio de modelos de equilíbrio e de cinética e, a partir de suas características, discutir os fenômenos que possam comandar o mecanismo de remoção de PRM de soluções aquosas. Inicialmente serão avaliados os diferentes materiais adsorptivos produzidos e, frente aos melhores resultados, serão aprofundados os estudos a fim de comprovar as características evidenciadas.

2. MÉTODOS

Este trabalho foi executado no Laboratório de Biocombustíveis do Departamento de Engenharia Mecânica da UFMG (DEMEC/UFMG) e parcialmente executado em laboratório parceiro no Departamento de Química da UFOP.

Foram realizados estudos de adsorção para verificar qual processo de ativação química produziu o material adsorptivo com as melhores características e capacidade de remoção de moléculas escuras em solução. Tendo em vista a quantidade de variáveis que podem interferir no sistema, alguns parâmetros foram definidos como constantes, tendo como referência um estudo anterior de Nunes (2009). O sistema adsorptivo em questão é mais intensamente influenciado pela concentração inicial de melanoidinas, pela quantidade de carvão ativado no processo e o pH inicial da solução.

A avaliação da concentração de material adsorptivo é importante para proporcionar um melhor arranjo entre a quantidade de material e sua capacidade adsorptiva. Com relação ao pH inicial, este se faz importante como meio de influenciar a ionização das moléculas envolvidas, ou mesmo a ativação de sítios na superfície do carvão. A concentração dos PRM irá influenciar principalmente no favorecimento à difusão das moléculas do seio da solução até as proximidades do adsorvente (que também podem ser influenciadas pela velocidade de agitação, mantida constante em 120 rpm). Ademais, o potencial químico e o gradiente difusivo das moléculas também é fortemente influenciado pela sua concentração inicial.

Como forma de avaliar mais rápida e amplamente a influência de cada um dos parâmetros no equilíbrio de adsorção, foi organizado para criar uma superfície de resposta à capacidade adsorptiva, com o modelo de Box-Behnken, com confiança

de 95%. Foi utilizado o software Minitab[®] (2003) para organizar e analisar os dados obtidos, por meio das ferramentas de DOE (do inglês *Design of Experiments*) para criar uma superfície de resposta para cada carvão ativado testado.

Os testes foram organizados para avaliar a influência da concentração inicial de melanoidinas, a quantidade de carvão utilizada e o pH inicial da solução, conforme disposto na Tabela III.1, e a ordem e níveis estudados conforme o planejamento criado eletronicamente estão dispostos na Tabela III.2.

Tabela III.1: Variação dos parâmetros e seus níveis avaliados nos testes de adsorção de melanoidinas

Variável/ Nível	Concentração melanoidinas (mg/L)	Quantidade de carvão ativado (g)	pH inicial
-	400	0,5	3
Valores 0	800	1,25	6-7 ⁷
+	1200	2,0	11

Tabela III.2: Ordem e níveis avaliados para cada parâmetro⁸

Melan	CA	pH
+	0	-
0	+	-
0	+	+
0	-	+
-	-	0
-	+	0
-	0	-
0	-	-
+	-	0
-	0	+
0	0	0
+	+	0
0	0	0
+	0	+
0	0	0

Foram realizados testes preliminares para estabelecer um tempo de

⁷ O pH foi determinado como o natural da solução obtida, conforme a concentração de melanoidinas.

⁸ Melan como sendo a concentração inicial de melanoidinas; CA sendo a massa de carvão ativado aplicado no teste.

observação fixo e igual para todos os carvões avaliados, tendo em vista que o objetivo inicial foi determinar o melhor material adsorvente. Em seguida, avaliaram-se mais profundamente as características do processo adsorvente.

As soluções de trabalho foram produzidas a partir da diluição com água destilada da solução estoque de melanoidinas produzida conforme descrito no capítulo 2.1. O pH foi corrigido com a utilização de soluções de NaOH e/ou HCl cada qual na concentração de 0,1 mol/L.

A avaliação da cinética da reação foi realizada no melhor arranjo entre quantidade de carvão e pH inicial para os adsorventes produzidos. Diferentes concentrações iniciais de melanoidinas foram avaliadas para promover um estudo mais aprofundado da influência da presença de PRM tanto na cinética quanto no equilíbrio do processo. As concentrações foram de 400, 600, 800, 900, 1000 e 1200 mg_{melanoidinas}/L sendo retiradas alíquotas para análise da concentração na solução, por espectrofotometria UV-Vis, conforme discutido no capítulo 2.2. Os tempos analisados foram de 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240 e 300 minutos.

Conforme estudo anterior de Nunes (2009), a adsorção de melanoidinas em soluções aquosas de açúcar mascavo, diluídas ou concentradas, atingiram o equilíbrio em aproximadamente 2 horas. Como no presente estudo estão sendo avaliados diferentes carvões ativados, foi definido o tempo de avaliação em 5 horas.

Os testes de adsorção foram realizados em frascos de 250 mL, adicionando a devida quantidade de carvão ativado, 100 mL de solução de melanoidinas conforme concentração e acidez de interesse e mantendo-se o sistema sob constante agitação a 120 rpm. Durante os experimentos, os frascos foram mantidos fechados com filme plástico. Nesta etapa do trabalho, a temperatura foi mantida constante em 25 ± 2 °C e a granulometria do material, conforme discutido no item 2.2, controlada entre 0,425 e 0,850 mm.

A capacidade adsorvente (q) de cada material foi avaliada de acordo com a equação 3, sendo uma relação entre a quantidade de PRM removida da solução e a massa do adsorvente.

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)}{m} V \quad 3$$

onde que C_i e C_t são as concentrações de melanoidinas na condição inicial e no momento t avaliado, em mg_{melanoidinas}/L; V é relativo ao volume da solução em experimentação em L e m é a massa de adsorvente em teste.

A avaliação de ajuste aos modelos de equilíbrio e cinética foi realizada pela observação dos resultados de ajuste e falta de ajuste. O software Statistica[®] (2007) foi utilizado para realização dos cálculos de regressão não linear e determinação dos valores de capacidade adsorptiva conforme cada modelo. Os parâmetros intrínsecos de cada equação foram avaliados conforme sua significância estatística, pela relevância de seu p-valor como menor que 0,05, dada a confiança de 95 % dos cálculos.

Foram estudadas as modelagens para equações de equilíbrio de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich. Para cinética, foram avaliados os modelos de pseudo-primeira ordem, reversível de primeira ordem, de pseudo-segunda ordem, além dos modelos de Ritchie, Elovich e de Difusão de Crank⁹ (1975 apud SERPEN, ATAÇ e GÖKMEN, 2007), Boyd Adamsom e Myers (1947) e de Weber e Morris (1963). Apenas os cálculos para este último modelo foram realizados por regressão linear, pela necessidade de se dividir os dados para cada etapa de difusão. As equações utilizadas estão dispostas na Tabela III.3.

⁹ CRANK, J. The mathematics of diffusion, 2ª edição, Londres, Oxford University Press, p.376. 1975.

Tabela III.3: Equações utilizadas para modelagem

Modelo	Equação	Parâmetro ¹⁰	Referência
Equilíbrio			
Langmuir	$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ $r = (1 + K_L C_0)^{-1}$	$q_e, q_{max} : \text{mg/g}$ $K_L : \text{L/mg}$ $C_e, C_0 : \text{mg/L}$	Langmuir, 1916
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$K_F : \text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} / \text{g}$	Freundlich, 1906
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e)$	$K_T : \text{L/mg}$ $b : \text{J/mg}$	Temkin e Pyzhev, 1940
Dubinin-Radushkevich	$q_e = q_{max} e^{(-K_{DR} \varepsilon^2)}$ $\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$ $E_a = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}}$	$K_{DR} : \text{mg}^2/\text{J}^2$ $\varepsilon : \text{J/mg}$	Dubinin e Radushkevich, 1947
Cinética			
Pseudo-Primeira Ordem	$q_t = q_e (1 - e^{(-K_{p1}t)})$	$q_t : \text{mg/g}$ $K_{p1} : \text{min}^{-1}$	Lagergren, 1898 Ritchie, 1977
Pseudo-Segunda Ordem	$q_t = \frac{q_e^2 K_{p2} t}{1 + q_e K_{p2} t}$ $h = K_{p2} q_e^2$	$K_{p2} : \text{g/mg.min}$ $h : \text{mg/g.min}$	Ho e McKay, 1999
Ritchie	$q_t = q_e \left(1 - \left(\frac{1}{\beta + K_{Rn}(n-1)t} \right)^{\frac{1}{n-1}} \right)$ $q_t = q_e \left(\frac{1}{\beta_2 + K_{R2}t} \right) \text{ para } n=2$ $\beta_2 = \frac{1}{1 - \theta_0}$	$K_{R2} : \text{min}^{-1}$	Ritchie, 1977
Elovich	$q_t = \beta \ln(\alpha \beta t)$	$\alpha : \text{g/mg.min}$ $\beta : \text{mg/g}$	Cerofolini, 1996

¹⁰ Os termos com "mg" referem-se à massa de melanoidinas e em "g" referem-se à massa de carvão ativado.

Modelo	Equação	Referência
	Difusão	
	$q_t = K_{id}t^{0,5}$	
Difusão intrapartícula	$t = -\frac{0,4977}{B} - \ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right)$ $B = \frac{D_{id}\pi^2}{r^2}$	$K_{id}: \text{mg/g.min}^{0,5}$ $D_{id} : \text{mg/m}^2$ Weber e Morris, 1963 Boyd, 1947
Difusão em filme	$q_t = 6q_e \left(\frac{D_f}{\pi r^2}\right)^{0,5} t^{0,5}$	$D_f : \text{m}^2/\text{min}$ Crank, 1975

3. RESULTADOS

3.1. ESTUDO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE MELANOIDINAS

O objetivo do presente trabalho é elucidar o mecanismo de adsorção de melanoidinas em carvões ativados. Para tanto, é necessário conhecer as características de diferentes processos adsorptivos, por isso a necessidade de se aplicar diferentes materiais adsorventes, que foram alterados quimicamente.

A utilização do planejamento de experimentos se mostrou eficiente em organizar e demonstrar a relevância e influência de cada um dos parâmetros estudados. A principal evidência foi o ajuste dos resultados experimentais aos preditos pelo modelo de segunda ordem gerado para cada adsorvente. A Tabela III.4 resume os valores de capacidade adsorptiva observados e preditos computacionalmente.

Tabela III.4: Valores experimentos e preditos dos testes de adsorção conforme planejamento computacional

Parâmetro ⁸			CA-AF		CA-AN		CA-HF		CA-in	
Melan	CA	pH	q _{exp}	q _{pred}						
+	0	-	33,90	33,68	39,06	38,14	18,19	17,86	15,90	15,95
0	+	-	21,49	21,43	27,26	27,63	11,35	11,38	10,86	10,72
0	+	+	30,80	30,83	38,46	37,87	12,95	12,73	6,75	6,76
0	-	+	33,97	34,07	40,39	40,03	17,56	17,56	11,12	11,27
-	-	0	25,88	25,58	19,87	19,32	15,11	14,80	7,69	7,59
-	+	0	21,03	20,81	15,49	15,17	9,33	9,25	5,07	5,11
-	0	-	20,45	20,72	23,71	23,67	12,29	12,34	8,28	8,38
0	-	-	34,24	34,25	36,35	36,95	19,06	19,31	10,19	10,18
+	-	0	44,58	44,77	38,67	38,97	22,82	22,88	15,10	15,06
-	0	+	23,21	23,39	26,33	27,24	10,22	10,51	6,92	6,87
0	0	0	29,09	28,65	28,47	27,40	15,39	14,78	10,51	10,78
+	+	0	32,88	33,14	31,14	31,68	15,31	15,58	13,52	13,61
0	0	0	28,62	28,65	27,41	27,40	14,20	14,78	10,72	10,78
+	0	+	41,02	40,71	48,71	48,74	19,11	19,05	14,85	14,75
0	0	0	28,16	28,65	26,29	27,40	14,69	14,78	11,12	10,78
r ² =			99,6%		98,5%		98,2%		99,5%	
p-valor LoF =			0,604		0,546		0,739		0,818	

Para todos os adsorventes produzidos, os modelos quadráticos¹¹, cujo resumo das análises ANOVA é apresentado no APÊNDICE A, apresentaram bom ajuste (r^2). Por serem modelos não lineares e o software produzir o relatório de análise de variâncias, a observação dos p-valores é uma ferramenta altamente eficiente para classificação e utilização dos modelos.

Para todos os modelos gerados, os valores estatísticos de significância foram menores que 0,05 para os ajustes da regressão como um todo e os ajustes para as ordens linear, quadrada e as interações¹². Adicionalmente, os p-valores para a falta de ajuste (LoF, do inglês, *Lack-of-Fit*) dos modelos foram maiores que 0,05 em todos os casos. Este feito demonstra claramente que os modelos são capazes de explicar satisfatoriamente a variabilidade dos dados, entretanto; não se pode garantir o mesmo dos erros aleatórios.

Entre os adsorventes estudados, os que sofreram ativação com agentes ácidos apresentaram maior capacidade adsorptiva para remoção de PRM. Na análise

¹¹ $q_{\text{predito}} = \text{constante} + \text{Melan} + \text{CA} + \text{pH} + \text{Melan}^2 + \text{CA}^2 + \text{pH}^2 + \text{Melan} \cdot \text{CA} + \text{Melan} \cdot \text{pH} + \text{CA} \cdot \text{pH}$

¹² Apenas o ajuste das interações para o CA-HF não apresentou significância estatística.

de adsorção nos pontos centrais de cada execução do planejamento, os melhores resultados obtidos foram para o CA-AF, que atingem valores aproximadamente 100% maiores do que o material ativado com hidróxido de potássio. Se comparado com o adsorvente que não sofreu ativação química, a capacidade adsortiva chega a ser praticamente 3 vezes maior.

Destes resultados pode-se perceber que a ativação ácida da torta de nabo forrageiro foi essencial para elevar a capacidade adsortiva para a remoção de melanoidinas. Isso pode estar relacionado à disponibilidade de volumosos grupos ativos e disponíveis como sítios adsortivos. Uma vez que os grupos fosfato e nitratos presentes são maiores que as unidades carboxílicas, estes se destacam na superfície do material (JAGIELLO; BANDOSZ; SCHWARZ, 1992).

Analogamente, os grupos hidroxílicos advindos da ativação básica, são menores e podem ter sido incorporados na estrutura ligno-celulósica tanto interna quanto externamente. Ademais, grupos $-OH$ possuem uma termolabilidade que favorece o início da sua degradação em temperaturas próximas de $300\text{ }^{\circ}C$ (YAGMUR; OZMAK; AKTAS, 2008), o que pode explicar a pequena diferença entre a ação do agente básico e os resultados obtidos para o material sem ativação química.

É importante ressaltar que os adsorventes foram produzidos com carbonização em forno micro-ondas, o que resulta num aquecimento mais rápido, resultando numa carbonização mais branda. Alguns trabalhos informam sobre aquecimentos na ordem de $400\text{ }^{\circ}C$ (HIRATA *et al.*, 2002) neste tipo de processamento. O aquecimento mais rápido e brando auxilia na manutenção de grupos ácidos na estrutura, pois estes normalmente são degradados em temperaturas superiores a $500\text{ }^{\circ}C$ (CHUN *et al.*, 2004).

A partir dos presentes resultados, pode-se perceber que a presença de grupos ácidos está fortemente ligada à remoção de melanoidinas de soluções aquosas. Como o material ativado com ácido fosfórico apresentou pH_{PCZ} em menor valor (5,91), a sua maior eficiência de remoção pode estar ligada à existência de um maior número de sítios ativos protonados na superfície do material em situações de pH inicial mais baixos, como os níveis “-“ e “0” dos experimentos.

De todos os resultados obtidos, pode-se perceber que a avaliação dos três parâmetros estudados é essencial para a modelagem dos sistemas, pois a significância de cada termo é sempre menor que 0,05. Para um entendimento mais

profundo da influência de cada parâmetro, estes foram variados individualmente, mantendo os outros parâmetros constantes. Os resultados estão expostos e discutidos na sequência.

Pela análise das superfícies de resposta geradas computacionalmente pelo Minitab[®], pode-se perceber que as melhores regiões para se estudar a adsorção de melanoidinas são próximos aos valores centrais.

3.1.1. Estudo da influência da dosagem de carvão

Processos adsortivos são influenciados pela quantidade de carvão ativado disponível. Quanto maior a quantidade de adsorvente, maior será a superfície de adsorção disponível, aumentando a eficiência de adsorção¹³. Entretanto, quanto maior a quantidade de massa de adsorvente, menor tende a ser a quantidade de adsorvato incorporado por grama de adsorvente (parâmetro “q”, conforme a equação 3), ou seja, a capacidade adsortiva. Assim, é necessário estabelecer a melhor relação para a clarificação da solução e a quantidade de carvão ativo, ou seja, entre as concentrações finais de melanoidinas em solução e na fase sólida.

Os testes foram realizados fixando-se o pH inicial como o natural da solução (6,0-7,0) de melanoidinas na concentração de 900 mg/L, sendo de aproximadamente 7,0, com equilíbrio verificado com 5 h de contato. Os resultados dos testes estão na Figura III.8.

¹³ Entende-se como eficiência a porcentagem mássica removida. $\xi = [1 - (m_i - m_f)/m_i] \times 100\%$

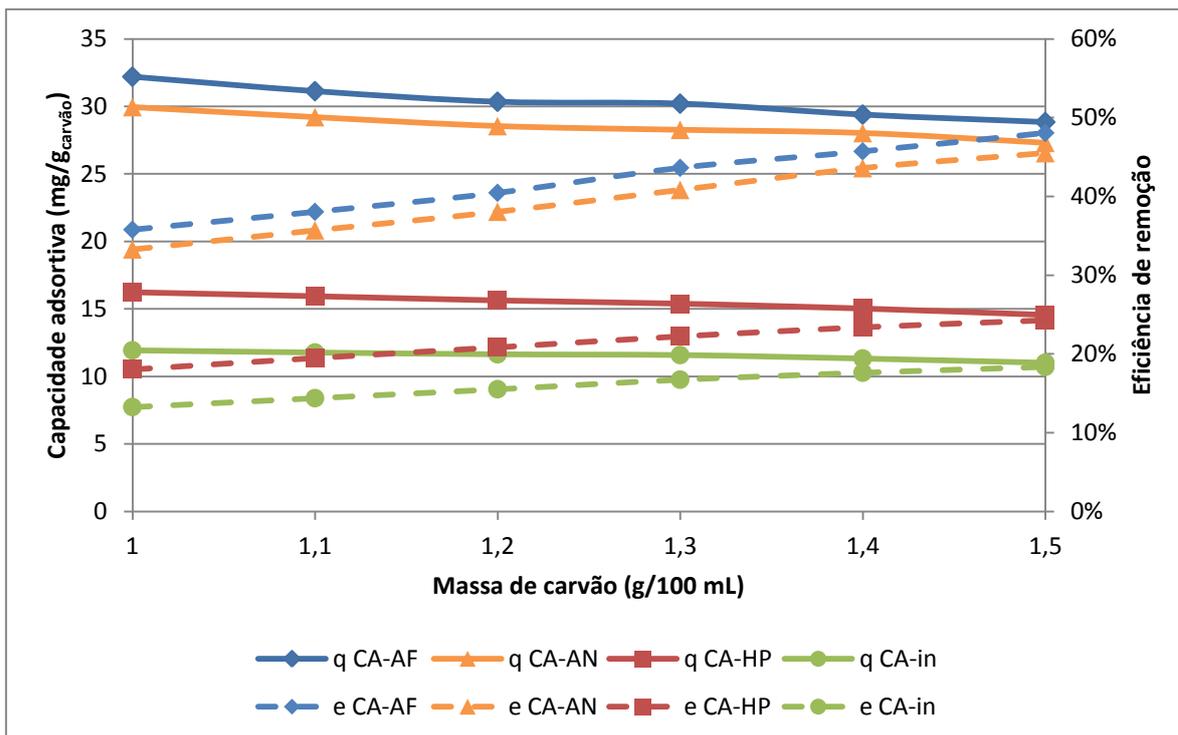


Figura III.8: Efeito da massa de carvão ativado na capacidade adsorptiva e eficiência de remoção de melanoidinas em concentração inicial de 900 mg/L e pH natural.

As melhores condições para todos os carvões foram obtidas quando aplicado aproximadamente 1,5 grama de adsorvente para 100 mL de solução de melanoidinas. Nos melhores casos, a eficiência de remoção passou de aproximadamente 30 % para 50 %, clarificando a solução, sendo percebida a variação da capacidade adsorptiva do material de 20 mg/g de carvão para aproximadamente 30 mg_{melanoidinas}/g_{carvão}. Testes preliminares envolvendo uma maior variação da massa de carvão e em concentração de melanoidinas a 600 mg/L demonstraram o mesmo perfil de convergência.

Para os materiais com menor capacidade adsorptiva, a variação da eficiência foi em torno de 25 %, o que demonstra pequena melhora do processo adsorptivo. Logo, as características envolvidas não devem ser influenciadas por este parâmetro. A interpretação da Figura III.8 também auxilia na percepção de que os materiais ativados com agentes ácidos, além de possuir maior capacidade adsorptiva, possuem um comportamento muito similar entre si.

A razão para a proporção de carvão ser aproximadamente a mesma para os diferentes materiais pode ser resultado do material precursor ser o mesmo. Assim as características físicas advindas da carbonização são similares, mesmo após os

ataques químicos. Tal fato pode ser um indicativo de que exista predominantemente adsorção na superfície externa ou em poros de maior diâmetro dos materiais.

3.1.2. Efeito do pH inicial na adsorção

As moléculas de melanoidinas podem possuir diferentes estruturas, com ligantes cíclicos ou policíclicos saturados ou insaturados e radicais amino que podem sofrer forte influência de arranjo eletrônico conforme as condições do meio (WANG; QIAN; YAO, 2011). Essa susceptibilidade não interfere nos resultados espectrofotométricos, uma vez que o coeficiente de extinção de solução de melanoidinas não varia consideravelmente com a variação do pH (MARTINS; van BOEKEL, 2003), tendo sido definido como aproximadamente $1,01 \pm 0,02$ L/mmol.cm em condições similares a deste trabalho.

Conforme discutido por Wang, Qian e Yao (2011), moléculas de melanoidinas possuem normalmente cargas negativas, tanto em sistemas sintéticos como em alimentos. Relatou-se ainda naquele estudo, uma série de avaliações que demonstram que melanoidinas em café possuem cargas negativas apesar da heterogeneidade polianiônica. Morales (2002) confirmou que sistemas sintéticos contendo glicose apresentam até 14 bandas em pontos isoelétricos, entre os pH's de 3,5 e 4,85 em soluções aquosas neutras de melanoidinas.

No entanto, a variação do pH inicial pode influenciar a cinética de adsorção, proporcionando que alguns sistemas atinjam o equilíbrio mais rapidamente. Entretanto, neste estudo, o objetivo foi determinar qual o melhor pH inicial para obtenção de boa capacidade adsortiva na remoção de melanoidinas. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente, com concentração inicial de 900 mg/L de melanoidinas e 1,2 g de carvão ativado, com duração de 5 horas. Os resultados estão apresentados na Figura III.9.

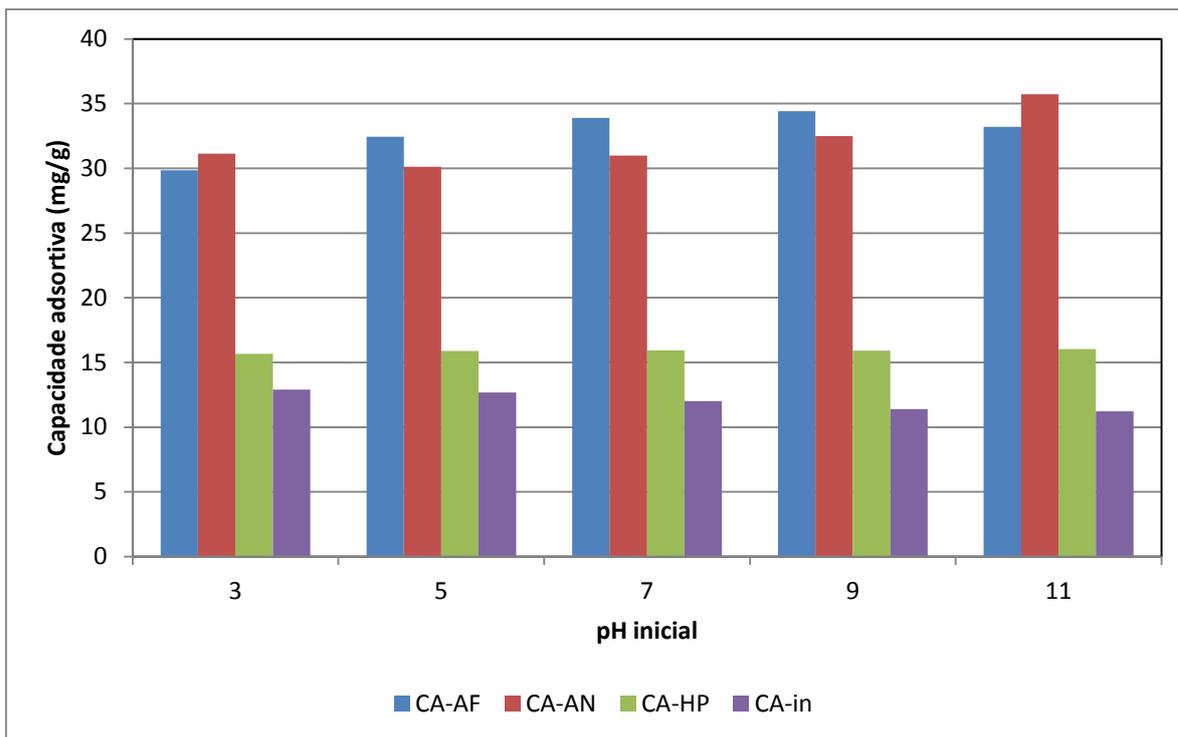


Figura III.9: Avaliação da influência do pH inicial da solução de melanoidinas (900 mg/L) na capacidade adsorptiva de carvões à 12 g/L.

Novamente os materiais ativados com ácidos apresentam maiores capacidade adsorptivas. Nenhum dos materiais apresentou variação significativa do parâmetro resposta frente à variação do pH inicial da solução. A ação da base favoreceu a remoção de melanoidinas frente ao material sem ativação, que apresentou os piores resultados nos testes. Para estes últimos dois, a variação do pH parece não influenciar fortemente o processo adsorptivo. Isso pode estar relacionado com a presença de cargas negativas nas moléculas de melanoidinas, mesmo em soluções neutras.

A análise das superfícies de resposta pelo planejamento estatístico confirma que apenas para o CA-AN o pH influencia mais fortemente nos resultados. Para uma mesma concentração de melanoidinas, existe uma pequena tendência de aumento da capacidade adsorptiva. Isso pode estar relacionado ao fato da ativação de sítios negativos que podem adsorver melanoidinas sem carga ativa, mas que apresente um momento dipolo positivo ou ligações insaturadas acessíveis a interações do tipo π - π . Essa característica pode estar relacionada com o fato de este material apresentar um valor de pH_{PCZ} mais alto se comparado com o CA-AF.

Como discutido por Wang, Qian e Yao (2011), apesar de se conhecer pouco

das propriedades estruturais de melanoidinas, já foram confirmadas a presença de radicais furanos, carboxílicos e pirinídicos. Tais grupos orgânicos podem apresentar diferentes comportamentos eletrônicos conforme o pH do meio, principalmente para moléculas de maior massa molar, como é o caso das melanoidinas. Isso foi confirmado por estudos de atividades antioxidantes de melanoidinas *in vitro* realizadas por Rufián-Henares e Morales (2007).

3.1.3. Estudo do equilíbrio no processo de adsorção

Os testes foram realizados avaliando a variação da concentração de equilíbrio de melanoidinas, conforme o aumento da sua concentração inicial. Os outros parâmetros experimentais foram fixados como o pH natural (entre 6,5 e 7,2) da solução de melanoidinas e 12 g/L de adsorvente. Apesar do estudo da influência da massa de carvão apontar como sendo a quantidade ótima de 15 g/L, a produção inicial de cada carvão ativado não garantiu massa suficiente para esta quantidade.

Em contrapartida, pode-se observar que não existe perda significativa nessa redução da massa de carvão para as condições finais de capacidade adsortiva. Os experimentos foram executados por um período de 5 horas para aproximar cada sistema do equilíbrio. Vale ressaltar que o equilíbrio de um processo adsortivo ocorre quando existe uma igualdade na taxa com que moléculas são adsorvidas e outras dessorvidas.

A condição de equilíbrio nos sistemas adsortivos é de extrema importância para poder verificar o mecanismo do processo adsortivo envolvido. Existem diferentes teorias relacionadas com modelos matemáticos capazes de esclarecer as condições nas quais o processo ocorre por adsorção em monocamada, ou seja, apenas uma molécula é adsorvida por sítio ativo. Ou ainda em múltiplas camadas, quando é possível a remoção de uma, ou mais moléculas pela ação de uma ou mais moléculas já adsorvidas na superfície do material. Essa condição normalmente está atrelada à existência de interações laterais entre as moléculas já adsorvidas.

Os dados experimentais foram analisados conforme os ajustes aos modelos adsortivos clássicos, como Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich. Os resultados foram comparados conforme o coeficiente de determinação r^2 obtido através da execução de modelagem não linear. A Tabela III.5 resume os ajustes e

determinação de parâmetros para cada modelo de equilíbrio.

Tabela III.5: Resultados de regressão não-linear para os ajustes¹⁴ dos dados experimentais aos modelos de equilíbrio estudados.

Modelo	Parâmetro	CA-AN		CA-AF		AC-in		CA-HP	
		Valor	P-valor	Valor	P-valor	Valor	P-valor	Valor	P-valor
Langmuir	K_L (L/mg)=	0,0025	0,0005	0,0060	0,0000	0,0010	0,0043	0,0047	0,0054
	q_{max} (mg/g) =	49,514	0,0000	40,586	0,0000	26,947	0,0003	20,479	0,0000
	r =	0,2547		0,1226		0,4614		0,1512	
	r^2 =	0,9955	(6,81)	0,9994	(1,41)	0,9936	(1,53)	0,9773	(6,50)
Freundlich	K_F ($mg^{-1/(1/n)} L^{1/n}/g$)=	0,8157	0,0263	2,2115	0,0081	0,1382	0,0004	1,1168	0,0000
	n =	1,7880	0,0000	2,3977	0,0001	1,5046	0,0000	2,4865	0,0000
	r^2 =	0,9860	(21,00)	0,9842	(23,15)	0,9985	(0,37)	0,9984	(0,46)
Temkin	K_T (L/g)=	0,0315	0,0009	0,0661	0,0000	0,0186	0,0042	0,0622	0,0056
	b (J/mg) =	577,53	0,0000	662,87	0,0000	1330,71	0,0001	1387,06	0,0000
	r^2 =	0,9861	(20,85)	0,9982	(2,72)	0,9711	(6,82)	0,9844	(4,49)
D-R	K_{DR} =	0,0006	0,0421	0,0002	0,0319	0,0015	0,0616	0,0003	0,0983
	q_{max} (mg/g) =	30,296	0,0000	30,464	0,0000	12,431	0,0000	15,586	0,0000
	E_a (J/mg) =	29,390		56,898		18,551		39,218	
	r^2 =	0,9351	(95,21)	0,9320	(97,07)	0,9042	(21,87)	0,8224	(45,81)

Vários trabalhos na literatura avaliaram processos de remoção de melanoidinas por diferentes adsorventes. Discutiram desde a remoção de soluções sintéticas de PRM, como sistemas glicose-glicina estudados neste trabalho, e a remoção em soluções efluentes reais. A Tabela III.6 resume os resultados de alguns estudos para remoção de melanoidinas.

¹⁴ Valores entre parênteses são relativos à soma dos quadrados dos resíduos, SSR

Tabela III.6: Trabalhos sobre remoção de melanoidinas

Fonte de Melanoidinas	Adsorvente ¹⁵	Capacidade máxima adsortiva (mg/g)	Massa de CA (g/L)	Remoção (%)	pH	Equilíbrio	Fonte
Sintéticas Glicose-Glicina (GG)	CA-AF	40,5	12,5	7,00	7,00	Langmuir/ Temkin	Este trabalho
	CA-AN	49,5				Langmuir	
	CA-HP	20,5				Freundlich	
	CA-in	26,9				Freundlich	
Sintéticas GG	CA bagaço de cana B	2,85	50	7,00	7,00	Langmuir	Bernardo, Egashira e Kawasaki (1997)
	CA bagaço de cana T	1,72	50	7,00	7,00	Langmuir	
Suco de pêsego concentrado	CAC	32	0,2 g/g _{suco}	80,0	4,00	Langmuir / Freundlich	Carabasa <i>et al.</i> (1998)
Sintéticas GG	nanofibras quitina	131	5	39,0	7,00	Langmuir	Dolphen e Thiravetyan (2011)
Sintéticas GG	CAC a - microporoso	300	10	7,00	7,00	Freundlich	Figaro <i>et al.</i> (2006)
	CAC b - microporoso	80	10			Freundlich	
	CAC c - mesoporoso	18	10			Freundlich	
Sintéticas GG	CAC c - mesoporoso	94,8	10	7,00	7,00	Freundlich	Figaro <i>et al.</i> (2009)
Efluente de destilaria	CAC madeira	25,1	10	95,0	4,25	Langmuir	Nasehi, Ansari e Sarchar (2012)
Sintéticas GG	CA bagaço de cana ativado com H3PO4	2,98	50	28,0	7,00	Langmuir	Satyawali e Balakrishnan (2007)
	CAC	13	50	97,5		Langmuir / Freundlich	
Sintéticas GG	resina aminica	0,46	10	40,0	7,00	Freundlich / GAB	Serpen, Ataç e Gökmen (2007)
Sintéticas GG	CA bagaço de cana	208,3	50	97,7	7,00	Langmuir	Simaratanamongkol e Thiravetyan (2010)

Estudos como de Carabasa *et al.* (1998) e de Satyawali e Balakrishnan (2007) removeram melanoidinas de suco de pêsego concentrado e de solução sintética de PRM, respectivamente. Ambos os estudos verificaram que o processo adsortivo possui bom ajuste para os modelos de Langmuir e Freundlich. Logo, existem características aos processos que os fazem aproximar de modelos cujas premissas

¹⁵ CA – Carvão Ativado; CAC – Carvão Ativado Comercial

são consideravelmente diferentes.

Tais resultados confirmam que o mecanismo de equilíbrio na adsorção de melanoidinas está intimamente ligado ao material adsortivo, como também para as condições do sistema estudado. É importante destacar tais resultados presentes na literatura para fundamentar que modelos matemáticos com considerações diferentes podem apresentar, simultaneamente, bom ajuste de correlação.

Os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin apresentaram boa correlação para todos os sistemas avaliados, conforme exposto na Tabela III.5. Em contrapartida, nenhum material apresentou resultados satisfatórios para o ajuste ao modelo DR. Esse resultado corrobora a questão de que os materiais não possuem microporosidade atuante no processo adsortivo. Isso porque este modelo é largamente aplicado para caracterização de sistemas microporosos (McENANEY, 1987).

Como verificado, os adsorventes produzidos apresentam pequena área superficial e volume de microporos. Esse comportamento é mais evidente para os dois últimos adsorventes. Os ajustes para os adsorventes CA-*in* e CA-HP foram menores que 0,90 e, adicionalmente, a determinação do parâmetro K_{DR} não apresenta significância estatística.

Todos os ajustes de correlação apresentaram p-valor significativo, logo outro parâmetro de diferenciação pode ser a soma dos quadrados dos resíduos (SSR, do inglês Sum Squares Residues). Quanto menores os valores encontrados, maior o ajuste dos dados experimentais ao modelo gerado. Trata-se de uma das funções de erro mais utilizadas (Foo; Hameed, 2010), principalmente por evidenciar distorções em concentrações maiores. O gráfico que relaciona o coeficiente de correlação e a dispersão de erros para cada modelo é apresentado na Figura III.10.

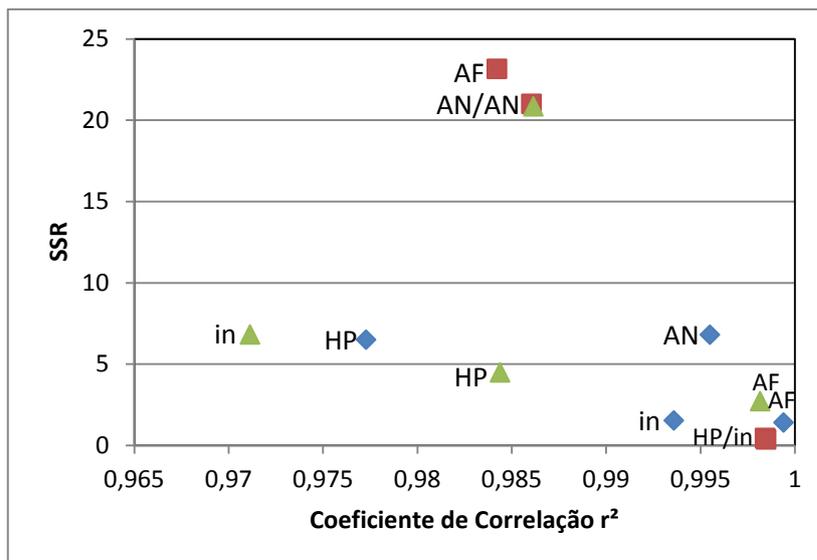


Figura III.10: Relação dos coeficientes de correlação e a dispersão de erros dos modelos de (♦) Langmuir, (■) Freundlich e (▲) Temkin aplicados aos CA.

Como podem ser observados, os modelos com melhores ajustes também apresentam os menores valores de soma de resíduos. Essa condição reforça a prevalência das características dos modelos em questão no processo adsorptivo. Entretanto, como visto, diferentes sistemas podem obter bons ajustes para diferentes modelos. Logo, as características de ambos devem ser consideradas em consonância. As melhores isotermas modeladas estão expostas na Figura III.11.

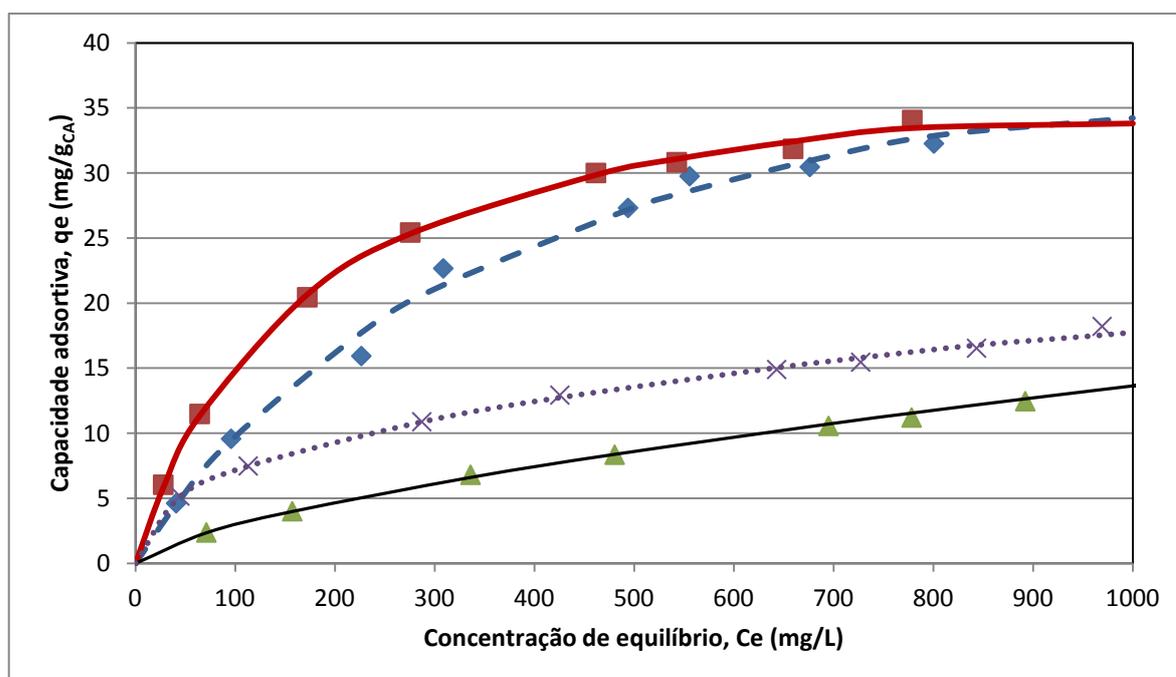


Figura III.11: Dados experimentais de equilíbrio e melhores isotermas modeladas para (♦) CA-NA e (■) CA-AF Langmuir, (▲) CA-in e (X) CA-HP Freundlich.

Para o CA-AF, a diferença entre os valores de ajuste foi muito pequena se comparadas aos modelos de Langmuir e Temkin. Pode-se dizer que este adsorvente possui uma superfície mais homogênea, pois esta é uma premissa destes modelos de equilíbrio químico. Outra questão pode estar relacionada com o caimento linear do calor de adsorção na superfície coberta, que é uma característica para o modelo de Langmuir (BANSAL; GOYAL, 2005).

No carvão com ativação com ácido fosfórico, existe uma pequena preferência para o ajuste ao modelo de Langmuir, não apenas pela correlação em 0,9994, mas também pelo menor valor relativo à soma dos resíduos. Esse comportamento pode justificar a existência de uma superfície mais homogênea e, simultaneamente, pelo bom ajuste ao modelo de Temkin, a possibilidade de existência de interações laterais¹⁶ entre as moléculas adsorvidas (MISRA, 1969). Ambos os processos adsortivos ocorrem com maior seletividade dos sítios ativos.

O outro processo de ativação ácida apresentou um melhor ajuste também para o modelo de Langmuir. Para os outros modelos, apesar de valores obtidos sejam relativamente elevados para correlação (0,9861 e 0,9860 para Temkin e Freundlich, respectivamente), ocorreram erros de ajuste mais pronunciados. Assim, este material pode ser discutido e caracterizado pelas considerações de Langmuir, mesmo que com suas limitações teóricas já apresentadas (BANSAL; GOYAL, 2005).

Principalmente devido à complexidade das moléculas de melanoidinas (OBRETENOV; VERNIN, 1998; WANG; QIAN; YAO, 2011), as interações entre moléculas adsorvidas não podem ser descartadas. A razão pela qual há bom ajuste a modelos que assumem a existência da adsorção em monocamadas pode estar relacionada com a variabilidade das moléculas adsorvidas. Como discutido por Hofmann (1998), moléculas de melanoidinas de diferentes massas possuem fatores de diluição diferentes. Ou seja, influenciam de maneira diferente qualitativa e quantitativamente frente a concentração analisada por espectrofotometria na região do visível.

Os materiais de menor capacidade adsortiva apresentam melhor correlação com o modelo de Freundlich, indicando uma superfície mais heterogênea. Tal consideração é comum para processos de adsorção de substâncias orgânicas

¹⁶ Entende-se por interação lateral o efeito que uma molécula adsorvida pode realizar em outra molécula vizinha, também adsorvida, alterando assim a sua distribuição energética.

(FIGARO *et al.*, 2006; FOO; HAMEED, 2010). Nestes materiais é mais provável a ocorrência de adsorção em multicamadas. Entretanto, para o CA-*in*, o bom ajuste para o modelo de Langmuir, pode estar relacionado à inexistência ou baixa magnitude energética de interação entre as moléculas adsorvidas¹⁷.

Pode-se destacar que de alguma forma a ativação da torta de nabo forrageiro com hidróxido de sódio (CA-HP) foi capaz de alterar a superfície do carvão ativado obtido. Isto é relativo à pequena diferença de ajuste aos modelos, em que o segundo apresenta uma correlação elevada e baixa dispersão para o modelo de Freundlich. Este comportamento é diferente do material sem ativação química, que apresentou bom ajuste para este modelo, mas também para o de Langmuir com pequena soma de resíduos.

O parâmetro “*r*” de Langmuir, um fator de separação adimensional, demonstra que o processo adsorptivo é favorável para todos os adsorventes, por ser entre 0 e 1. O mesmo pode ser caracterizado pelo parâmetro “ $1/n$ ” de Freundlich, todos menores que a unidade, indicando um processo cooperativo de adsorção (HAGHSERESHT; LU, 1998). Ou seja, o processo adsorptivo de PRM pode estar relacionado com espécies químicas já existentes na composição do material precursor, a torta de nabo forrageiro. Sendo que a ativação química proporcionou em todos os casos para uma adsorção mais favorável, devido à diminuição do parâmetro “*r*” de Langmuir. Também foi comprovado pelo aumento no parâmetro “*n*” de Freundlich. Devido ao bom ajuste ao modelo de Temkin, pode-se considerar que existam interações laterais entre as moléculas adsorvidas.

Devido aos ajustes ao modelo de Freundlich, uma característica que pode estar presente nos sistemas adsorptivos é a ocorrência de um processo adsorptivo reversível (FOO; HAMEED, 2010). Isso poderá ficar mais evidente ao avaliar o processo cinético de adsorção. Sob a análise do parâmetro “*n*” de Freundlich, para o CA-AF e CA-HP, o valor de $1/n$ próximo de 0,40 pode significar a ocorrência de quimissorção (GIMBERT *et al.*, 2008).

Pela análise do parâmetro “ K_F ”, pode-se supor que o agente básico poderia aumentar a capacidade adsorptiva frente ao material não ativado, sendo o que ocorre

¹⁷ Entretanto o próprio Freundlich (1932) discute se a adsorção expressa pelo modelo de Langmuir, apesar de muito assertiva, ocorre apenas em monocamadas. Considera que possa ser verdade em adsorção de gases a baixas pressões, mas que o mesmo não ocorra em pressões mais próximas à saturação.

experimentalmente. Entretanto, o maior valor deste parâmetro calculado pelo modelo de Langmuir foi para o material carbonizado *in natura*. Isso pode estar relacionado à curvatura na porção final da curva $C_e \times q_e$, que é mais pronunciada para este adsorvente, logo a extrapolação do modelo resulta nesse valor discrepante dos experimentos.

A observação dos valores do parâmetro “*b*” de Temkin, cuja unidade é em J/mol, denota a energia máxima envolvida no processo. Sua variação pode estar relacionada à maior capacidade adsortiva dos materiais ativados com agente ácido. Analogamente, pode dar evidências sobre o menor poder de adsorção do material com ativação básica e sem a ativação química, apesar de um ajuste menos assertivo.

3.1.4. Estudo cinético do processo adsortivo

A análise cinética tem como premissa avaliar o comportamento do processo adsortivo enquanto a taxa de adsorção das moléculas é maior que a sua dessorção. Quando existe a sua igualdade, como já discutido, é obtido o equilíbrio do sistema. A adsorção é normalmente regida pela transferência de massa e, em última instância, a resistência à interação entre a superfície e o adsorvato (THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

A análise direta do comportamento da capacidade adsortiva do sistema pode, num primeiro momento, se apresentar como um método simples no estudo do processo adsortivo. Entretanto, a interpretação dos dados pode apresentar dificuldades, principalmente envolvendo sistemas mais complexos, como aqueles que envolvem reações químicas, atomização quando da adsorção e, claro, moléculas complexas (RUTHVEN, 1984).

Foram realizados experimentos para cada adsorvente estudado, avaliando a variação da capacidade adsortiva com o tempo. Tendo em vista que os carvões ativados possuem pouca porosidade, a transferência de massa na superfície do adsorvente deve ser o fator limitante da velocidade do processo. Em contrapartida, modelos com características de difusão em poros devem retornar parâmetros pouco consistentes.

Foram avaliados diferentes modelos teóricos, sendo o mais clássico, o de

Pseudo-Primeira Ordem definido por Lagergren (1898), que também é previsto por Ritchie no caso de seu parâmetro “n” ser a unidade. O parâmetro é relativo à quantidade de sítios que cada molécula adsorvida ocupa (RITCHIE, 1977). Este modelo considera a adsorção como função da taxa de disponibilidade de sítios ativos e foi enunciado como opção de modelagem de sistemas pela equação de Elovich. Ritchie (1977) destaca que alguns sistemas apresentam curvatura nos gráficos do modelo de tempo logarítmico, como a nomenclatura dada por Cerofolini (1982). A forma não linear para tal modelo foi justificada como alteração no mecanismo de adsorção, ou mesmo relativo a reações químicas na superfície do material (RITCHIE, 1977).

O modelo discutido por Ho e McKay (1999), proposto na tese de doutorado do primeiro autor, em 1995, foi também avaliado. O formato da equação é similar ao modelo de equilíbrio proposto por Langmuir. Tal modelo de cinética de adsorção considera que taxas de adsorção maiores normalmente estão relacionadas com processos adsorptivos que envolvem quimissorção (ASKU; TATLI; TUNÇ, 2008; FIGARO *et al.*, 2009; HO, 2006). Os dados experimentais da avaliação cinética de adsorção e o melhor modelo ajustado estão dispostos na Figura III.12.

Os modelos propostos por Weber e Morris (1963) e Boyd (1947) para difusão também foram estudados, para verificar a influência da difusão do adsorvato no processo. Também com o auxílio do modelo de Crank, discutido por Aksu, Tatli e Tunç (2008) e por Serpen, Ataç e Gökmen (2007), foi possível verificar o comportamento e influência dos coeficientes de difusão com a variação do tempo. Todos os modelos estudados estão dispostos na Tabela III.3 (página 50).

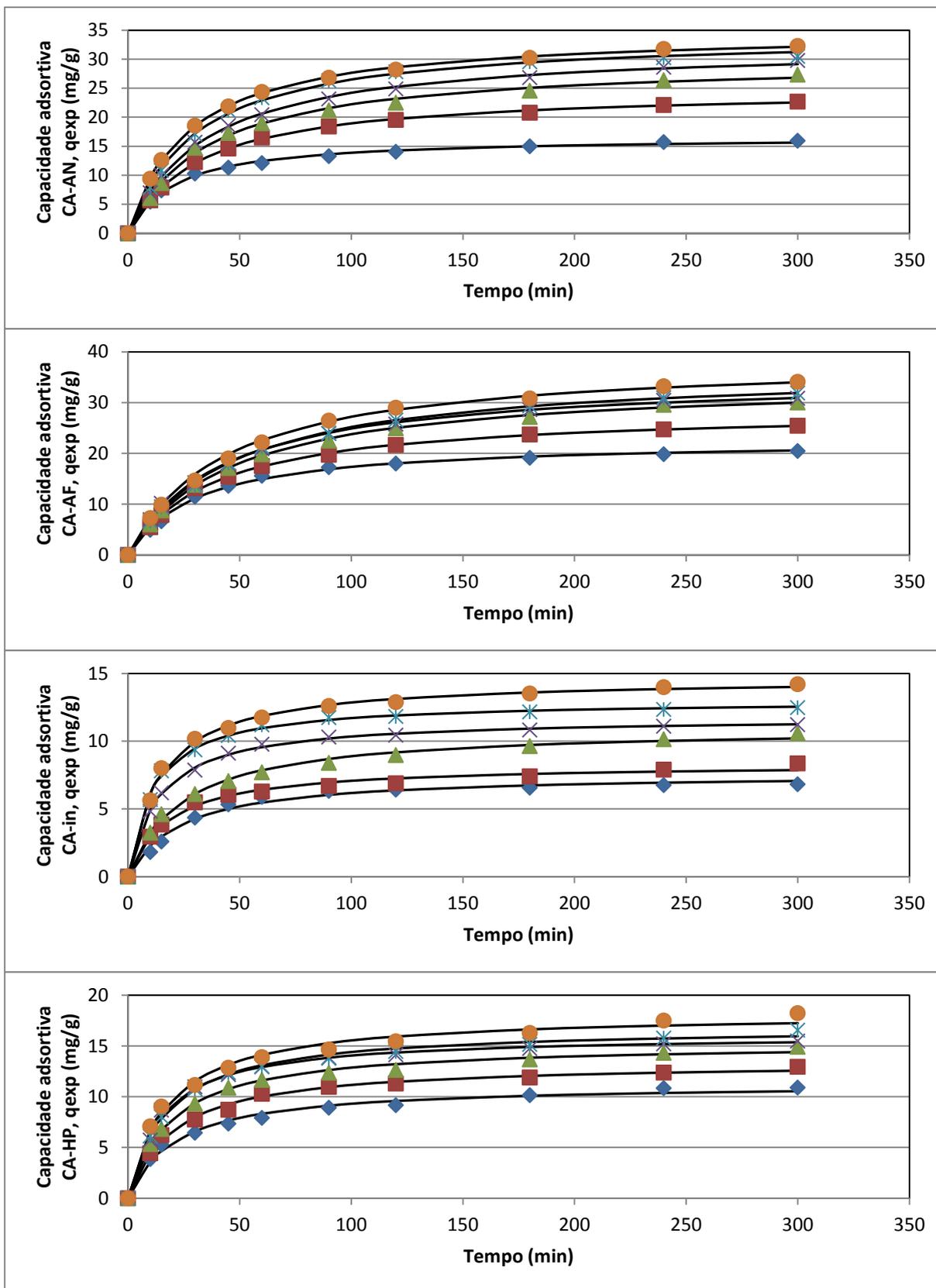


Figura III.12: Curvas cinéticas para os quatro adsorventes testados. De cima para baixo: CA-AN, CA-AF, CA-in, CA-HP, com as concentrações iniciais de melanoidinas: (♦) 400, (■) 600, (▲) 800, (×) 900, (⊗) 1000 e (●) 1200 mg/L.

Tabela III.7: Valores de ajuste por regressão não-linear aos modelos cinéticos estudados e seus parâmetros¹⁸

Concentração inicial (mg/L)	CA-AN						CA-AF					
	400	600	800	900	1000	1200	400	600	800	900	1000	1200
Pseudo-Primeira Ordem												
q_{eT} (mg g ⁻¹ AC) =	14,791	21,403	25,461	27,769	29,664	30,472	19,531	24,289	28,823	29,669	30,689	32,910
K_{p1} (min ⁻¹) =	0,0376	0,0263	0,0247	0,0246	0,0277	0,0299	0,0271	0,0225	0,0198	0,0210	0,0195	0,0193
r^2 =	0,9670	0,9899	0,9857	0,9858	0,9965	0,9854	0,9954	0,9914	0,9919	0,9898	0,9931	0,9946
SSE =	7,2480	6,2574	13,2434	15,1405	4,1556	16,4086	2,4670	7,4454	10,3236	13,1635	10,0028	9,0553
Pseudo-Segunda Ordem												
q_{eT} (mg g ⁻¹ AC) =	16,706	24,907	29,902	32,520	34,330	34,983	22,728	28,704	34,576	35,230	36,867	32,910
K_{p2} (g mg ⁻¹ min ⁻¹) =	0,0029	0,0013	0,0010	0,0009	0,0010	0,0011	0,0014	0,0009	0,0006	0,0007	0,0006	0,0193
h (mg g ⁻¹ min ⁻¹) ¹⁹ =	0,8187	0,7808	0,8565	0,9397	1,1460	1,3011	0,7274	0,7409	0,7548	0,8401	0,7900	20,9450
r^2 =	0,9966	0,9994	0,9971	0,9987	0,9980	0,9997	0,9968	0,9992	0,9994	0,9988	0,9990	0,9946
SSE =	0,7518	0,3885	2,6996	1,4095	2,4236	0,3925	1,7195	0,6992	0,7605	1,5058	1,3890	9,0553
Ritchie, n = 2												
q_{eT} (mg g ⁻¹ AC) =	16,949	24,700	29,482	32,534	33,520	35,017	22,047	28,430	34,651	35,807	37,140	39,823
θ =	0,0713 ^a	-0,0303 ^a	-0,0464	0,0012 ^a	-0,1139 ^b	0,0041 ^a	-0,1451 ^b	-0,0270 ^a	0,0046 ^a	0,0353 ^a	0,0151 ^a	0,0120 ^a
K_{R2} (min ⁻¹) =	0,0435	0,0331	0,0313	0,0288	0,0396	0,0369	0,0397	0,0273	0,0216	0,0218	0,0206	0,0205
β ¹⁹ =	1,0767	0,9706	0,9556	1,0012	0,8978	1,0041	0,8733	0,9737	1,0046	1,0366	1,0153	1,0121
r^2 =	0,9971	0,9995	0,9974	0,9987	0,9995	0,9997	0,9992	0,9993	0,9994	0,9992	0,9991	0,9990
SSE =	0,6363	0,3013	0,0000	1,4092	0,6140	0,3899	0,4573	0,5745	0,7531	1,0477	1,2884	1,6795
Ritchie												
q_{eT} (mg g ⁻¹ AC) =	29,556 ^b	26,962	47,816 ^b	50,228	31,418	37,607	21,452	33,272	40,350	35,482	35,331	35,744
β =	-2,2413 ^a	0,8532 ^a	0,0465 ^a	0,3762 ^a	0,9904	0,9003	0,9227	0,8121	0,9300	1,0380	1,0238	1,0215
K_{Rn} =	0,0918	0,0375	0,0381	0,0351	0,0328	0,0425	0,0373	0,0308	0,0228	0,0216	0,0199	0,0186
n =	7,6293 ^a	2,6188	5,7562 ^a	5,2750 ^b	1,4889	2,5419	1,7954	3,0331 ^b	2,9050 ^b	1,9466 ^b	1,7214 ^b	1,3960 ^b
r^2 =	0,9996	0,9997	0,9992	0,9999	0,9999	0,9998	0,9992	0,9996	0,9996	0,9992	0,9992	0,9993
SSE =	0,0873	0,1840	0,7603	0,1456	0,0739	0,2067	0,4262	0,3077	0,5178	1,0460	1,2182	1,0988
Elovich												
α (mg g ⁻¹ min ⁻¹) =	0,6135 ^b	0,1617	0,1140	0,1106	0,1257 ^b	0,1601 ^b	0,1719 ^b	0,1044	0,1140	0,0825	0,0679	0,0624
β (mg g ⁻¹) =	1,3154	2,2034	2,7012	2,9071	3,0228	2,9707	2,0305	2,6180	2,7012	3,1861	3,3781	3,6303
r^2 =	0,9903	0,9927	0,9943	0,9965	0,9831	0,9912	0,9837	0,9959	0,9892	0,9972	0,9966	0,9956
SSE =	2,1586	4,5339	5,3110	3,7099	20,0441	9,9348	8,6918	3,5537	5,5975	3,6319	4,8779	7,3761
Difusão												
K_{id} (mg g ⁻¹ min ^{-0,5}) =	2,8138	1,7998	1,2416	1,1853	1,2478	1,3589	2,4407	1,3319	0,9951	1,0436	0,8656	1,0155
D_f =	0,0003	0,0004	0,0004	0,0004	0,0005	0,0004	0,0005	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004
r^2 ¹⁹ =	0,9715	0,9884	0,9942	0,9929	0,9175	0,9765	0,9934	0,9522	0,9634	0,9600	0,9602	0,9735
D_{id} =	0,0068	0,0060	0,0054	0,0056	0,0076	0,0064	0,0057	0,0052	0,0048	0,0053	0,0048	0,0048
q_{eT} (mg g ⁻¹ AC) =	15,9294	22,5895	27,2014	29,4213	30,5069	32,2919	20,6719	25,8462	30,7409	31,3658	32,5806	34,8266
r^2 =	0,9848	0,9889	0,9885	0,9918	0,9980	0,9900	0,9855	0,9967	0,9956	0,9976	0,9980	0,9960

¹⁸ a: valores obtiveram p-valor sem significância estatística (maior que 0,05), b: valores com apresentaram p-valor significativo, porém maior que 0,001.

Tabela III.7: Valores de ajuste por regressão não-linear aos modelos cinéticos e seus parâmetros (continuação)

Concentração inicial (mg/L)	CA-in						CA-HP					
	400	600	800	900	1000	1200	400	600	800	900	1000	1200
Pseudo-Primeira Ordem												
q_{eT} (mg g ⁻¹ AC) =	6,686	7,409	9,666	10,663	11,914	13,231	9,998	7,572	13,576	14,518	15,047	16,272
K_{p1} (min ⁻¹) =	0,0340	0,0429	0,0323	0,0510	0,0604	0,0511	0,0353	0,0021 ^b	0,0400	0,0492	0,0435	0,0426
r^2 =	0,9983	0,9546	0,9668	0,9790	0,9757	0,9664	0,9415	0,8098	0,9682	0,9755	0,9679	0,9391
SSE =	0,0993	2,3427	3,4289	1,8021	2,1880	4,5714	5,7493	24,6538	5,6614	4,2818	6,5365	13,9557
Pseudo-Segunda Ordem												
q_{eT} (mg g ⁻¹ AC) =	7,620	8,347	11,025	11,762	13,015	14,665	11,305	13,416	15,292	16,116	16,854	18,244
K_{p2} (g mg ⁻¹ min ⁻¹) =	0,0056	0,0066	0,0037	0,0061	0,0068	0,0048	0,0041	0,0037	0,0034	0,0042	0,0034	0,0031
h (mg g ⁻¹ min ⁻¹) ¹⁹ =	0,3229	0,4631	0,4535	0,8492	1,1532	1,0314	0,5256	0,6586	0,8001	1,0842	0,9759	1,0396
r^2 =	0,9853	0,9887	0,9955	0,9983	0,9949	0,9955	0,9870	0,9938	0,9959	0,9942	0,9965	0,9882
SSE =	0,8518	0,5916	0,4721	0,1439	0,4610	0,6222	1,3062	0,8840	0,7468	1,0309	0,7255	2,7837
Ritchie, n = 2												
q_{eT} (mg g ⁻¹ AC) =	7,253	8,434	11,345	11,687	12,808	14,567	12,106	13,687	15,459	15,781	16,947	19,230
θ =	-0,5701 ^b	0,0616 ^a	0,1012 ^b	-0,0751 ^a	-0,3628 ^a	-0,0737 ^a	0,2004 ^b	0,0950 ^a	0,0613 ^a	-0,2953 ^a	0,0379 ^a	0,2110 ^b
K_{R2} (min ⁻¹) =	0,0662	0,0505 ^b	0,0334	0,0776	0,1103	0,0757	0,0282	0,0416	0,0476	0,0850	0,0550	0,0366
β ¹⁹ =	0,6369	1,0657	1,1127	0,9301	0,7338	0,9314	1,2506	1,1049	1,0653	0,7720	1,0394	1,2675
r^2 =	0,9968	0,9890	0,9971	0,9986	0,9967	0,9957	0,9952	0,9949	0,9962	0,9961	0,9966	0,9946
SSE =	0,1866	0,5769	0,3067	0,1245	0,2981	0,5966	0,4802	0,7301	0,6844	0,6888	0,7045	1,2665
Ritchie												
q_{eT} (mg g ⁻¹ AC) =	6,742	50,8318 ^a	65,3545 ^a	11,467	13,400	21,884		16,1755 ^b	20,5308 ^b	20,843	22,8667 ^b	
β =	0,9739	-21,5504 ^a	-4,6559 ^a	1,0199	-0,3258 ^a	-11,7569 ^a		0,7148 ^a	-0,2312 ^a	-7,2475 ^a	-1,3030 ^a	
K_{Rn} =	0,0433	0,0806 ^a	0,0306 ^a	0,0663 ^b	0,1728 ^a	0,2969 ^b		0,0628 ^a	0,0871 ^b	0,2628 ^b	0,1184 ^b	
n =	1,2177	40,0580 ^a	33,1966 ^a	1,7691 ^b	2,6346 ^b	6,9348 ^b		3,4516 ^a	4,6133 ^a	5,2629 ^b	4,9765 ^a	
r^2 =	0,9992	0,9955	0,9997	0,9987	0,9971	0,9996	não	0,9953	0,9979	0,9994	0,9987	não
SSE =	0,0456	0,2349	0,0283	0,1166	0,2612	0,0550	convergiu	0,6675	0,3769	0,1025	0,2639	convergiu
Elovich												
α (mg g ⁻¹ min ⁻¹) =	0,8243 ^a	1,6184 ^b	0,6445	2,7403 ^a	5,3970 ^a	1,9050 ^a	0,8635	0,7889 ^b	0,7852 ^b	1,4823 ^a	0,9247 ^b	0,8557
β (mg g ⁻¹) =	0,6444	0,6360	0,9074	0,7997	0,8055	1,0174	0,8920	1,0501	1,1802	1,1404	1,2587	1,3603
r^2 =	0,9500	0,9845	0,9957	0,9649	0,9489	0,9724	0,9966	0,9867	0,9873	0,9637	0,9841	0,9950
SSE =	2,8391	0,8107	0,4554	2,9927	4,5399	3,7621	0,3391	1,5290	2,2802	6,3093	3,2641	1,1859
Difusão												
K_{id} (mg g ⁻¹ min ^{-0,5}) =	15,1612	4,6078	3,6459	7,9515	7,5941	4,6091	3,3946	4,0063	2,9484	4,6457	2,7913	2,1927
D_f =	0,0006	0,0002	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0002	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0002
r^2 ¹⁹ =	0,9893	0,9926	0,9923	0,9861	0,9863	0,9887	0,9566	0,9969	0,9935	0,9942	0,9936	0,9935
D_{id} =	0,0081	0,0050	0,0051	0,0081	0,0080	0,0072	0,0061	0,0056	0,0055	0,0072	0,0056	0,0052
q_{eT} (mg g ⁻¹ AC) =	6,8298	8,5137	10,7542	11,2384	12,4964	14,2535	11,0100	13,0928	15,0895	15,5245	16,7293	18,4981
r^2 =	0,9785	0,9583	0,9833	0,9746	0,9786	0,9755	0,9876	0,9682	0,9697	0,9706	0,9596	0,9700

¹⁹ Os cálculos de h em Pseudo-Segunda Ordem, β em Ritchie com $n = 2$ e os parâmetros de difusão para o modelo Weber e Morris foram realizados por cálculos lineares, por isso não possuem determinação de p-valor estatístico.

Como pode ser observado na Tabela III.7, os melhores ajustes de correlação para todos os adsorventes são relativos ao modelo genérico de Ritchie e sua simplificação quando n é definido como 2. Entretanto, numa segunda análise, praticamente todos os parâmetros do modelo generalizado de Ritchie não apresentam significância estatística (p -valor $< 0,05$). Uma análise mais rápida pode ser realizada com o auxílio da Figura III.13, que relaciona estes dois parâmetros. Para CA-HP o modelo não convergiu para resultados válidos em alguns casos, ou seja, não pode ser aplicado. Isso pode estar relacionado ao fato discutido por Cerofolini (1996), que o modelo de Ritchie melhor se adequa a faixas medianas de concentração.

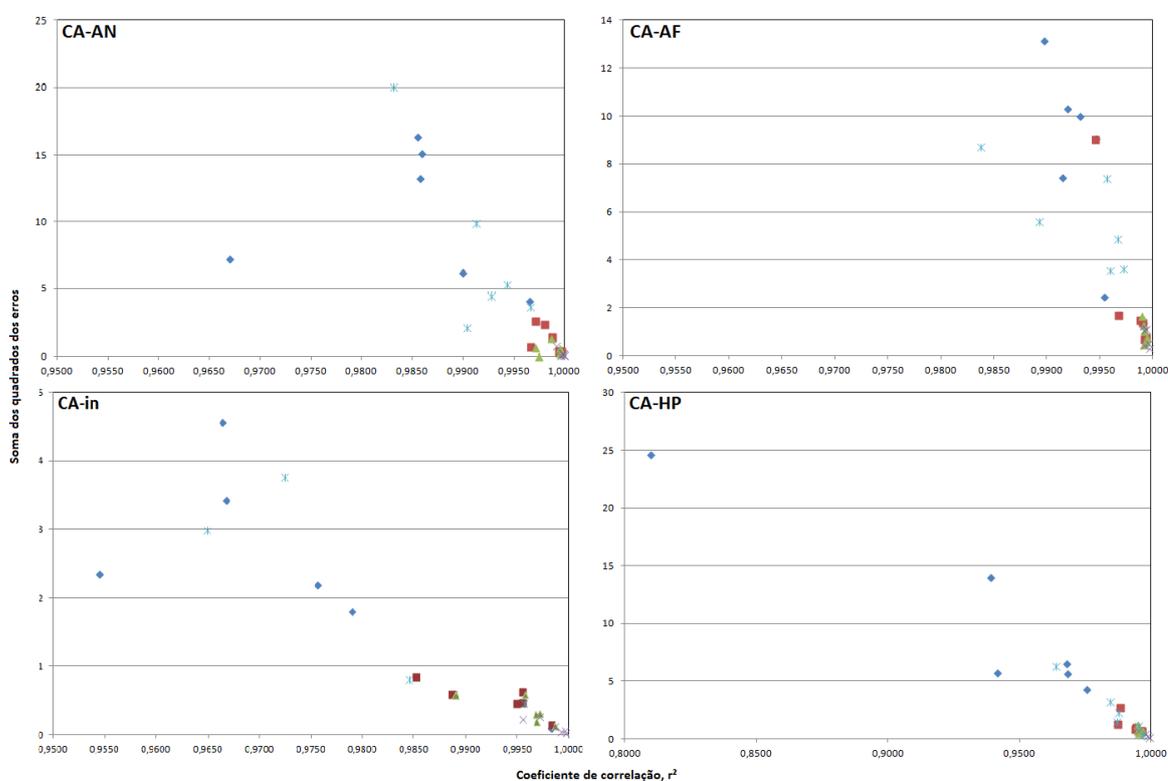


Figura III.13: Diagramas de análise combinada de parâmetros estatísticos de regressão para diferentes CA pelos modelos: (♦) Pseudo-primeira ordem, (■) Pseudo-segunda ordem, (▲) Ritchie $n=2$, (X) Ritchie genérico e (○) Elovich

A equação genérica de Ritchie apresentou bons ajustes para o CA-AF, retornando todos seus parâmetros com p -valores válidos. Apesar de apresentar pequena soma de erros, os valores estimados de q_e foram todos superestimados em média 17%.

Os resultados obtidos para os ajustes ao modelo de Ritchie com $n=2$ foram

satisfatórios se observados pelos valores de correlação, r^2 , e dispersão, SSR. Entretanto, o parâmetro θ , relativo à disponibilidade de sítios para adsorção apresentou significância estatística em poucos casos. Em determinados ajustes foi retornado um valor negativo para este parâmetro, o que é incoerente pois, sendo relativo a sítios não disponíveis antes do início da adsorção, este deveria ser igual ou maior que zero. Adicionalmente, o presente modelo superestimou os valores teóricos de capacidade adsortiva (q_e) para todos os materiais, sendo em média de 8,5 %, 14 %, 4 % e 5,1 % para CA-AN, CA-AF, CA-*in* e CA-HP, respectivamente.

O modelo de Elovich apresentou bons ajustes para o CA-AN e CA-AF, entretanto, com elevados valores de dispersão de erros. O adsorvente CA-HP apresentou bons ajustes e erros relativamente menores e, para o CA-*in*, o modelo obteve ajustes menos precisos, além de não apresentar significância estatística para o parâmetro α em 4 dos 6 casos analisados.

O modelo de pseudo-primeira ordem não apresentou correlações satisfatórias como também apresentou elevados valores de dispersão de erros. Para todos os materiais, tal modelo retornou valores subestimados de capacidade adsortiva no equilíbrio.

A equação desenvolvida e discutida por Ho e McKay (1999) retornou os melhores ajustes em geral, para os diversos adsorventes. Este modelo normalmente está relacionado com sistemas adsortivos em que ocorre quimissorção (Franca *et al.*, 2010; Ho, 2006; Nunes, 2009).

Os modelos cinéticos não são capazes de confirmar os mecanismos envolvidos no processo adsortivo, mesmo que apresentando boa correlação (SERPEN; ATAÇ; GÖKMEN, 2007). Devem ser avaliadas, além das condições cinéticas, as de equilíbrio e também de difusão. Em processos de adsorção sólido-líquido, as características de transferência de massa externa, na camada limite, e as condições intrapartículas são essenciais na definição das etapas determinantes do processo adsortivo. Para tanto, os modelos de difusão tem considerável importância, tendo sido avaliados a constante de difusão intrapartícula de Weber e Morris (1963), K_{id} , e os coeficientes de difusão em filme, D_f , de Boyd (1947) e de difusão em poros, D_{id} , de Crank.

O modelo de Weber e Morris apresentou boa correlação para todos os adsorventes, sendo mais evidenciado para o CA-*in* e CA-HP. Já o modelo de Boyd

apresentou maiores correlações para CA-AN e CA-AF, sendo que para este último praticamente todas as observações foram maiores que 0,99. Esse modelo determina valores teóricos para a capacidade adsorptiva, tendo apresentado os dados mais assertivos para este parâmetro. Em média, houve superestimação de 0,3% para o CA-AN e subestimação de 1,9 %, 0,7 % e 1,1 % para CA-AF, CA-in e CA-HP respectivamente.

A Tabela III.8 apresenta resultados da literatura que avaliaram a adsorção de melanoidinas sintéticas ou naturais, conforme modelos de equilíbrio e cinética. Pode-se perceber que não existe uma preferência de relação entre ajustes de modelos de equilíbrio e cinética e que, para estes, normalmente o processo é ajustado conforme o modelo de pseudo-segunda ordem.

Tabela III.8: Estudos cinéticos de adsorção de melanoidinas na literatura.

Fonte de Melanoidinas	Adsorvente	Cinética (ordem)	Fonte
Sintéticas GG	CA-AF	Pseudo-2 ^a	Este trabalho
	CA-AN	Pseudo-2 ^a	
	CA-HP	Pseudo-2 ^a	
	CA-in	Pseudo-2 ^a	
Suco de pêssego concentrado	CAC	Elovich	Carabasa <i>et al.</i> (1998)
Sintéticas GG	CAC c – mesoporoso	Pseudo-2 ^a	Figaro <i>et al.</i> (2009)
Date syrup	CAC madeira	Pseudo-2 ^a	Nasehi, Ansari e Sarchar (2012)
Sintéticas GG	resina aminica	Pseudo-2 ^a	Serpen, Ataç e Gökmen (2007)

Separadamente para cada adsorvente pode-se discutir que o adsorvente CA-AF apresentou melhores ajustes para o modelo genérico de Ritchie e de pseudo-segunda ordem. O primeiro modelo apresenta resultados interessantes, principalmente quanto ao parâmetro “n”, relativo à quantidade de sítios ocupados por uma única molécula de adsorvente. Todos os valores apresentam significância estatística, mas não apresentam linearidade com o aumento da concentração inicial de melanoidinas. Nas concentrações maiores o valor de “n” se reduz e isso pode estar relacionado à possibilidade de um maior número de moléculas menores terem sido adsorvidas, favorecidas pelo gradiente de concentração. Simultaneamente, a constante de velocidade do modelo diminui com o aumento da concentração, o que

também pode estar relacionado à menor mobilidade das moléculas maiores envolvidas no processo adsorptivo. O maior tamanho das moléculas presentes também pode contribuir para o aumento da densidade e viscosidade do fluido (RUFIAN-HENARES; MORALES, 2007; WANG; QIAN; YAO, 2011) localizado próximo a superfície do adsorvente.

O modelo de pseudo-segunda ordem apresenta as mesmas características para o processo adsorptivo envolvendo o CA-AF, do aumento da taxa de adsorção inicial, “h”, e a redução da constante de velocidade, Kp_2 , com as concentrações maiores. Existe uma inconsistência para a maior concentração inicial estudada sem que haja uma explicação plausível. Comparativamente, os modelos superestimaram os valores da capacidade adsorptiva no equilíbrio em 16,8 % e 10,9 % em média para Ritchie e Ho, respectivamente.

A análise dos parâmetros de difusão para este carvão confirma os dados, uma vez que o coeficiente de difusão em filme é maior nas menores concentrações e permanece praticamente constante quando concentrações iniciais são superiores. O coeficiente de difusão em poros de Boyd possui valores nominais muito pequenos e pode indicar a existência de baixa porosidade no adsorvente. O comportamento dos valores do coeficiente de difusão intrapartícula de Weber e Morris diminuem com o aumento da concentração inicial de melanoidinas, provavelmente devido à maior interferência de moléculas de maior massa no processo difusivo.

O adsorvente CA-AN apresenta melhor ajuste para o modelo de pseudo-segunda ordem, por ter todos os ajustes maiores que 0,99, pequena dispersão de erros e significância estatística para todos seus parâmetros. Os valores teóricos para a capacidade adsorptiva foram superestimados em 9,1 % em média. A taxa inicial de adsorção, relativa ao parâmetro “h”, aumenta com a elevação da concentração inicial, o que pode significar uma dependência do processo adsorptivo com a difusão do adsorvato na camada limite, ou seja, nas proximidades da superfície do adsorvente. Este fato é análogo ao discutido para o CA-AF, devido a presença de maior concentração de moléculas menores, de modo que a constante de velocidade de adsorção diminuiu com a elevação da concentração inicial de PRM. Isto pode estar relacionado com o aumento da dificuldade das moléculas do adsorvato em se aproximar da superfície de adsorção, devido ao grande tamanho das melanoidinas.

Os modelos de difusão apresentaram ajustes razoáveis, sendo que o modelo

de Boyd foi o que retornou valores de capacidade adsorptiva teórica mais próximos dos experimentais. Seu coeficiente de difusão em poros não apresenta um comportamento linear, mas mostra uma tendência como discutido para o CA-AF. Os modelos de Weber e Morris e de Crank não apresentaram ajustes elevados, um vez que os altos valores de K_{id} podem indicar que o modelo não é aplicável ao sistema, como também para o outro carvão ácido já discutido. Isso pode ser mais uma indicação de que os adsorventes possuem pouca ou nenhuma porosidade. Os valores de difusão em filme não apresentaram um comportamento linear, provavelmente devido à falta de ajuste dos dados experimentais à equação do modelo.

O adsorvente ativado com agente básico, CA-HP, apresentou melhores ajustes para o modelo de pseudo-segunda ordem e dispersão de erros próxima à média dos modelos. O valor teórico para q_e foi superestimado em média de 2,7 %, o que pode ser julgado satisfatório, já que este é um modelo que, ao ser ajustado, retorna valores próximos à realidade (Ho, 2006). O modelo de Elovich apresentou bons ajustes apenas nas concentrações menor e maior, mas seu parâmetro α não apresenta o mesmo comportamento que o “h” de pseudo-segunda ordem. O aumento da concentração elevou fortemente este parâmetro, o que pode indicar que este material possui grande afinidade pelas moléculas menores, que, inclusive, possuem maior fator de diluição. Essa relação pode auxiliar nos valores de equilíbrio de adsorção percebidos para este material.

A difusão avaliada para o CA-HP apresentou bons ajustes para o modelo de Weber e Morris, indicando valores consideravelmente altos para sua constante de difusão intrapartícula. Isso pode ocorrer em sistemas cuja porção média e final da curva $q_t \times t^{0,5}$ são pouco distinguíveis e pode estar relacionadas mais fortemente ao equilíbrio do sistema e não à difusão nos poros (AKSU; TATLI; TUNÇ, 2008). Adicionando a questão que o modelo de Boyd não apresentou boa correlação no ajuste, existe a possibilidade de a difusão intrapartícula ter pouca influência neste sistema adsorptivo.

A produção de adsorvente a partir da torta de nabo forrageiro sem ativação química produziu um material que possui baixa capacidade adsorptiva. A cinética de adsorção pode ser descrita como de pseudo-segunda ordem, entretanto, os melhores ajustes somente são observados nas concentrações mais elevadas. Isto

pode estar relacionado à existência de maior concentração de melanoidinas de menor peso molecular. Como para o CA-HP, a taxa inicial de adsorção aumentou fortemente com o aumento da concentração inicial de PRM. Tal fato reforça a possibilidade de afinidade do processo adsorptivo com moléculas menores. O modelo se mostrou aplicável também na predição dos valores de capacidade adsorptiva no equilíbrio, a menos de uma discrepância na menor concentração. Se retirado da consideração, o modelo superestimou em média de 3,3 % frente aos valores experimentais.

Os outros modelos apresentaram em geral ajustes menos efetivos, apesar de pequena dispersão de erros, com exceção para o modelo de pseudo-primeira ordem. O modelo genérico de Ritchie, apesar de apresentar bom ajuste aos dados, não retornou os parâmetros com significância estatística, o que o exclui de sua aplicação para predizer o sistema. Apenas para a menor concentração o modelo apresentou ótimo ajuste e parâmetros altamente significativos (p-valor menores que 0,001). Nesta condição, o $q_{eTeórico}$ foi subestimado em apenas 1,1 %, tendo seu parâmetro “n” indicando que cada molécula ocupa 1,2 sítio adsorptivo, possivelmente relativo à adsorção preferencial de moléculas menores.

Neste sistema, os modelos de difusão apresentaram os piores ajustes, o que pode estar relacionado à pouca influência da difusão em poros, uma vez que estes são os objetos de análise dos modelos de Weber e Morris e de Boyd. O modelo de Crank apresentou melhores ajustes nos tempos iniciais, indicando uma pronunciada difusão em filme, D_f , nas concentrações menores, permanecendo praticamente constante nas concentrações superiores. Este resultado pode corroborar com a discussão da adsorção preferencial de moléculas pequenas e que a maior concentração de moléculas maiores interfere na difusão destas menores.

4. CONCLUSÃO

Foi possível desenvolver o estudo da adsorção de melanoidinas utilizando materiais adsorventes ativados por diferentes métodos. Devido à quantidade de parâmetros envolvidos no estudo, o uso de Planejamento de Experimentos se mostrou útil na organização e previsão dos dados para todos os adsorventes testados. Tanto os ajustes quanto a falta de ajuste dos modelos quadráticos gerados apresentaram valores satisfatórios. Adicionalmente, a comparação entre os valores experimentais e os preditos pelo modelo demonstrou pouco desvio na região de concentrações mais elevadas.

Como esperado em processos adsorptivos, o aumento da massa do adsorvente resultou em maior remoção de melanoidinas. Em contrapartida, a capacidade adsorptiva percebida diminuiu com a massa utilizada. Devido à limitação da quantidade de carvão ativado produzido, os experimentos de equilíbrio e cinética foram realizados empregando a concentração de 12 g/L, o que não interferiu significativamente nas características do processo.

A variação do pH inicial da solução de melanoidinas se mostrou importante no processo adsorptivo, sendo mais evidente para o carvão ativado com ácido nítrico. Isso se deve ao fato do seu pH_{PCZ} ser próximo da neutralidade. Ficou estabelecida a condição natural de pH da solução como parâmetro de estudo, o que reflete, inclusive, as condições operacionais extensamente estabelecidas na literatura.

O estudo da adsorção por modelos de equilíbrio demonstrou que ocorre um processo adsorptivo mais homogêneo para os adsorventes ativados com agente ácido, pela adequação dos modelos de Langmuir e Temkin. Para estes também foi percebida uma menor magnitude energética para a adsorção, o que pode explicar a maior capacidade adsorptiva destes materiais.

Já para o adsorvente ativado com agente básico e o produzido sem a ativação química, os ajustes se deram para o modelo de Freundlich. Sistemas ajustados por esta equação são mais comuns para processos de remoção de moléculas orgânicas complexas, pois evidencia a heterogeneidade do processo adsorptivo.

Cabe ressaltar que processos adsorptivos em sistemas sólido-líquido normalmente envolvem adsorção em monocamada. Isto ocorre devido a interações

sólido-adsorvato provavelmente mais intensas do que as interações em fase líquida para moléculas mais simples. Os PRM são moléculas mais complexas, de elevado massa molar, e com vários possíveis momentos dipolo de interações. Podem existir desde interações fracas, como de van der Waals, até ligações de hidrogênio entre as diferentes moléculas de melanoidinas.

A análise dos modelos de cinética permitiu verificar que o processo de adsorção de melanoidinas pode ser ajustado com o modelo de pseudo-segunda ordem de Ho (2006). Isso pode significar a existência de quimissorção das moléculas de melanoidinas pelos adsorventes. Se analisado conjuntamente com os modelos de equilíbrio, essa possibilidade fica mais evidente para o CA-HP, bem ajustado para o modelo de Freundlich. O mesmo ocorre para o CA-*in*, entretanto para este pode ocorrer com menores intensidades energéticas, uma vez que este se ajustou bem para Freundlich e Langmuir, nesta ordem.

Ficou demonstrado que a análise das equações dos modelos pelo método de regressão não linear é essencial na obtenção de resultados mais confiáveis. Isto porque, apesar do modelo de Ritchie ter apresentado boa correlação aos dados, em vários casos os parâmetros calculados não apresentaram significância estatística (p -valor $> 0,05$). Logo, eles não podem ser considerados válidos para analisar o sistema modelado.

Na maioria dos casos, os modelos de difusão não apresentaram bons ajustes e, tendo estes o objetivo de avaliar principalmente os coeficientes de difusão intrapartícula, pode significar que esse fenômeno tem pouca ou nenhuma influência nos processos adsorvativos. Já para o modelo de Crank, em tempos menores, houve casos de bons ajustes e que auxiliam no entendimento das questões de difusão.

Capítulo 4

Mecanismo de Ldsorção

"Mas vocês percebem como isso não é o bastante?"

Não se alegrem com isso, porque vocês sabem que isso, depois de algum tempo, não será mais suficiente."

1. INTRODUÇÃO

Os mecanismos envolvidos em processos adsortivos são influenciados por diversos fatores, sendo principalmente as características da solução, do adsorvente e da estrutura química do adsorvato. Os fenômenos de transferência de massa envolvidos na movimentação das moléculas desde o seio da solução e suas interações com a superfície do adsorvente são cruciais na compreensão das forças naturais que atuam sobre todo o processo.

Estudos de equilíbrio químico, cinética e difusão são indispensáveis para obter dados físico-químicos capazes de esclarecer as características do processo adsortivo e podem elucidar possíveis fenômenos. Entretanto, cálculos termodinâmicos são essenciais para complementar as discussões acerca dos mecanismos envolvidos (CUSSLER, 1997). Os cálculos energéticos podem qualificar e quantificar a existência de forças e interações físicas e/ou químicas no processo adsortivo e nos possíveis fenômenos envolvidos, como os propostos em discussões isotérmicas (SERPEN; ATAÇ; GÖKMEN, 2007).

Como discutido em capítulos anteriores, o processo de adsorção de melanoidinas pode ser descrito por modelos clássicos de equilíbrio e cinética, que relacionam diferentes condições experimentais. Não obstante, sistemas complexos como de Produtos da Reação de Maillard (PRM) podem sofrer alterações devido à presença de íons, a interações intermoleculares em solução, às condições de difusão e, logo, quanto à estabilidade química das moléculas estudadas. Assim, estudos mais detalhados e amplos são importantes para a compreensão dos possíveis fenômenos envolvidos na adsorção de PRM.

O presente capítulo tem como objetivo avaliar o mecanismo de adsorção de melanoidinas em carvão ativado observando adicionalmente os aspectos termodinâmicos.

2. MÉTODOS

O mecanismo de adsorção foi estudado utilizando apenas um dos 4 carvões ativados avaliados nos capítulos anteriores. O material escolhido foi aquele ativado com ácido fosfórico (CA-AF) por ter apresentado uma elevada capacidade adsorptiva experimental e devido à consistência dos dados de equilíbrio e cinética obtidos pelas modelagens matemáticas realizadas.

Nesta sessão, apenas os melhores modelos de equilíbrio e cinética discutidos em capítulos anteriores - conforme equações da Tabela III.3, na página 50 - serão avaliados. Adicionalmente, serão aplicadas equações termodinâmicas, organizadas na Tabela IV.1, para estudo mais aprofundado do sistema adsorptivo.

Tabela IV.1: Equações termodinâmicas.

Parâmetro	Equação	Referência
Energia Livre	$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c^\circ$ $K_c = \frac{C_{ad,e}}{C_e}$	Aksu, Tatli e Tunç, 2008
Entalpia e Entropia	$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$	e Serpen, Ataç e Gökmen, 2007
Energia de ativação	$K_{p2} = A_f e^{-\frac{E_a}{RT}}$	Gökmen, 2007

Conforme discutido por Aksu, Tatli e Tunç (2008) e por Serpen, Ataç e Gökmen (2007), as equações termodinâmicas utilizam alguns parâmetros obtidos com os dados de equilíbrio e de cinética em diferentes temperaturas. A Energia Livre é função da constante de equilíbrio isotérmica que reflete a relação entre a concentração do adsorvato em solução e a quantidade adsorvida. O valor de K_c° pode ser determinado como coeficiente linear da relação entre $C_{ad,e}$ versus C_e para as variadas concentrações iniciais de melanoidinas. Os valores de variação de entalpia e entropia podem ser obtidos pela relação entre os valores da Energia Livre no intervalo das temperaturas avaliadas.

Valores negativos para variação da Energia Livre podem confirmar a

espontaneidade do processo e a discussão entálpica pode caracteriza-lo como endo ou exotérmico. A variação da entropia pode indicar a organização em nível molecular e justificar a afinidade entre as moléculas adsorvidas e a superfície do adsorvente.

2.1. EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

Todos os experimentos foram realizados em frascos Erlenmeyer de 250 mL contendo 10,0 g/L de CA-AF e solução de melanoidina em pH natural, próximo à neutralidade. Os frascos foram mantidos a 120 rpm em mesa agitadora orbital com controle de temperatura (± 2 °C) à 25 °C, 35 °C e 50 °C. Os parâmetros de equilíbrio e cinética foram obtidos para processos com concentração inicial de melanoidinas de 100, 400 e 800 mg_{melanoidina}/L, ou 0,189, 0,755 e 1,511 mmol/L até o tempo reacional de 300 minutos, já definido no capítulo anterior como suficiente para obtenção do equilíbrio químico à temperatura ambiente.

A concentração de melanoidinas foi determinada, após filtração da alíquota da solução, por espectrofotometria UV-visível a 420 nm e por cromatografia de exclusão UPLC-DAD com fluxo isocrático de 1 mL.min⁻¹ de solução tampão em pH de 6,8 em coluna Bio-Sep-SEC-S 2000, Phenomenex[®].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os produtos da reação de Maillard (PRM) formam uma mistura de moléculas e, sendo os cálculos termodinâmicos realizados em unidades molares, foi necessário determinar a massa molecular média das moléculas de melanoidinas. Soluções em diferentes concentrações de PRM foram analisadas em cromatografia de exclusão que, em todas as condições, retornou quatro picos principais que foram modelados pela função de Lorentz, muito aplicada às curvas e picos em forma de sino. Como resultado da regressão obteve-se um novo gráfico, com apenas um pico, representando valores médios entre os analisados pelo método computacional. Para todas as concentrações analisadas, o tempo médio do pico obtido pela regressão foi similar e os valores de área obtidos foram proporcionalmente coerentes, mas não

respeitando uma relação linear, como usual em cromatografia de exclusão. Os valores obtidos são expostos na Tabela IV.2 e a massa molecular média foi definida como sendo 529,5 g/mol, estando coerente com o valor encontrado no capítulo 1.

Tabela IV.2: Determinação da massa molecular média de melanoidinas por cromatografia de exclusão em diferentes concentrações

Concentração (mmol/L)	MM (Da)	Área
0,472	525,2	583,31
0,567	524,1	786,47
0,850	536,3	1118,31
1,133	526,6	1499,89
1,303	535,2	2439,76
média MM	529,5	

O efeito da temperatura não foi significativo sobre a variação da capacidade adsortiva observada no equilíbrio, como demonstram os resultados na Figura IV.1. O aumento da temperatura proporcionou um pequeno aumento na quantidade adsortiva para concentrações mais baixas e, inversamente, nas maiores concentrações a quantidade adsortiva apresentou pequena redução. O aumento da temperatura pode ter interferido e incrementado as forças de interação intermoleculares para os PRM em solução, uma vez que os parâmetros do processo podem constituir condições reacionais e promover a formação de novas moléculas complexas (OBRETENOV; VERNIN, 1998). Este mesmo comportamento pode estar relacionado à ocorrência de ligações hidrofóbicas no processo adsortivo. Adicionalmente, uma vez que a energia das moléculas é aumentada devido à elevação da temperatura, a possibilidade de adsorção de moléculas de maior massa molar é aumentada, resultando numa menor remoção de cor, uma vez que melanoidinas de maior massa molar possuem fator de diluição menor que moléculas menores (HOFMANN, 1998).

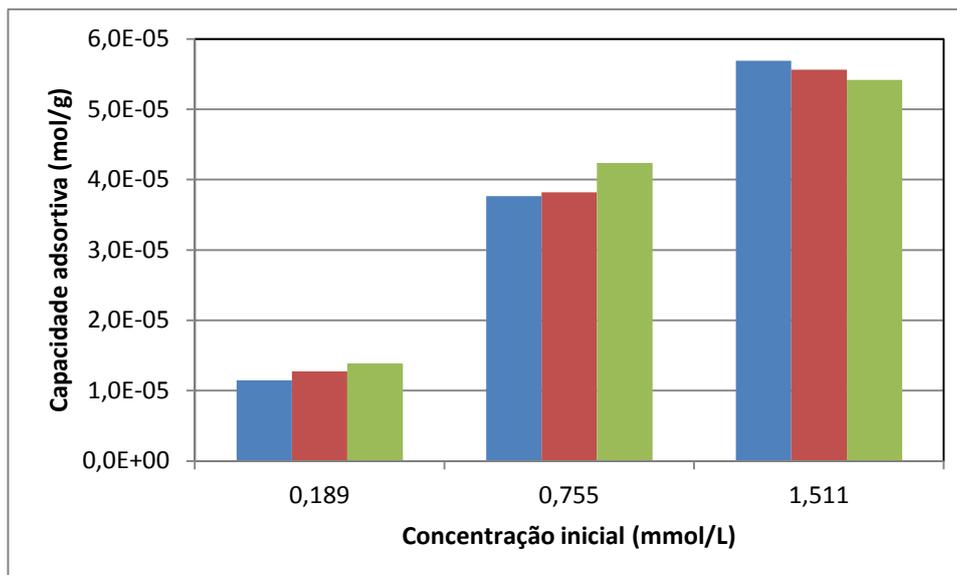


Figura IV.1: Efeito da temperatura (■) 25 °C, (■) 35 °C e (■) 50 °C na capacidade adsorptiva em diferentes concentrações iniciais.

O aumento da temperatura influenciou na taxa inicial de adsorção que eleva a velocidade de difusão na fase líquida, conforme resultados da Tabela IV.3, mas também, provavelmente devido ao efeito energético, mantém uma maior quantidade de moléculas no seio da solução. Isto pode ser observado com o parâmetro do modelo cinético de pseudo-segunda ordem (PSO), “h” (mmol/g_{CA}.min), em que a adsorção ocorreu mais rapidamente nos momentos iniciais, devido a uma maior taxa de difusão das moléculas até a superfície do adsorvente e, num segundo estágio, o processo adsorptivo ocorre em menor velocidade até o equilíbrio ser atingido (AKSU; TATLI; TUNÇ, 2008).

O incremento na concentração inicial de PRM de 0,188 para 1,551 mmol/L promoveu a redução do valor da constante do modelo de PSO, o que corrobora a discussão acerca da influência da maior concentração de moléculas de maior massa molar sendo adsorvidas. Moléculas maiores sendo adsorvidas tendem a elevar a viscosidade local nas proximidades da superfície do carvão ativado, o que pode reduzir a transferência de massa de moléculas menores até os sítios de adsorção. Adicionalmente, a análise do modelo de Ritchie retorna um comportamento interessante, em que seu parâmetro “n” - que denota o número de sítios adsorptivos ocupados (RITCHIE, 1977) - se elevou discretamente com o aumento da temperatura e da concentração inicial. Alguns resultados podem ser considerados

incoerentes provavelmente devido à falta de significância estatística dos mesmos.

O modelo PSO apresentou os melhores resultados de ajuste aos dados experimentais, uma vez que os coeficientes de correlação são elevados e a dispersão de erros é minimizada frente ao modelo de Ritchie. Outro ponto comparativo pôde ser o valor teórico da capacidade adsorptiva, sendo mais assertivo para o modelo de PSO. O modelo genérico de Ritchie não apresentou significância estatística para alguns de seus parâmetros ou, quando sim, foram valores normalmente maiores que 0,001. Comparativamente, o modelo PSO apresenta resultados com significância menor que 0,001, ou seja, com resultados bem ajustados e com baixa dispersão. Uma análise mais rápida sobre a combinação destes parâmetros de regressão pode ser realizada na Figura IV.2. Este comportamento dos dados denota alta consistência para o modelo de Ho e McKay (1999), que, dentro de suas prerrogativas, preconiza a possibilidade de ocorrência de quimissorção, ou seja, envolvimento de forças de valência e até interações eletrônicas entre as moléculas adsorvidas e o adsorvato (FIGARO, 2009; HO, 2006).

Os dados experimentais de capacidade adsorptiva e a variação destes em cada temperatura avaliada podem ser observados na Figura IV.3, juntamente com as isotermas de pseudo-segunda ordem. A análise combinada desta figura com os dados organizados na Tabela IV.3, possibilita uma compreensão ampla do processo cinético envolvido e sua variação com a temperatura.

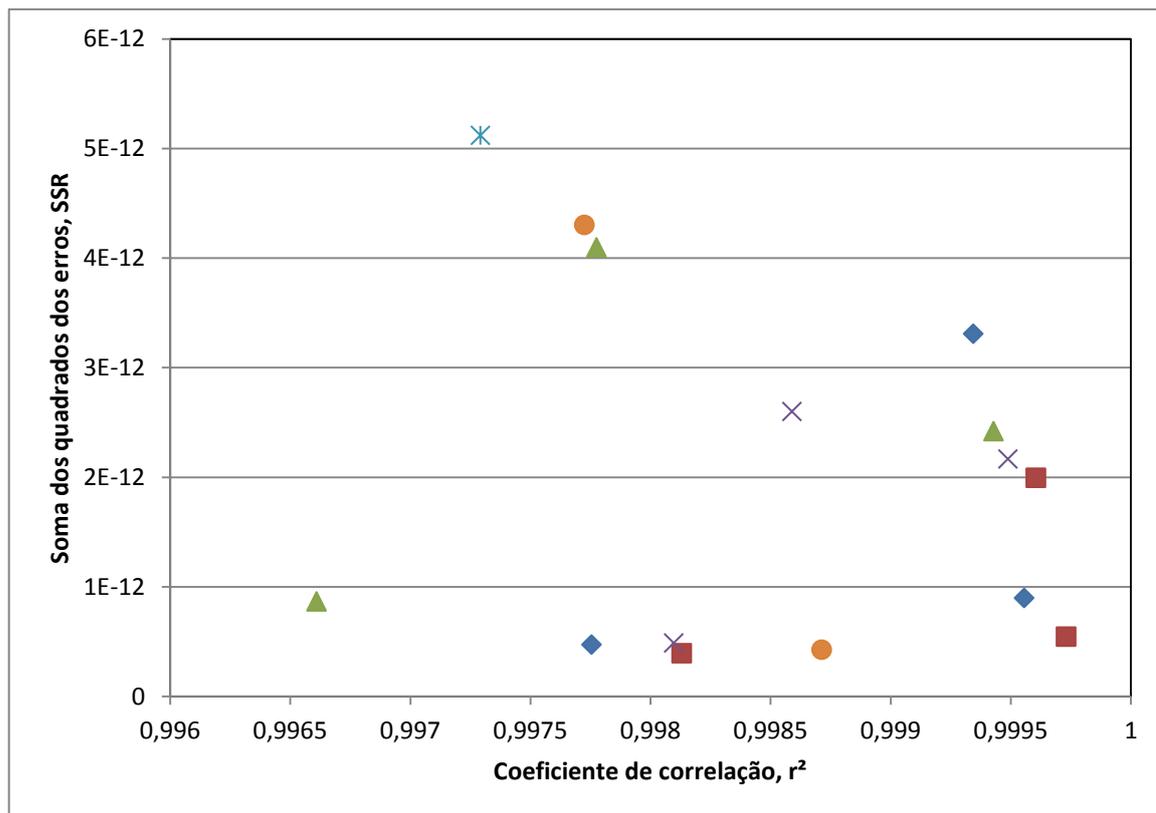


Figura IV.2: Diagrama de parâmetros estatísticos de regressão dos modelos para: (♦) PSO 25 °C, (■) Ritchie 25 °C, (▲) PSO 35 °C, (×) Ritchie 35 °C, (○) PSO 50 °C e (●) Ritchie 50 °C.

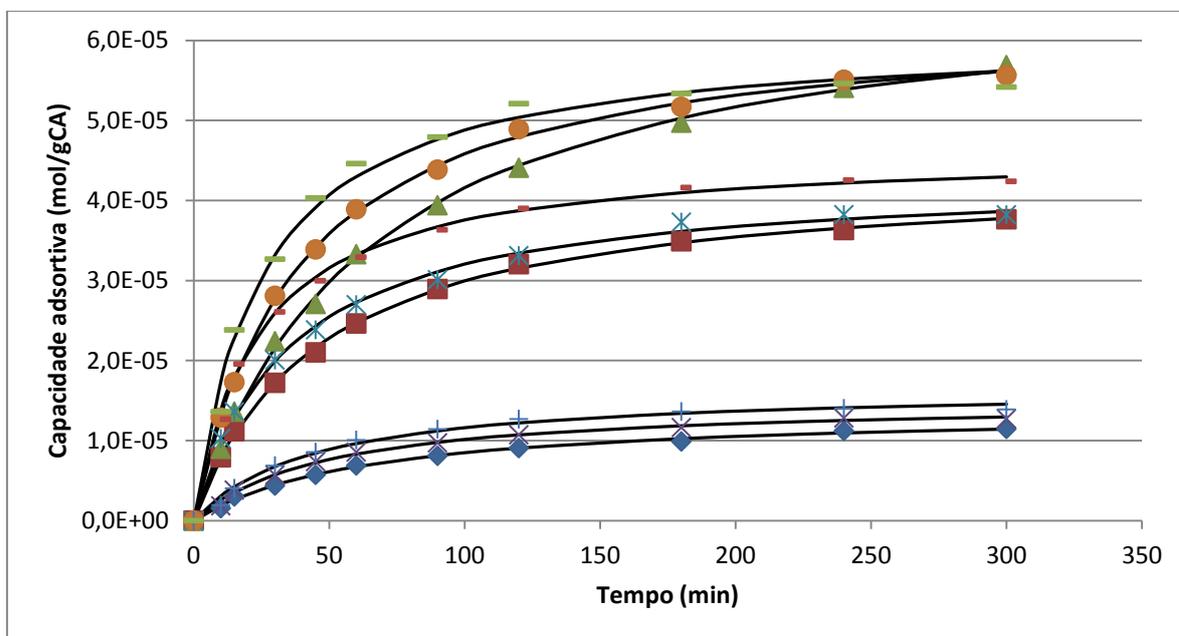


Figura IV.3: Dados experimentais de avaliação cinética e as curvas melhores ajustadas, conforme modelo PSO para: (♦) 0,189-25 °C, (■) 0,755-25 °C, (▲) 1,551-25 °C, (×) 0,189-35 °C, (○) 0,755-35 °C, (●) 1,551-35 °C, (+) 0,189-50 °C, (-) 0,755-50 °C e (-) 1,551-50 °C.

Para todas as temperaturas e as concentrações iniciais avaliadas, o modelo de difusão de Weber e Morris (1963) apresenta baixos coeficientes de correlação e alta dispersão de erros, o que pode confirmar que o material estudado não possui microporosidade (CEROFOLINI, 1996), como também discutido em capítulos anteriores. Também para este modelo, o valor da constante “C” se aproxima de zero, ou seja, indica não haver influência da difusão intrapartícula, provavelmente devido à pequena magnitude dos valores nominais, na ordem de 10^{-7} .

Entretanto, os parâmetros calculados para o modelo de Weber e Morris demonstram significância estatística; logo, os valores podem ser discutidos, apesar da baixa correlação obtida para a regressão não linear. O valor do coeficiente de difusão intrapartícula mostra o efeito da diminuição da transferência de massa nos altos valores iniciais de concentração de melanoidinas. Os dados de multi linearidade são expostos na Figura IV.4, conforme o típico gráfico de capacidade adsortiva pela raiz quadrada do tempo, $q_t \times t^{0.5}$, o que caracteriza duas etapas no processo adsortivo (FRANCA *et al.*, 2010).

Tabela IV.3: Parâmetros de cinética e difusão calculados em diferentes modelos para adsorção de melanoidinas²⁰.

Modelo	Parâmetro	Temperatura								
		25°C			35°C			50°C		
	Concentração inicial (mmol/L)	0,189	0,755	1,511	0,189	0,755	1,511	0,189	0,755	1,511
Pseudo Segunda Ordem	$q_{e_{exp}}$ (mol/g _{CA})	1,145E-05	3,764E-05	5,691E-05	1,272E-05	3,821E-05	5,564E-05	1,388E-05	4,238E-05	5,417E-05
	q_e (mol/g _{CA}) =	1,385E-05	4,349E-05	6,851E-05	1,503E-05	4,314E-05	6,339E-05	1,669E-05	4,633E-05	6,089E-05
	K_{p2} (g/mol.min)=	1136,71	504,45	224,10	1369,59	664,75	408,30	1366,10	916,92	657,21
	h (mol/g.min) =	2,2E-07	9,5E-07	1,1E-06	3,1E-07	1,2E-06	1,6E-06	3,8E-07	2E-06	2,4E-06
	r^2 =	0,9978	0,9996	0,9993	0,9966	0,9978	0,9994	0,9928	0,9973	0,9925
	SSR =	4,73E-13	8,98E-13	3,31E-12	8,67E-13	4,10E-12	2,42E-12	2,39E-12	5,12E-12	2,70E-11
Ritchie Genérico	q_e (mol/g _{CA}) =	2,160E-05	4,033E-05	8,980E-05	1,937E-05	4,333E-05	6,178E-05	1,480E-05	5,364E-05	5,713E-05
	K_{Rn} (min ⁻¹) =	0,0141 ^a	0,0198	0,0138	0,0257	0,0244	0,0260	0,0285	0,0622 ^b	0,0486 ^b
	β =	0,8409 ^b	1,0232	0,9668	0,6420 ^a	1,0631	0,9968	0,9326	0,4821 ^a	0,8841 ^b
	n =	4,6442 ^a	1,5424	3,3666 ^b	1,8025 ^a	1,8826 ^b	1,8710 ^b	1,5652	3,2817 ^a	1,7540 ^b
	r^2 =	0,9981	0,9997	0,9996	0,9981	0,9986	0,9995	0,9987	0,9977	0,9971
	SSR =	3,94E-13	5,45E-13	1,99E-12	4,87E-13	2,60E-12	2,17E-12	4,26E-13	4,30E-12	1,05E-11
Weber	K_{id} =	6,84E-07	2,09E-06	3,37E-06	7,37E-07	1,98E-06	2,98E-06	8,14E-07	1,94E-06	2,58E-06
Morris	C =	7,1E-07	5,6E-06	3,4E-06	1,6E-06	8,6E-06	1,1E-05	2,1E-06	1,4E-05	1,8E-05
	r^2 =	0,9732	0,9589	0,9785	0,9516	0,9531	0,9471	0,9233	0,9192	0,8854
	SSR =	5,56E-12	8,14E-11	1,07E-10	1,21E-11	8,44E-11	2,18E-10	2,44E-11	1,47E-10	3,90E-10

²⁰ a: valores sem significância estatística, p-valor maior que 0,05; b: valores com p-valor mediano entre 0,001 e 0,05.

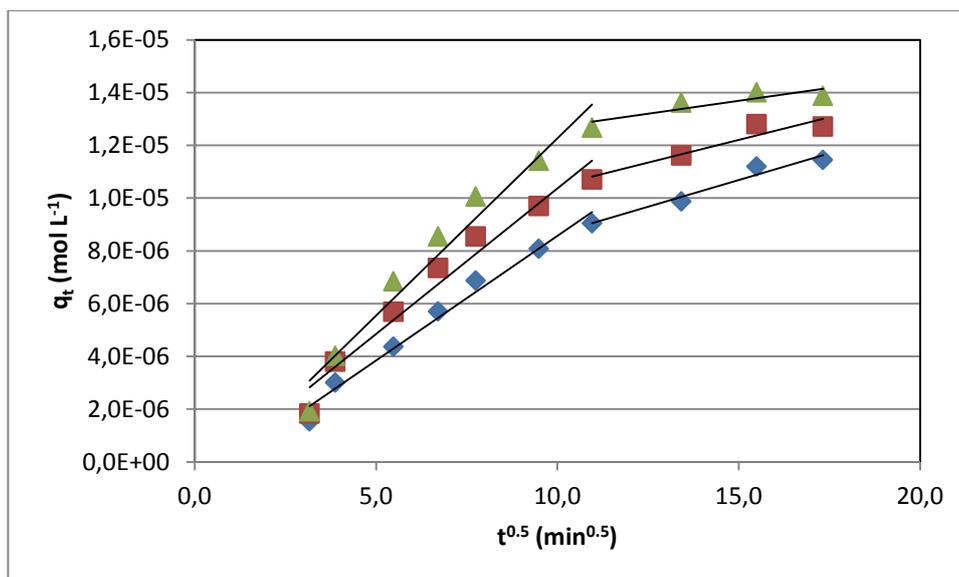


Figura IV.4: Diagrama de difusão de Weber e Morris para adsorção de melanoidinas a (♦) 25 °C, (■) 35 °C e (▲) 50 °C na concentração inicial de 0,189 mmol/L

O primeiro estágio, como ilustrado na Figura IV.4, normalmente reflete a difusão no seio da solução e na camada próxima à superfície do adsorvato, e a temperatura apresenta um efeito positivo, no incremento das taxas de difusão. O segundo estágio, devido à menor inclinação, pode estar relacionado à difusão intrapartícula ou efetivamente à adsorção (AKSU; TATLI; TUNÇ, 2008; FIGARO *et al.*, 2009; SERPEN; ATAÇ; GÖKMEN, 2007). Como discutido anteriormente, o CA-AF, aplicado nesta etapa do trabalho, possui pequena área superficial e baixa porosidade, logo, a segunda etapa observada pode estar relacionada às interações entre as moléculas de melanoidinas e a superfície do carvão ativado.

3.1. EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

A definição correta de um modelo isotérmico auxilia na descrição das relações entre o adsorvato e as características superficiais da fase sólida (DO, 1998). Em conformidade com dados anteriormente obtidos, o modelo de equilíbrio que apresentou melhor ajuste em todas as temperaturas foi o de Langmuir, sendo que adicionalmente o modelo de Temkin também demonstrou bons resultados de

correlação e dispersão de erros similares. Organizando as características destes modelos, pode-se indicar a ocorrência de uma adsorção homogênea e possivelmente em monocamada (FRANCA *et al.*, 2010; SERPEN; ATAÇ; GÖKMEN, 2007). Os resultados para o modelo de Freundlich demonstraram menores coeficientes de correlação e a constante do modelo (K_F) não apresentou significância estatística para 2 das temperaturas avaliadas. Os dados de equilíbrio são expostos na Tabela IV.4.

Tabela IV.4: Parâmetros calculados para os modelos de equilíbrio de adsorção de melanoidinas em diferentes temperaturas²¹.

Modelo	Parâmetro	Temperatura		
		25°C	35°C	50°C
Langmuir	K_L (L/mol) =	2393,20	3260,56	5553,51
	q_{max} (mol/g _{CA})=	8,18E-05	7,21E-05	6,48E-05
	r =	0,2023	0,1569	0,0985
	r^2 =	0,9977	0,9960	0,9961
	SSR =	8,38E-12	1,26E-11	1,13E-11
Freundlich	K_F (mol ^{1-(1/n)} L ^{1/n} /g) =	0,0020 ^a	0,0013 ^b	0,0007 ^a
	n =	1,9545	2,1872	2,7085 ^b
	r^2 =	0,9866	0,9908	0,9731
	SSR =	4,86E-11	2,91E-11	7,64E-11
Temkin	K_T (L/mol) =	22663,47	32210,30	52866,5 ^b
	b (J/mol) =	3,09E+08	3,71E+08	4,39E+08
	r^2 =	0,9995	0,9978	0,9943
	SSR =	1,90E-12	6,99E-12	1,64E-11

A capacidade máxima de adsorção calculada pelo modelo de Langmuir diminuiu com o aumento da temperatura. Isto pode corroborar a influência das interações entre as moléculas de melanoidinas em solução em detrimento ao processo adsortivo. Ademais, como as moléculas de alta massa molar não contribuem significativamente na determinação de cor da solução, esta apresentou menor redução e, por conseguinte, determinação de uma menor capacidade adsortiva. Este comportamento pode também ser associado à característica exotérmica do processo, mas isto somente será definido pela análise termodinâmica. Os dados experimentais podem ser observados com as isotermas de equilíbrio na

²¹ a: valores sem significância estatística, p-valor maior que 0,05; b: valores com p-valor mediano entre 0,001 e 0,05.

Figura IV.5.

O fator de separação adimensional “ r ” do modelo de Langmuir, também teve seu valor aumentado para temperaturas superiores, o que pode indicar condições mais favoráveis para o processo adsorptivo ($0 < r < 1$), uma vez que quando igual à unidade indica um processo não favorável e quando nulo se relaciona a processos favoráveis e irreversíveis de adsorção (FRANCA *et al.*, 2010). Apesar dos baixos valores de correlação para o modelo de Freundlich, seu parâmetro “ n ”, relacionado à intensidade adsorptiva, também indica o favorecimento do processo adsorptivo com o aumento da temperatura (AKSU; TATLI; TUNÇ, 2008).

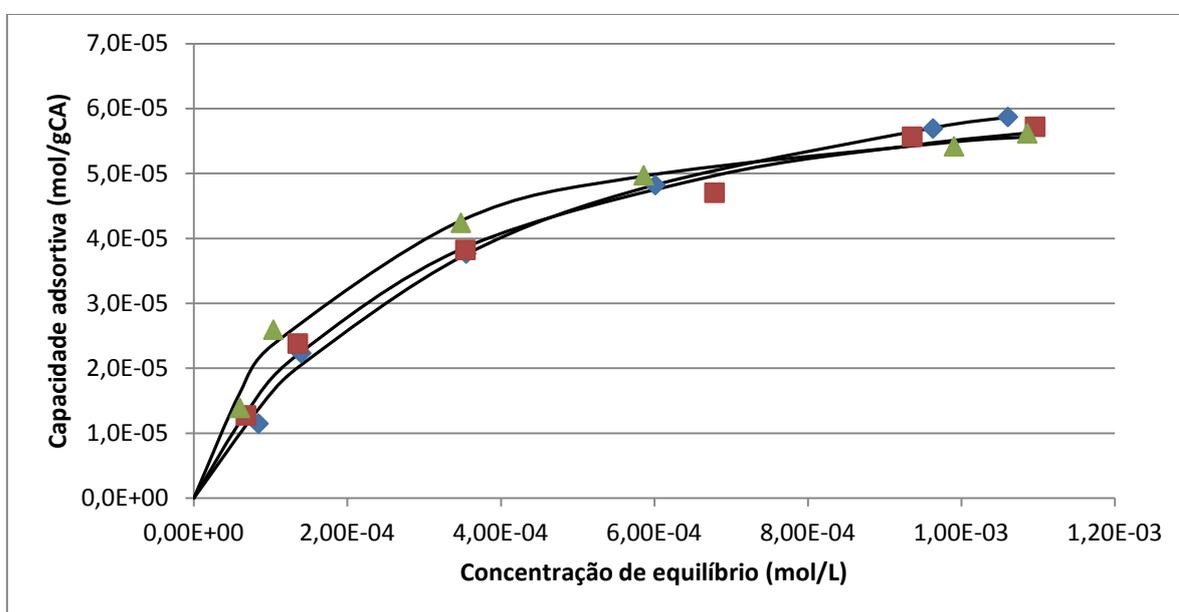


Figura IV.5: Dados experimentais de equilíbrio e as isotermas de Langmuir para (♦) 25 °C, (■) 35 °C, (▲) 50 °C.

Os altos valores de correlação do modelo de Temkin podem adicionar, às características assumidas pelo modelo de Langmuir, a consideração do modelo de Temkin, de que existam interações entre as moléculas adsorvidas neste processo estudado. Tal consideração também pode ser creditada à elevada massa e tamanho molecular das melanoidinas, uma vez que as moléculas podem apresentar diversos tamanhos (OBRETENOV; VERNIN, 1998). Os PRM podem estabelecer diferentes momentos de dipolo, colaborando com a existência de interações laterais entre as moléculas adsorvidas, como também daquelas em solução. O parâmetro “ b ” do modelo de Temkin, relativo ao calor de sorção (J/mol), apresenta elevado valor

($\times 10^8$), o que pode indicar a existência de fortes interações no processo adsorptivo, o que resulta em um valor nominal pequeno para o fator RT/b do modelo (NASSEHI; ANSARI; SARSHAR, 2012) como $8,01 \times 10^{-6}$, $6,9 \times 10^{-6}$ e $6,1 \times 10^{-6}$ para 25°C , 35°C e 50°C , respectivamente. Estes valores energéticos podem refletir forças de interações dispersivas entre os grupos fenólicos das melanoidinas e sítios ativos com insaturações na superfície do carvão, como grupos carboxílicos e fenólicos. Entre estes grupos químicos podem ocorrer ligações de Hidrogênio, interações entre cargas na superfície do carvão e anéis aromáticos das moléculas, além de interações eletrônicas do tipo π - π , das camadas de grafeno na superfície ativa do carvão (ANIA; PARRA; PIS, 2002; RICHARD; NÚÑEZ; SCHWEICH, 2009; SOTO *et al.*, 2011).

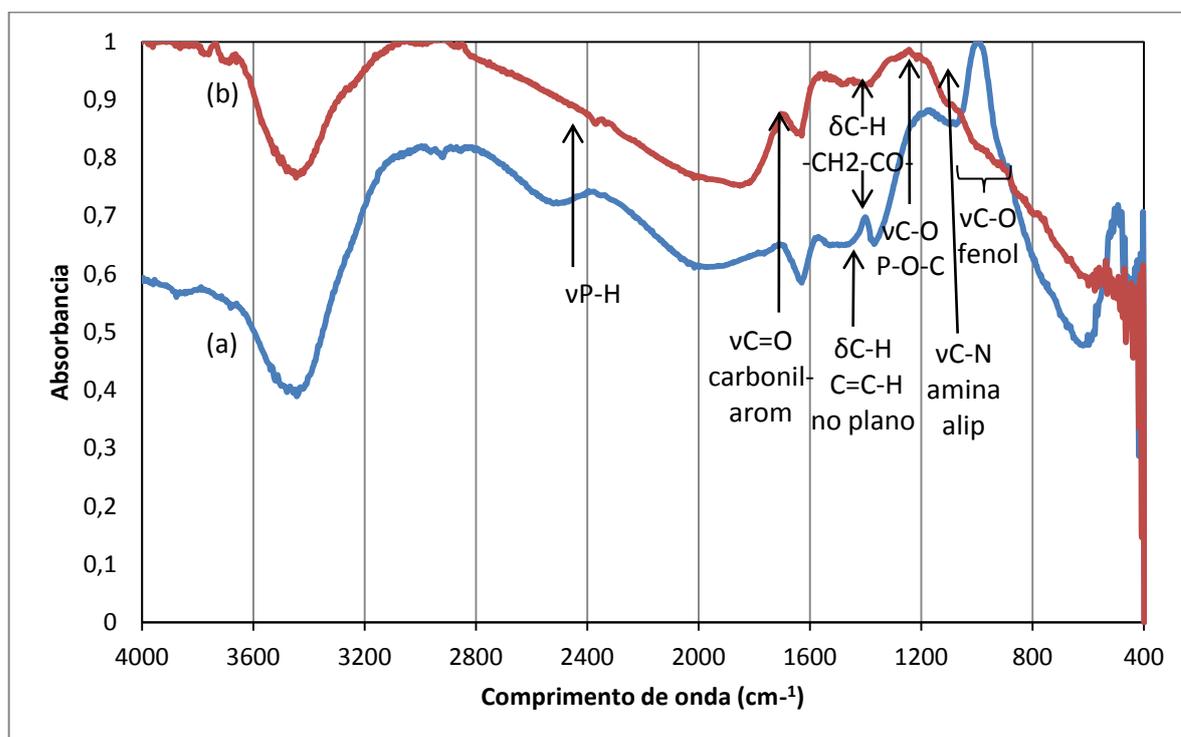


Figura IV.6: Espectro de FTIR para CA-AF (a) antes e (b) após a adsorção de melanoidinas

A Figura IV.6 ilustra a análise FTIR para o carvão estudado antes e após o processo adsorptivo de melanoidinas, cuja presença pode ser confirmada pelo estiramento em 1080 cm^{-1} , relativo a grupos alifáticos C-N e C-H no plano e a 1425 cm^{-1} para C=C-H (ANDRIOT; LE QUERE; GUICHARD, 2004), que não são visíveis no espectro para o carvão virgem. A principal diferença entre o carvão

virgem e após a saturação é relativa à diminuição da intensidade de vibração a 980 cm^{-1} , relacionado com a deformação de C-O em grupos fenólicos, indicando a provável participação destes grupos na adsorção de melanoidinas. Tendo que PRM apresentam grupos acetílicos e carboxílicos disponíveis (BERNARDO; EGASHIRA; KAWASAKI, 1997; ANIA; PARRA; PIS, 2002), estes podem interagir diretamente com grupos hidroxílicos na superfície sólida do carvão, sendo este um possível mecanismo do processo adsorptivo (RICHARD; NUÑEZ; SCHWEICH, 2009).

A realização de ligações de Hidrogênio pode ser também comprovada pela deformação vibracional $\nu\text{C-O}$, do grupo P-O-C, observado a 1240 cm^{-1} , cuja absorbância foi aumentada após a adsorção das melanoidinas, resultado de uma reconfiguração eletrônica deste grupo (SOTO, 2007). Outras interações entre os PRM e a superfície do CA podem ocorrer, tais como interações dispersivas do tipo π - π , principalmente entre as camadas grafiticas do carvão ativado e as insaturações em moléculas de melanoidinas, como em anéis aromáticos ou em ramificações (ANIA; PARRA; PIS, 2002; RICHARD; NUÑEZ; SCHWEICH, 2009; SOTO, 2007). Grupos carbonílicos na superfície da matriz sólida podem também estar envolvidas nas interações com os PRM, devido à redução significativa da intensidade de absorção observada a 1695 cm^{-1} antes da adsorção e que foi deslocada para 1688 cm^{-1} quando da presença de moléculas de melanoidinas na superfície do carvão. Outros picos não apresentaram deslocamentos significantes após a adsorção, reforçando a possibilidade de interações do tipo π - π entre grupos fenólicos (HUNTER; SANDERS, 1990) das moléculas de melanoidinas e da superfície do carvão ativado.

3.2. ANÁLISE TERMODINÂMICA

O cálculo dos valores energéticos, como energia livre (de Gibbs), energia de ativação e as variações de entalpia e entropia, são extremamente importantes para determinar as forças de interação nos processos adsorptivos.

Os resultados dos parâmetros das modelagens de cinética e equilíbrio de adsorção são necessários para os cálculos termodinâmicos, uma vez que a energia de ativação é função da taxa efetiva de adsorção, obtida a partir das constantes do

melhor modelo cinético ajustado. A energia livre padrão por sua vez, é função das condições de equilíbrio adsorptivo, ou seja, da proporção atingida entre a concentração de moléculas adsorvidas e aquelas que permaneceram em solução, (K_c) denominada constante padrão de equilíbrio termodinâmico (AKSU; TATLI; TUNÇ, 2008). Os valores obtidos estão dispostos na Tabela IV.5. As variações energéticas de entalpia e entropia são função da variação da energia livre e seu comportamento com a variação da temperatura, conforme equação que rege as transformações espontâneas na natureza exposta na Tabela IV.1.

Tabela IV.5: Valores energéticos para adsorção de melanoidinas.

Temperatura K	K_c°	ΔG^\ddagger kJ/mol	ΔH^\ddagger kJ/mol	ΔS^\ddagger J/mol	E_a kJ/mol
298,15	1,51	55,475	5,517	-167,56	
308,15	1,81	58,945	19,060	-129,43	18,371
323,15	2,30	61,817	33,967	-86,183	

A avaliação das variações energéticas no estado de transição indicam que, pelo aumento da ΔG^\ddagger indica um processo menos favorável com o aumento da temperatura. A variação da entalpia corrobora o aspecto adsorptivo desfavorável em temperaturas mais altas. A diminuição da capacidade adsorptiva pode ser resultado das interações intermoleculares das moléculas mantidas no seio da solução, podendo favorecer reações de polimerização, produzindo moléculas com massas ainda maiores (WANG; QIAN; YAO, 2011). Os valores energéticos calculados no estado padrão (-1,022; -1,515 e -2,240 kJ/mol para 25 °C, 35 °C e 50 °C, respectivamente) estão em concordância com os resultados obtidos por Simaratamongkol e Thiravetyan (2010) na adsorção de melanoidinas sintéticas.

O valor negativo da variação da entropia reflete a maior organização das moléculas, uma vez adsorvidas, frente à energia destas em solução. Isto pode inclusive corroborar a discussão da existência de interação entre as moléculas adsorvidas, refletindo que a afinidade e interação das moléculas de melanoidinas não ocorrem unicamente com a superfície do adsorvente.

A energia de ativação, calculada pela equação de Arrhenius (Tabela IV.1), é função das características cinéticas e está relacionada com a intensidade das interações entre as moléculas adsorvidas e a superfície do carvão ativado. Existem

diversas discussões na literatura sobre a classificação das forças de adsorção como sendo físicas ou de ordem química, conforme o valor energético encontrado. Usualmente, valores energéticos maiores que 40 kJ/mol são classificados como adsorção química, uma vez que este valor de aproxima das energias envolvidas em reações químicas (AKSU; TATLI; TUNÇ, 2008; SERPEN; ATAÇ; GÖKMEN, 2007).

Uma vez que a energia de ativação é calculada a partir das constantes dos resultados cinéticos e estes são determinados em diferentes concentrações iniciais, variados valores energéticos podem ser obtidos. No processo de adsorção de melanoidinas os valores calculados pela inclinação da curva $\ln(K_{p2}) \times 1/T$, conforme a Figura IV.7, foram 5,13, 18,78 e 31,20 kJ/mol para 0,189, 0,755 e 1,511 mmol/L de concentração inicial, respectivamente. Apenas o resultado para a concentração mediana retornou bom ajuste na regressão não linear e significância estatística. Os outros parâmetros não retornaram p-valor significativo, entretanto isto pode ser efeito do pequeno número de observações utilizadas no cálculo.

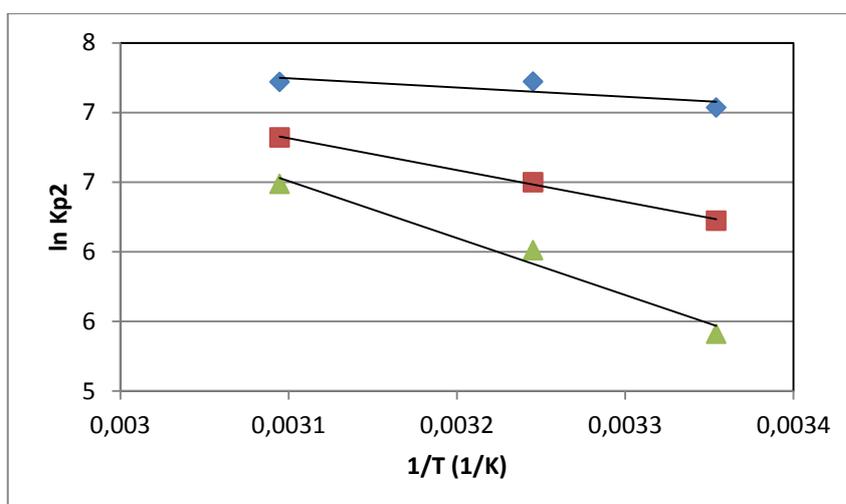


Figura IV.7: Variação das constantes de PSO em diferentes concentrações iniciais (◆) 0,189, (■) 0,755 e (▲) 1,511 mmol/L em diferentes temperaturas.

Alguns estudos determinaram que quando ocorrem interações fenólicas e do tipo π - π , a variação energética pode variar entre 15 e 25 kJ/mol (FURUYA *et al.*, 1997; HUNTER; SANDERS, 1990), o que corrobora as altas forças adsorptivas encontradas conforme as modelagens de cinética e equilíbrio, podendo também confirmar o envolvimento de quimissorção no processo de remoção de melanoidinas

em soluções aquosas. Igualmente, isto pode justificar a adsorção de moléculas mais pesadas nas temperaturas mais elevadas, devido à disponibilidade de energia no sistema para estabilizar as moléculas maiores nas proximidades da superfície do adsorvente.

4. CONCLUSÕES

A análise mais profunda da remoção de melanoidinas, estudando o equilíbrio e cinética adsorptivos, e as características termodinâmicas, podem elucidar e comprovar o mecanismo de adsorção das moléculas dos Produtos da Reação de Maillard (PRM). A adsorção de melanoidinas pode ser caracterizada como um processo espontâneo, favorável e exotérmico. Mesmo havendo fortes interações intermoleculares em solução entre os PRM, a fixação de moléculas na superfície do carvão ativado pode envolver efeitos de quimissorção, provavelmente devido às interações entre grupos fenólicos e outros grupos insaturados da fase sólida com grupos fenólicos, anéis aromáticos, grupos amina e outras insaturações das moléculas de melanoidinas. Podem ocorrer ligações de Hidrogênio e interações do tipo π - π , sendo os sítios negativos na superfície do carbono cruciais nestes efeitos. A utilização de adsorventes com pequena área superficial e com baixa porosidade auxiliou na definição do mecanismo de adsorção de moléculas grandes, uma vez que podem ser excluídos efeitos de capilaridade e de impedimentos histéricos.

A elevação da temperatura resultou na diminuição da capacidade adsorptiva, provavelmente devido à influência das forças de interação de moléculas em solução, ao mesmo tempo, favoreceu a adsorção de moléculas maiores, fruto do excesso de energia dispersa no sistema.

Todos os sistemas de adsorção de melanoidinas podem ser classificados como de pseudo-segunda ordem (PSO) como modelo cinético, o que indica a possibilidade de quimissorção, corroborando as discussões do modelo. As análises de equilíbrio demonstraram elevadas correlações para os modelos de Langmuir e Temkin, preferencialmente para o primeiro. Ambos modelos sugerem a adsorção em monocamada. É importante acrescentar a possibilidade de interação lateral entre as moléculas adsorvidas, proposta pelo modelo de Temkin, principalmente devido ao tamanho das moléculas estudadas.

O estudo aprofundado do processo adsorptivo de PRM possibilita aprimorar os materiais e processos que tenham como interesse o controle e/ou remoção da cor em alimentos. O sistema glicose-glicina modelado neste estudo, apesar de simples, fornece informações básicas que podem fundamentar estudos mais avançados na remoção de moléculas mais complexas e que sejam derivadas desde sistema inicial

aqui discutido. Adicionalmente, a remoção de melanoidinas em sistemas de tratamento de efluentes configura uma vasta aplicação das conclusões aqui organizadas, principalmente pelo fato de contarem com contaminantes em vasta gama de massa molecular.

É importante destacar que a utilização de regressão não linear nos cálculos se mostrou uma ferramenta importante, provendo valores mais assertivos. A aplicação de programa computacional estatístico, realizando testes ANOVA, adiciona a discussão frente ao p-valor para cada parâmetro calculado. Assim, a análise combinada dos valores de correlação do ajuste, da dispersão de erros da modelagem e a significância estatística dos parâmetros se tornaram decisivos na definição dos melhores modelos estudados.

Apêndice



Resultados da análise do Planejamento de Experimentos

Tabela A1: Coeficientes dos ajustes quadráticos para análise de superfície de resposta do planejamento de experimentos, com seus valores estatísticos

Termo	CA-AN		CA-AF		CA-in		CA-HP	
	Coef	p-valor	Coef	p-valor	Coef	p-valor	Coef	p-valor
Constante	40,152	0,000	28,375	0,000	3,357	0,000	19,902	0,000
Melanoidinas	0,027	0,000	7,782	0,000	0,002	0,000	0,003	0,000
CA	-7,786	0,001	-4,013	0,000	5,924	0,000	-7,465	0,000
pH	-8,252	0,000	2,449	0,000	0,115	0,000	-0,851	0,384
Melan*Melan	0,000	0,151	1,029	0,006	0,000	0,004	0,000	0,196
CA*CA	0,755	0,483	1,269	0,002	-1,981	0,000	1,015	0,076
pH*pH	0,529	0,000	0,507	0,075	0,015	0,117	0,009	0,588
Melan*CA	-0,003	0,204	-1,716	0,001	0,001	0,083	-0,001	0,135
Melan*pH	0,001	0,024	0,974	0,007	0,000	0,727	0,001	0,036
CA*p	0,597	0,021	2,363	0,000	-0,420	0,000	0,261	0,024
R ² ajustado	98,5%		99,6%		99,5%		98,2%	
Regressão		0,000		0,000		0,000		0,000
Linear		0,000		0,000		0,000		0,000
Quadrático		0,000		0,005		0,001		0,195
Interação		0,026		0,000		0,001		0,030
Lack-of-Fit		0,546		0,604		0,818		0,739

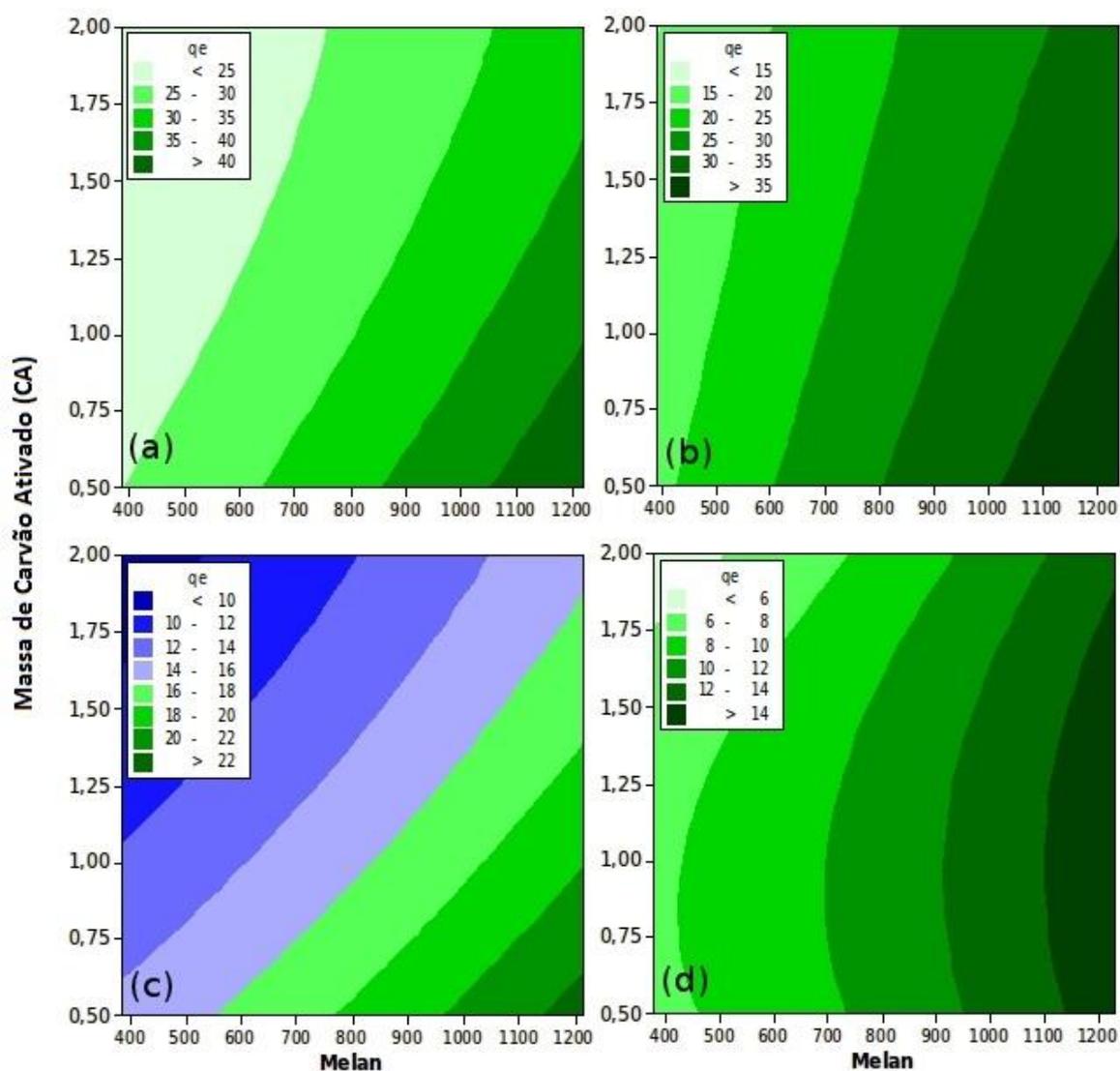


Figura A1: Diagrama de níveis para a variação da capacidade adsortiva de melanoidinas pela variação da quantidade de adsorvente pela concentração inicial de melanoidinas. pH inicial definido como 7. (a) CA-AF, (b) CA-AN, (c) CA-HP e (d) CA-in.

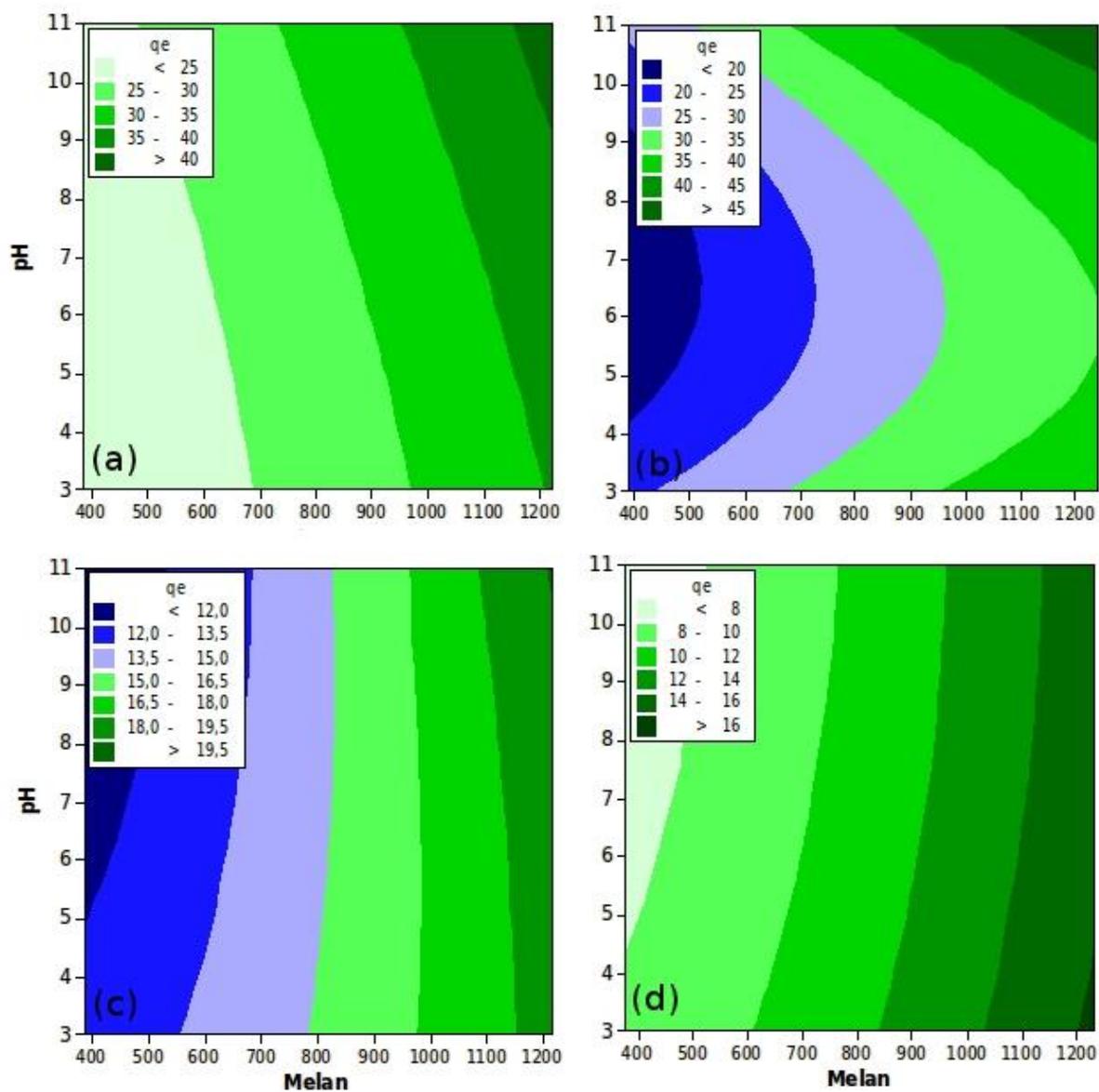


Figura A 2: Diagrama de níveis para a variação da capacidade adsortiva de melanoidinas pela variação do pH inicial pela concentração inicial de melanoidinas. Quantidade de carvão definida como 12,5 g/L. (a) CA-AF, (b) CA-AN, (c) CA-HP e (d) CA-in.

Referências

ADINATA, D., WAN DAUD, W.M.A. e AROUA, M.K., Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K_2CO_3 , **Bioresource Technology**, 98, 145-149, 2007. [DOI: 10.1016/j.biortech.2005.11.006](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.11.006).

AKSU, Z., TATLI, A.I. e TUNÇ, O., A comparative adsorption/biosorption study of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters, **Chemical Engineering Journal**, 142, 23-39, 2008. [DOI: 10.1016/j.cej.2007.11.005](https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.11.005).

AMES, J.M., Applications of the Maillard reaction in the food industry, **Food Chemistry**, 62, 4, 431-439, 1998. [DOI: 10.1016/S0308-8146\(98\)00078-8](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(98)00078-8).

ANDRIOT, I., LE QUERE, J.L., GUICHARD, E., Interactions between coffee melanoidins and flavour compounds: impact of freeze-drying (method and time) and roasting degree of coffee on melanoidins retention capacity, **Food Chemistry**, 85, 2, 489-495, 2004. [DOI: 10.1016/j.foodchem.2003.07.007](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2003.07.007)

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**, 77-78, 337-343, 2002. [DOI: 10.1016/S0378-3820\(02\)00072-3](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(02)00072-3).

BAILEY, R.G., AMES, J.M. e MONTI, S., An Analysis of the Non-Volatile Reaction Products of Aqueous Maillard Model Systems at pH 5, using Reversed-Phase HPLC with Diode-Array Detection, **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 72, 97-103, 1996. [DOI: 10.1002/\(SICI\)1097-0010\(199609\)72:1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0010(199609)72:1).

BANSAL, R.C. e GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**, Boca Raton: Taylor & Francis Group, LCC, 472 p., 2005. eBook ISBN: 978-1-4200-2881-2, [DOI: 10.1201/9781420028812](https://doi.org/10.1201/9781420028812).

BARBOSA, L.C.A. **Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: Editora UFV, 189 p., 2008.

BEDIA, J., ROSAS, J.M., MÁRQUEZ, J., RODRÍGUEZ-MARISOL, J. e CORDERO,

T., Preparation and characterization of carbon based acid catalysts for the dehydration of 2-propanol, **Carbon**, 47, 286-294, 2008. [DOI: 10.1016/j.carbon.2008.10.008](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.10.008).

BEKEDAM, E.K., SCHOLS, H.A., van BOEKEL, M.A.J.S. e SMITH, G., High molecular weight melanoidins from coffee brew, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 56, 7658-7666, 2006. [DOI: 10.1021/jf0615449](https://doi.org/10.1021/jf0615449).

BERNARDO, E.C.R., EGASHIRA, E. e KAWASAKI, J., Decolourization of molasses wastewaters using active carbons prepared from cane bagasse, **Carbon**, 35 (9), 1217-1221, 1997. [DOI: 10.1016/S0008-6223\(97\)00105-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00105-X).

BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks on other carbons. **Carbon**, v. 32, p. 759-769, 1994. [DOI: 10.1016/0008-6223\(94\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90031-0).

_____. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. **Carbon**, v. 40, p. 145–149, 2002. [DOI: 10.1016/S0008-6223\(01\)00165-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00165-8).

BORRELLI, R.C. e FOGLIANO, V., Bread crust melanoidins as potential prebiotic ingredients. **Molecular Nutrition and Food Research**, 49, 673-678, 2005. [DOI: 10.1002/mnfr.200500011](https://doi.org/10.1002/mnfr.200500011).

BORRELLI, R.C., FOGLIANO, V., MONTI, S.M. e AMES, J.M., Characterization of melanoidins from a glucose-glycine model system, **European Food Research Technology**, 215, 210-215, 2002. [DOI: 10.1007/s00217-002-0531-0](https://doi.org/10.1007/s00217-002-0531-0).

BOURKE, J., MANLEY-HARRIS, M., FUSHIMI, C., DOWAKI, K., NUNOURA, T. e ANTAL, M.J., JR. Do all carbonized charcoals have the same chemical structure? 2. A model of the chemical structure of carbonized charcoal, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 46, 5954-5967, 2007. [DOI: 10.1021/ie070415u](https://doi.org/10.1021/ie070415u).

BOYD, G.E., ADAMSOM, A.W. e MYERS JR., L.S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. I. Ion-exchange equilibria, **Journal of the American Chemical Society**; 69, 2836–2848, 1947. [DOI: 10.1021/ja01203a067](https://doi.org/10.1021/ja01203a067).

BRANDÃO, P. C. **Avaliação do Uso do bagaço de cana como adsorvente para remoção de contaminantes derivados do petróleo, de efluentes**. 2006. 160 f. Dissertação Mestrado. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de

Uberlândia, Uberlândia, 2006.

BRANDS, C.M.J. e van BOEKEL M.A.J.S., Kinetic modeling of reactions in heated monosaccharide-Casein Systems, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 50, 6725-6739, 2002. [DOI: 10.1021/jf011164h](https://doi.org/10.1021/jf011164h).

BRUNAUER, S., DEMING, L.S., DEMING, E.D. e TELLER, E., On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases, **Journal of the American Chemical Society**, 62, 1723-1732, 1940. [DOI: 10.1021/ja01864a025](https://doi.org/10.1021/ja01864a025).

CARABASA, M., IBARZ, A., GARZA, S. e BARBOSA-CÁNOVAS, G.V., Removal of dark compounds from clarified fruit juices by adsorption processes, **Journal of Food Engineering**, 37, 25-41, 1998. [DOI: 10.1016/S0260-8774\(98\)00075-2](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(98)00075-2).

CEROFOLINI, G.F., A unified theory for Freundlich, Dubinin-Radushkevich and Temkin behaviors, **Journal of Colloid and Interface Science**, 86, 204-212, 1982. [DOI: 10.1016/0021-9797\(82\)90058-3](https://doi.org/10.1016/0021-9797(82)90058-3).

_____, Adsorption kinetics on real surfaces. In: DABROWSKI, A., TERTYKH, V.A., **Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents**, Studies in Surfaces Science and Catalysis, Vol. 99, Capítulo 24, p. 435-464, Elsevier Science, 1996. [DOI: 10.1016/S0167-2991\(06\)81030-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(06)81030-X).

CHUN, Y., SHENG, G., CHIOU, C.T. e XING, B., Compositions and sorptive properties of crop residue-derived char. **Environmental Science and Technology**, 38, 4649-4655, 2004. [DOI: 10.1021/es035034w](https://doi.org/10.1021/es035034w).

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003. 90 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1061 – 1085, 2006. [DOI: 10.1016/j.biortech.2005.05.001](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001).

CUSSLER, E.L. **Diffusion: mass transfer in fluid systems**. 2. ed. Cambridge: Cambridge University, 1997, 580p.

DALLAGO, R.M., SMANIOTTO, A. e 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.

DAVIES, C.G.A., WEDZICHA, B.L. e GILLARD, C., Kinetic model of the glucose-glycine reaction, **Food Chemistry**, 60, 323-329, 1997. [DOI: 10.1016/S0308-8146\(96\)00338-X](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(96)00338-X).

DELVAL, F., CRINI, G. e VEBREI, J. Removal of organic pollutants from aqueous solutions by adsorbents prepared from an agroalimentary by-product. **Bioresource Technology**, 97, 2173-2181, 2006. [DOI: 10.1016/j.biortech.2005.09.022](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.09.022).

DIAS, J.M., ALVIM-FERRAZ, M.C.M., ALMEIDA, M.F., RIVERA-UTRILLA, J. e SÁNCHEZ-POLO, M. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review, **Journal of Environmental Management**, 85, 833–846, 2007. [DOI: 10.1016/j.jenvman.2007.07.031](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.07.031).

DO, D.D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. Series on Chemical Engineering: Australia. v. 2, 913 p. 1998. eBook ISBN: 978-1-86094-382-9.

DOLPHEN, R. e THIRAVETYAN, P., Adsorption of melanoidins by chitin nanofibers, **Chemical Engineering Journal**, 166, 890-895, 2011. [DOI: 10.1016/j.cej.2010.11.063](https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.063).

DUBININ, M.M.; RADUSHKEVICH, L.V., Equation of the characteristic curve of the activated charcoal. **Chem. Zentr.**, 1, 875-890, 1947.

FAHY, V., FITZGIBBON, E.F.J., MCMULLAN, G., SINGH, D. e MARCHANT, R., Decolorization of molasses digested spent wash by *Phanerochaete chrysosporium*. **Biotechnology Letters**, 19, 97-99, 1997. [DOI: 10.1023/A:1018335608459](https://doi.org/10.1023/A:1018335608459).

FAUST, S.D. e ALY, O.M. **Adsorption Processes for Water Treatment**, Butterworths Scientific Ltd, 509 p. 1987. [DOI: 10.1002/aheh.19880160603](https://doi.org/10.1002/aheh.19880160603).

FIGARO, S., AVRIL, J.P., BROUERS, F., OUENSANGA, A. e GASPARD, S., Adsorption studies of molasses on activated carbon: Modelling with a new fractal kinetic equation and evaluation of kinetic models, **Journal of Hazardous Materials**, 161, 649,656, 2009. [DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.04.006](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.006).

FIGARO, S., LOUISY-LOUIS, S., LAMBERT, J., EHRHARDT, J.-J., OUENSANGA,

A. e GASPARD, S., Adsorption studies of recalcitrant compounds of molasses spentwash on activated carbons, **Water Research**, 40, 3456-3466, 2006. [DOI: 10.1016/j.watres.2006.07.037](https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.07.037).

FOO, K.Y. e HAMEED, B.H., Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, **Chemical Engineering Journal**, 156, 2-10, 2010. [DOI: 10.1016/j.cej.2009.09.013](https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013).

FRANCA, A. S., OLIVEIRA, L. S. e FERREIRA, M. E. Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds. **Desalination**, 249, 267-272, 2009. [DOI: 10.1016/j.desal.2008.11.017](https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.11.017).

FRANCA, A.S., OLIVEIRA, L.S., NUNES, A.A. e ALVES, C.C.O., Microwave assisted thermal treatment of defective coffee beans press cake for the production of adsorbents, **Bioresource Technology**, 101, 1068-1074, 2010. [DOI: 10.1016/j.biortech.2009.08.102](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.08.102).

FREUNDLICH, H., Of the adsorption of gases. Section II. Kinetics and energetic of gas adsorption, **Transactions of the Faraday Society**, 28, 195-201, 1932. [DOI: 10.1039/TF9322800195](https://doi.org/10.1039/TF9322800195). (FREUNDLICH H.M.F. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.*; 57, 385–470, 1906).

FURUYA, E.G., CHANG, H.T., MIURA, Y. e NOLL, K.E., A fundamental analysis of the isotherm for the adsorption of phenolic compounds on activated carbons, **Separation and Purification Technology**, 11, 69-78, 1997. [DOI: 10.1016/S1383-5866\(96\)01001-5](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(96)01001-5).

GARG, U., KAUR, M.P., JAWA, G.K., SUD, D. e GARG, V.K., Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by adsorption on agricultural waste biomass. **Journal of Hazardous Materials** 154, 1–3, 1149–1157, 2008. [DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.040](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.040).

GIMBERT, F., MORIN-CRINI, N., RENAULT, F., BADOT, P.M. e CRINI, G., Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis, **Journal of Hazardous Materials**, 157, 34-46, 2008. [DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.12.072](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.072).

GIRGIS B.S., YUNIS S.S. e SOLIMAN A.M. Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation. **Material Letters**, 57, 164–

72, 2002. [DOI: 10.1016/S0167-577X\(02\)00724-3](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00724-3).

GIRGIS, B.S., ATTIA, A.A. e FATHY, N.A. Modification in adsorption characteristics of activated carbon produced by H₃PO₄ under flowing gases, **Colloids Surface A Physicochemical and Engineering Aspects**, 299, 79–87, 2007. [DOI: 10.1016/j.colsurfa.2006.11.024](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.11.024).

HAGHSERESHT, F. e LU, G., Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents, **Energy Fuels**, 12, 1100–1107, 1998. [DOI: 10.1021/ef9801165](https://doi.org/10.1021/ef9801165).

HAYASHI, J., KAZEHAHA, A., MUROYAMA, K. e WATKINSON, A. P., Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation, **Carbon**, v. 38, p. 1873-1878 , 2000. [DOI: 10.1016/S0008-6223\(00\)00027-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00027-0).

HIRATA, M., KAWASAKI, N., NAKAMURA, T., MATSUMOTO, K., KABAYAMA, M., TAMURA, T. e TANADA, S. Adsorption of dyes onto carbonaceous materials produced from coffee grounds by microwave treatment, **Journal of Colloid and Interface Sciences**, 254, 17-22, 2002. [DOI: 10.1006/jcis.2002.8570](https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8570).

HO, Y.S., Selection of optimum sorption isotherm, **Carbon**, 42, 2115-2116, 2004. [DOI: 10.1016/j.carbon.2004.03.019](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.03.019).

_____ Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods, **Water Research**, 40, 119-125, 2006. [DOI: 10.1016/j.watres.2005.10.040](https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.10.040).

HO, Y.S. e MCKAY, G., Pseudo-second order model for sorption processes, **Process Biochemistry**, 34, 451-465, 1999. [DOI: 10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).

HOFMANN, T., Studies on the Relationship between Molecular Weight and the Color Potency of Fractions Obtained by Thermal Treatment of Glucose/Amino Acid and Glucose/Protein Solutions by Using Ultracentrifugation and Color Dilution Techniques, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 46, 3891-3985, 1998. [DOI: 10.1021/jf980397e](https://doi.org/10.1021/jf980397e).

HUNTER, C.A. e SANDERS, J.K.M., The nature of pi – pi interactions, **Journal of the American Chemical Society**, 112, 5525-5534, 1990. [DOI: 10.1021/ja00170a016](https://doi.org/10.1021/ja00170a016).

IE, L.R., BAILEY, R.G. e AMES, J.M., Separation of Maillard reaction products from xylose—glycine and glucose—glycine model systems by capillary electrophoresis and comparison to reverse phase HPLC, **Food Chemistry**, 62, 425-430, 1998. [DOI: 10.1016/S0308-8146\(98\)00077-6](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(98)00077-6).

IOANNIDOU, O. e ZABANIOTOU, A., Agricultural residues as precursors for activated carbon production – A review, **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, 11, 1966-2005, 2007. [DOI: 10.1016/j.rser.2006.03.013](https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.03.013).

JAGIELLO, J., BANDOSZ, T.J. e SCHWARZ, J.A., A study of the activity of chemical groups on carbonaceous and model surfaces by infinite dilution chromatography. **Chromatographia**, 22, 441, 1992.

KWAK, E.J., LEE, Y.S., MURATA, M. e HOMMA, S., Effect of pH control on the intermediates and melanoidins of nonenzymatic browning reaction, **LWT - Food Science and Technology**, 38, 1-6, 2005. [DOI: 10.1016/j.lwt.2003.09.011](https://doi.org/10.1016/j.lwt.2003.09.011).

LABUZA, T.P., REINECCIUS, V., MONNIER, J., O'BRIEN e BAYNES, J., Interpreting the complexity of the kinetics of the Maillard Reaction in Chemistry, Food and Health, Proceedings of the **5th International Symposium on Maillard browning**, Royal Society of Chemistry, London, UK., 1994.

LAGERGREN, S., Zur theric desogenannten adsorption geloster stoffe, kungliga svenska ventenskapsatemiens, **Handlingar**, 24, 1-39, 1898.

LANGMUIR, I., The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I, Solids, **Journal of the American Chemical Society**, 38, 2221-2295, 1916. [DOI: 10.1021/ja02268a002](https://doi.org/10.1021/ja02268a002).

LAUFENBERG, G. Transformation of vegetable waste into added products: (A) the upgrading concept, (B) practical implementations. **Biosource Thecnology**, 87, p. 167-198, 2003. [DOI: 10.1016/S0960-8524\(02\)00167-0](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(02)00167-0).

LEONG, L.P. e WEDZICHA, B.L., A critical appraisal of the kinetic model for the Maillard browning of glucose with glycine, **Food Chemistry**, 68, 21-28, 2000. [DOI: 10.1016/S0308-8146\(99\)00146-6](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(99)00146-6).

LILLO-RÓDENAS, M.A., LOZANO-CASTELLÓ, D., CAZORLA-AMORÓS, D. e LINARES-SOLANO, A., Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: II.

Activation by NaOH, **Carbon**, 39, 5, 751–759, 2001. [DOI: 10.1016/S0008-6223\(00\)00186-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00186-X).

LINDENMEIER, M., FAIST, V. e HOFMANN, T., Structural and functional characterization of pronyl-lysine, a novel protein modification in bread crust melanoidinas showing in vitro antioxidative and phase I/II enzyme modulating activity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 50, 6997-7006, 2002. [DOI: 10.1021/jf020618n](https://doi.org/10.1021/jf020618n).

LINDENMEIER, M. e HOFMANN, T., Influence of baking conditions and precursor supplementation on the amounts of the antioxidant pronyl-lysine in bakery products, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 52, 350-354, 2004. [DOI: 10.1021/jf0346657](https://doi.org/10.1021/jf0346657).

LOZANO-CASTELLÓ, D., LILLO-RÓDENAS, M.A., CAZORLA-AMORÓS, D. e LINARES-SOLANO, A., Preparation of activated carbons from Spanish anthracite - I. Activation by KOH, **Carbon**, 39, 741-749, 2001. [DOI: 10.1016/S0008-6223\(00\)00185-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00185-8).

MACIÁ-AGULLÓ, J.A., MOORE, B.C., CAZORLA-AMORÓS, D. e LINARES-SOLANO, A., Influence of carbon fibres crystallinities on their chemical activation by KOH and NaOH, **Microporous and Mesoporous Materials**, 101, 397-405, 2007. [DOI: 10.1016/j.micromeso.2006.12.002](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.12.002).

MAPA, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, **Plano Nacional de Agroenergia 2006-2011**, Brasília, DF, 2005.

MARTÍNEZ, M.L., TORRES, M.M., GUSMÁNS, C.A. e MAESTRI, D.M. Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells. **Industrial Crops and Products**, 23, 23–28, 2006. [DOI: 10.1016/j.indcrop.2005.03.001](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2005.03.001).

MARTINS, S.I.F.S., JONGEN, W.M.F. e van BOEKEL, M.A.J.S., A review of Maillard reaction in food and implications to kinetic modeling, **Trends in Food Science & Technology**, 11, 364-373, 2000. [DOI: 10.1016/S0924-2244\(01\)00022-X](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(01)00022-X).

MARTINS, S.I.F.S. e van BOEKEL, M.A.J.S., Melanoidins extinction coefficient in the glucose/glycine Maillard reaction, **Food Chemistry**, 83, 135-142, 2003. [DOI: 10.1016/S0308-8146\(03\)00219-X](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(03)00219-X).

_____, A kinetic model for the glucose-glycine Maillard reaction pathways, **Food Chemistry**, 90, 257-269, 2005. [DOI: 10.1016/j.foodchem.2004.04.006](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.04.006).

McENANEY, B., Estimation of the dimensions of micropores in active carbons using the Dubinin-Radushkevich equation, **Carbon**, 25, 69-75, 1987. [DOI: 10.1016/0008-6223\(87\)90041-8](https://doi.org/10.1016/0008-6223(87)90041-8).

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, **Chemical Engineering Journal**. 27, 187–195, 1983. [DOI: 10.1016/0300-9467\(83\)80075-6](https://doi.org/10.1016/0300-9467(83)80075-6).

MINITAB® Statistical Software, Release 14.1, Minitab Incorporations, 2003.

MISRA, D.N., Adsorption on heterogeneous surfaces: A Dubinin-Radushkevich equation, **Surface Science**, 18, 367-372, 1969. [DOI: 10.1016/0039-6028\(69\)90179-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(69)90179-4).

MIURA, M., KAGA, H., TANAKA, S., TAKAHASHI, K. e ANDO, K., Rapid microwave pyrolysis of Wood, **Journal of Chemical Engineering of Japan**, 33, 299-302, 2000. [DOI: 10.1252/jcej.33.299](https://doi.org/10.1252/jcej.33.299).

MOLINA-SABIO, M. e RODRÍGUES-REINOSO, F., Role of chemical activation in the development of carbon porosity, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, 241, 15-25, 2004. [DOI: 10.1016/j.colsurfa.2004.04.007](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.04.007).

MONTI, S.M., BAILEY, R.G. e AMES, J.M., The influence of pH on the non-volatile reaction products of aqueous Maillard model systems by HPLC with diode array detection, **Food Chemistry**, 62, 369-375, 1998. [DOI: 10.1016/S0308-8146\(97\)00178-7](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(97)00178-7).

MORALES, F.J., Application of capillary zone electrophoresis to the study of food and food model melanoidins, **Food Chemistry**, 76, 363-369, 2002. [DOI: 10.1016/S0308-8146\(01\)00295-3](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(01)00295-3).

MORENO-CASTILLA, C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, **Carbon** 42, 83–94, 2004. [DOI: 10.1016/j.carbon.2003.09.022](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.09.022).

MOTHÉ, C.G. e MIRANDA, I.C., Characterization of sugarcane and coconut fibers

by thermal analysis and FTIR, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 97, 661-665, 2009. [DOI: 10.1007/s10973-009-0346-3](https://doi.org/10.1007/s10973-009-0346-3).

MUSSATTO, S.I. e ROBERTO, I.C. Evaluation of different kinds of activated charcoal used for rice straw hydrolysate detoxification for xylitol production. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 24, 1, 94-100. 2004.

NAMANE, A., MEKARZIA, A., BENRACHEDI, K., BELHANECHÉ-BENSEMRA, N. e HELLAL, A., Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 , **Journal of Hazardous Materials**, 119, 189-194, 2005. [DOI: 10.1016/j.jhazmat.2004.12.006](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.12.006).

NASEHI, S.M., ANSARI, S. e SARSHAR, M., Removal of dark colored compounds from date syrup using activated carbon: A kinetic study. **Journal of Food Engineering**, 111, 490-495, 2012. [DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2012.02.037](https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.02.037).

NIKITAS, P., A new approach to adsorption kinetics on heterogeneous surfaces, **Thin Solid Films**, 170, 137-150, 1989. [DOI: 10.1016/0040-6090\(89\)90629-9](https://doi.org/10.1016/0040-6090(89)90629-9).

NUNES, A.A., FRANCA, A.S. e OLIVEIRA, L.S. Activated carbons from waste biomass: an alternative use for biodiesel production solid residues. **Bioresource Technology**, 100, 1786-1792, 2009. [DOI: 10.1016/j.biortech.2008.09.032](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.09.032).

NUNES, D.L., **Preparação de carvão ativado a partir de torta prensada de *Raphanus sativus* L., por irradiação de micro-ondas, e utilização para clarificação de soluções**. 2009. Dissertação de Mestrado, Programa de Ciência de Alimentos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

OBRETENOV, T. e VERNIN, G., Melanoidins in the Maillard reaction, book chapter in Contis, E.T., *et al.*, **Food Flavors: Formation, Analysis and Packaging Influences**, Elsevier Science, 1998. [DOI: 10.1016/S0167-4501\(98\)80069-1](https://doi.org/10.1016/S0167-4501(98)80069-1).

OLIVEIRA, L.S. e 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, p. 171-209, 2008.

_____. 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, p. 205-238, 2011

OLIVEIRA, L.S., FRANCA, A.S. e LATINI, A.F., Low cost food waste-based adsorbent for the removal of phenylalanine from aqueous solutions, Abstracts/**Journal of Biotechnology** 136, Supplement S460–S495, 2008. [DOI: 10.1016/j.jbiotec.2008.07.1088](https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2008.07.1088).

OLIVEIRA, W.E.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. e ROCHA, S. D. Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, 152, 1073-1081, 2008. [DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.07.085](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.085).

PATNUKAO, P. e PAVASANT, P., Activated carbon from Eucalyptus camaldulensis Dehn bark using phosphoric acid activation, **Bioresource Technology**, 99, 8540-8543, 2008. [DOI: 10.1016/j.biortech.2006.10.049](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.10.049).

PENDYAL, B., JOHNS, M.M., MARSHALL, W.E., AHMEDNA, M. e RAO, R.M., Removal of sugar colorants by granular activated carbons made from binders and agricultural by-products, **Bioresource Technology**, 69, 45-51, 1999. [DOI: 10.1016/S0960-8524\(98\)00172-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(98)00172-2).

PUTUN A.E., OZBAY N., ONAL E.P. e PUTUN E. Fixed-bed pyrolysis of cotton stalk for liquid and solid products, **Fuel Process Technol**, 86:1207–19, 2005. [DOI: 10.1016/j.fuproc.2004.12.006](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.12.006).

REDLICH O. e PETERSON D.L., A useful adsorption isotherm. **Journal of Physical Chemistry**, 63, 1024, 1959. [DOI: 10.1021/j150576a611](https://doi.org/10.1021/j150576a611).

RICHARD, D., NÚÑEZ, M.L.D. e SCHWEICH, D., Adsorption of complex phenolic compounds on active charcoal: Adsorption capacity and isotherms, **Chemical Engineering Journal**, 148, 1-7, 2009. [DOI: 10.1016/j.cej.2008.07.023](https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.07.023).

RITCHIE, A.G., Alternative to the Elovich equation for the kinetics of adsorption of gases on solids, **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, 73, 1650-1653, 1977. [DOI: 10.1039/F19777301650](https://doi.org/10.1039/F19777301650).

RODRÍGUEZ-REINOSO F. e MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. **Advances In Colloid And Interface**

Science, 76, 271 – 294, 1998. [DOI: 10.1016/S0001-8686\(98\)00049-9](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00049-9).

RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Carbón activado: estructura, preparación y aplicaciones, **Revista Uniandes**, P. 66–69, 2005.

RODRIGUEZ-REINOSO, F., MARTIN-MARTINEZ, J.M., PRADO-BURGUETE, C. e McENANEY, B., A standard adsorption isotherm for the characterization of activated carbons, **Journal of Physical Chemistry**, 91, 515-516, 1987. [DOI: 10.1021/J100287A006](https://doi.org/10.1021/J100287A006).

ROTSTEIN, E., SINGH, R.P. e VALENTAS, K.J., **Handbook of Food Engineering Practice**, New York: CRC Press, 1997. [DOI: 10.1201/9781420049077](https://doi.org/10.1201/9781420049077).

RUFÍAN-HENARES, J.A. e MORALES, F.J., Functional properties of melanoidins: In vitro antioxidant, antimicrobial and antihypertensive activities, **Food Research International**, 40, 995-1002, 2007. [DOI: 10.1016/j.foodres.2007.05.002](https://doi.org/10.1016/j.foodres.2007.05.002).

RUTHVEN, D.M., **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**, John Wiley & Sons, Inc.USA, p. 464, 1984. ISBN 978-0-471-86606-0.

SATYAWALI, Y. e BALAKRISHMAN, M., Removal of color from biometanated distillery spentwash by treatment with activated carbons, **Bioresource Technology**, 98, 2629-2635, 2007. [DOI: 10.1016/j.biortech.2006.09.016](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.09.016).

SAVOVA, D., APAK, E., EKINCI, E., YARDIM, F., PETROVA, N., BUDINOVA, T., RAZVIGOROVA, M. e MINKOVA, V. Biomass conversion to carbon adsorbents and gas, **Biomass and Bioenergy**, 21, 133–142, 2001. [DOI: 10.1016/S0961-9534\(01\)00027-7](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(01)00027-7).

SCHNEIDER, P., Adsorption isotherms of microporous-mesoporous solids revisited, **Applied Catalysis A: General**, 129, 157-165, 1995. [DOI: 10.1016/0926-860X\(95\)00110-7](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00110-7).

SEREDYCH, M., HULICOVA-JURCAKOVA, D., LU, G.Q. e BANDOSZ, T.J., Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance, **Carbon**, 46, 1475-1488, 2008. [DOI: 10.1016/j.carbon.2008.06.027](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.06.027).

SERPEN, A., ATAÇ, B. e GÖKMEN, V., Adsorption of Maillard reaction products from aqueous solutions and sugar syrups using adsorbent resin, **Journal of Food**

Engineering, 82, 342-350, 2007. [DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2007.02.048](https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2007.02.048).

SHEN, S.-C., TSENG, K.-C. e WU., J.S.-B., An analysis of Maillard reaction products in ethanolic glucose-glycine solution., **Food Chemistry**, 102, 281-287, 2007. [DOI: 10.1016/j.foodchem.2006.05.018](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.05.018).

SILVÁN, J.M., LAGEMAAT, J.V.D., OLANO, A. e CASTILLO, M.D., Analysis and biological properties of amino acid derivatives formed by Maillard reaction in foods, **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, 41, 1543-1551, 2006. [DOI: 10.1016/j.jpba.2006.04.004](https://doi.org/10.1016/j.jpba.2006.04.004).

SIMARATANAMONGKOL, A. e THIRAVETYAN, P., Decolorization of melanoidin by activated carbon obtained from bagasse bottom ash, **Journal of Food Engineering**, 96, 14-17, 2010. [DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2009.06.033](https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.06.033).

SING, K.S.W., **Reporting Physisorption data for gas/solid systems – with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity**, International Union of Pure and Applied Chemistry, Pergamon Press, 1982.

SINGH, K.D., SHARMA, S., DWIVEDI, P., THAKUR, R.L. e KUMAR, V., Microbial decolorization and bioremediation of melanoidin containing molasses spent wash, **Journal of Environmental Biology**, 28 (3), 675, 2007. [DOI](https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.06.033).

SOARES, A. G; **Adsorção de Gases em Carvão Ativado de Celulignina**, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, p. 15-25, Campinas, 2001.

SOTO, M.L., MOURE, A., DOMÍNGUEZ, H., PARAJÓ, J.C., Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review, **Journal of Food Engineering**, 105, 1-27, 2007. [DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2011.02.010](https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.02.010).

SOUZA, B.S., MOREIRA, A.P.D. e TEIXEIRA, A.M.R.F., TG-FTIR coupling to monitor the pyrolysis products from agricultural residues, **Journal of Therm. Anal. Calorim.**, 97, 637-642, 2009. [DOI: 10.1007/s10973-009-0367-y](https://doi.org/10.1007/s10973-009-0367-y).

STATISTICA, Versão 8.0, StatSoft Incorporation, 2007

SUÁREZ-GARCÍA, F., MARTÍNEZ-ALONSO, A. e TASCÓN, J.M.D., A comparative study of the thermal decomposition of Apple pulp in the absence and presence of phosphoric acid, **Polymer Degradation and Stability**, 75, 375-383, 2002. [DOI](https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.02.010):

[10.1016/S0141-3910\(01\)00243-9](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00243-9).

TEIXEIRA, L.M.R. e ZAMPIEROM, S.L.M. Estudo da Biologia Floral e Entomofauna Associada ao Nabo Forrageiro (*Raphanus sativus*: Cruciferae): Resultados Prévios. **Revista Brasileira de Biociências**, Porto Alegre, v.5, n.1, p. 135-137, jul. 2007.

TEMKIN, M.J. e PYZHEV, V., Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts, **Acta Physicochimica URSS**, 12, 217-256, 1940.

THOMAS, W.J. e CRITTENDEN, B., **Adsorption Technology and Design**, Elsevier Science & Technology Books, 1998, p. 271. [DOI: 10.1016/B978-075061959-2/50002-1](https://doi.org/10.1016/B978-075061959-2/50002-1).

VALDÉS, H., SÁNCHEZ-POLO, M., RIVERA-UTRILLA, J. e ZAROR, C.A., Effect of ozone treatment on surface properties of activated carbon, **Langmuir**, 18, 2111-2116, 2002. [DOI: 10.1021/la010920a](https://doi.org/10.1021/la010920a).

VENTURIM, J. B. **Gestão de resíduos orgânicos produzidos no meio rural: o caso do beneficiamento do café**. 2002. 102 f. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia de Produção da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1988.

WANG, He-Ya, QIAN, H. e YAO, W.R., Review - Melanoidins produced by the Maillard reaction: Structure and biological activity, **Food Chemistry**, 128, 573-584, 2011. [DOI: 10.1016/j.foodchem.2011.03.075](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.03.075).

WEBER, W.J. e MORRIS, J.C., Kinetics of adsorption on carbon from solution, **J. Sanitary Eng. Div. Proceed. Am. Soc. Civil. Eng.**, 89, 31–59, 1963. [DOI](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.05.005).

YAGMUR, E.; OZMAK M. e 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. [DOI: 10.1016/j.fuel.2008.05.005](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.05.005).