

HÉLIA LUIZA MARQUES CLARK

**REMOÇÃO DE FENILALANINA POR
ADSORVENTE PRODUZIDO A PARTIR DA TORTA
PRENSADA DE GRÃOS DEFEITUOSOS DE CAFÉ**

**Faculdade de Farmácia da UFMG
Belo Horizonte, MG
2010**

HÉLIA LUIZA MARQUES CLARK

**REMOÇÃO DE FENILALANINA POR
ADSORVENTE PRODUZIDO A PARTIR DA TORTA
PRENSADA DE GRÃOS DEFEITUOSOS DE CAFÉ**

Dissertação 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 Mestre em Ciência de Alimentos.

Orientadora: Prof.^a Adriana Silva França, Ph.D

**Faculdade de Farmácia da UFMG
Belo Horizonte, MG
2010**



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

HÉLIA LUIZA MARQUES CLARK

**“REMOÇÃO DE FENILALANINA POR ADSORVENTE
PRODUZIDO A PARTIR DE TORTA Prensada DE GRÃOS
DEFEITUOSOS DE CAFÉ”**

APROVADA EM 19 DE FEVEREIRO DE 2010

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. DAVID LEE NELSON

Profa. Dra. JANE SÉLIA DOS REIS COIMBRA

Prof. Dr. MARCELO BORGES MANSUR

Profa. Dra. ADRIANA SILVA FRANÇA
Orientadora

Aos meus pais, Luiz e Hélia, aos meus irmãos e ao Alan, por todo o amor, incentivo e compreensão.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelas oportunidades colocadas na minha vida e pela saúde e disposição para desfrutá-las.

Aos professores Adriana Silva França e Leandro Soares Oliveira, por todos os ensinamentos, críticas e incentivo durante esses dois anos.

Aos meus pais e irmãos, pelo amor e carinho e apoio durante todos os momentos da minha vida.

Ao Alan, que sempre acreditou em mim, pelo incentivo e carinho nos momentos difíceis e pelo companheirismo em todas as horas.

Ao professor Edward de Souza, do Departamento de Química, por ter gentilmente disponibilizado o espectrofotômetro para realização das medidas durante o trabalho.

À Ana Maria Matildes, do CDTN, pela realização das análises de BET.

À amiga Cibele, pela companhia, as palavras de conforto e pelos ótimos momentos de descontração.

Ao Luis, pelas boas idéias e disponibilidade sempre.

Aos amigos de laboratório, Diego, Carlinha, Victor, Ana Paula, Felipe, Leonardo e Rafael, pela agradável convivência e troca de experiências.

Aos professores do PPGCA, pela contribuição à minha formação científica.

À CAPES, pela bolsa de estudos concedida.

E a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VI
LISTA DE TABELAS	VIII
RESUMO	IX
ABSTRACT	X
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo geral	3
2.2 Objetivos específicos	3
3 REVISÃO DE LITERATURA	4
3.1 FENILCETONÚRIA	4
3.1.1 Remoção de fenilalanina	5
3.2 ADSORÇÃO	8
3.2.1 Classificação	10
3.2.1.1 Adsorção não específica ou eletrolítica	10
3.2.1.2 Adsorção específica	10
3.2.1.3 Adsorção física e adsorção química	10
3.2.2 Fatores que influenciam e controlam a adsorção	13
3.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	15
3.3.1 Modelo Irreversível de pseudo primeira-ordem	16
3.3.2 Modelo de pseudo segunda ordem	16
3.4 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	17
3.4.1 Modelo de Langmuir	20
3.4.2 Modelo de Freundlich	21
3.4.3 Modelo de BET	23
3.5 ADSORVENTES	24
3.6 CARVÃO ATIVADO	25
3.6.1 Produção de carvão ativado	27
3.6.1.1 Carbonização	28
3.6.1.2 Ativação	28
3.6.2 Propriedades físico-químicas dos carvões ativados	31
3.6.2.1 Porosidade	31
3.6.2.2 Área superficial	34
3.6.2.3 Química superficial	34
3.6.2.4 pH	38
3.7 ADSORVENTES PRODUZIDOS A PARTIR DE RESÍDUOS AGRÍCOLAS	39
3.8 GRÃOS DEFEITUOSOS DE CAFÉ	42

3.8.1 Alternativas para utilização de grãos defeituosos de café -----	44
4. MATERIAIS E MÉTODOS -----	46
4.1 MATÉRIA-PRIMA-----	46
4.2 PREPARO DO ADSORVENTE -----	46
4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DO ADSORVENTE -----	47
4.3.1 Determinação da superfície específica -----	47
4.3.2 Determinação do ponto de carga zero-----	47
4.3.4 Determinação dos grupos funcionais -----	48
4.3.4.1 Método de Boehm-----	48
4.4.4.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho -----	50
4.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO -----	50
4.5.1 Efeito da granulometria do carvão ativado-----	51
4.5.2 Efeito do pH inicial da solução-----	51
4.5.3 Efeito da concentração do carvão ativado-----	51
4.5.4 Efeito do tempo de contato e concentração inicial da solução-----	52
4.5.5 Efeito da temperatura-----	52
4.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO-----	53
4.7 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO -----	54
4.7.1 Caracterização termodinâmica do processo -----	55
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO-----	57
5.1. TESTES PRELIMINARES -----	57
5.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DO ADSORVENTE -----	61
5.2.1 Determinação da superfície específica -----	61
5.2.2 Determinação do Ponto de Carga Zero -----	63
5.2.3 Determinação dos grupos funcionais na superfície - Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR) e Método de Boehm-----	63
5.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO -----	66
5.3.1 Efeito da granulometria do carvão ativado-----	66
5.3.2 Efeito do pH inicial da solução-----	67
5.3.3 Efeito da concentração do carvão ativado -----	69
5.3.4 Efeito da concentração inicial do adsorvato e do tempo de contato em diferentes temperaturas -----	70
5.3.5 Cinética de adsorção-----	73
5.3.6 Equilíbrio de adsorção -----	79
5.3.7 Caracterização termodinâmica -----	82
6. CONCLUSÕES -----	84
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS -----	86
8. APÊNDICES -----	87

Apêndice A - Resultados de ajustes de modelos cinéticos para outras temperaturas----	88
Apêndice B - Resultados de ajustes de modelos de equilíbrio para outras temperaturas	89
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS-----	90

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular da fenilalanina.....	6
Figura 2: Formas iônicas da fenilalanina.	6
Figura 3: Isotermas de adsorção	18
Figura 4: Tipos de isotermas de adsorção.....	19
Figura 5: Esquema da microestrutura de um carvão ativado.....	26
Figura 6: Esquema apresentando os diferentes tipos de poros em um sólido quanto à forma..	32
Figura 7: Tipos de microporos segundo o modelo de KANEBO (1992)	33
Figura 8: Principais grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões.	36
Figura 9: Avaliação do procedimento de lavagem para eliminação da lixiviação de compostos.	58
Figura 10: Avaliação da passagem de gás inerte durante carbonização.	59
Figura 11: Avaliação da temperatura de carbonização.....	60
Figura 12: Isoterma de adsorção de N ₂ pelo carvão ativado produzido a partir de torta de grãos de café defeituosos.....	61
Figura 13: Curvas experimentais para determinação do pH _{PCZ} do carvão ativado de grãos de café carbonizado em mufla a 350 °C.	63
Figura 14: Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier do carvão ativado com ácido fosfórico, carbonizado a 350 °C, obtido a partir de torta prensada de grãos defeituosos de café.....	65
Figura 15: Efeito da granulometria do carvão ativado na adsorção de fenilalanina.....	66
Figura 16: Efeito do pH inicial da solução na adsorção de fenilalanina.....	68
Figura 17: Efeito da variação da massa de carvão ativado na adsorção de fenilalanina.....	70
Figura 18: Efeito da concentração inicial de adsorvato na adsorção de fenilalanina pelo carvão ativado produzido, a 25 °C.....	71
Figura 19: Efeito da concentração inicial de adsorvato na adsorção de fenilalanina pelo carvão ativado produzido, a 35 °C.....	72
Figura 20: Efeito da concentração inicial de adsorvato na adsorção de fenilalanina pelo carvão ativado produzido, a 45 °C.....	73
Figura 21: Cinética de difusão intrapartícula da adsorção de fenilalanina pelo carvão ativado produzido, a 25 °C.....	78
Figura 22: Isotermas de adsorção da fenilalanina pelo carvão ativado produzido nas temperaturas estudadas.	79
Figura 23: Isoterma de adsorção da fenilalanina pelo carvão ativado produzido, a 25 °C.	80
Figura 24: Gráfico para cálculo de K _c	82
Figura 25: Gráfico de Van't Hoff para determinação da variação da entalpia e da entropia.....	83

Figura A1: Cinética de difusão intrapartícula da adsorção de fenilalanina pelo carvão ativado produzido, a 35 °C.....	88
Figura A2: Cinética de difusão intrapartícula da adsorção de fenilalanina pelo carvão ativado produzido, a 45 °C.....	88
Figura B1: Isoterma de adsorção da fenilalanina pelo carvão ativado produzido, a 35 °C.....	89
Figura B2: Isoterma de adsorção da fenilalanina pelo carvão ativado produzido, a 45 °C.....	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características da adsorção física e química.....	13
Tabela 2: Classificação de poros segundo a IUPAC	32
Tabela 3: Equações dos modelos cinéticos avaliados na modelagem dos dados experimentais de adsorção	53
Tabela 4: Equações dos modelos de equilíbrio avaliados na modelagem dos dados experimentais de adsorção	55
Tabela 5: Características porosas do carvão ativado produzido a partir de torta de grãos de café defeituosos.....	62
Tabela 6: Características químicas da superfície do carvão ativado produzido a partir de torta de grãos de café defeituosos.	66
Tabela 7: Resultados de parâmetros cinéticos e ajustes aos modelos estudados na adsorção de fenilalanina a 25 °C.....	75
Tabela 8: Resultados de parâmetros cinéticos e ajustes aos modelos estudados na adsorção de fenilalanina a 35 °C.....	76
Tabela 9: Resultados de parâmetros cinéticos e ajustes aos modelos estudados na adsorção de fenilalanina a 45 °C.....	77
Tabela 10: Valores dos parâmetros calculados pelos modelos de equilíbrio testados em diferentes temperaturas.....	81
Tabela 11: Capacidade máxima de adsorção de vários adsorventes para a adsorção de fenilalanina.	82
Tabela 12: Parâmetros termodinâmicos calculados	83

RESUMO

Grãos de café defeituosos prensados, resíduo da produção de biodiesel a partir de óleo de café, foram avaliados como materiais precursores para a produção de um adsorvente, com aplicação na remoção de fenilalanina em soluções aquosas. Os estudos de adsorção foram conduzidos a 25, 35 e 45 °C em sistema de batelada. Os efeitos da granulometria e concentração do adsorvente, tempo de contato, pH e concentração iniciais da solução de fenilalanina foram avaliados. Testes preliminares de adsorção apontaram a necessidade de ativação química do resíduo para aumentar a capacidade de adsorção, e indicaram que o fluxo de nitrogênio durante a carbonização influencia negativamente a capacidade de adsorção, pela perda de grupos funcionais na superfície em temperaturas baixas de carbonização. A adsorção de fenilalanina foi favorecida pela redução da granulometria do carvão. O efeito do pH inicial na eficiência de adsorção foi verificado na faixa de 2 a 10, e os resultados demonstraram que valores de pH muito ácidos desfavorecem a adsorção por repulsão eletrostática. Com 6 h de contato o equilíbrio da adsorção foi alcançado para a faixa de concentração inicial de fenilalanina estudada. Os dados experimentais do equilíbrio de adsorção foram ajustados pelos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Tempkin, Dubinin-Redushkevich (D-R) e Henderson, sendo que o modelo de Langmuir foi o que melhor representou os dados. O estudo cinético da adsorção foi determinado com base nos ajustes dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, primeira ordem reversível, pseudo segunda ordem, Elovich, Ritchie e difusão intrapartícula. O modelo de pseudo segunda ordem apresentou melhor descrição da adsorção de fenilalanina pelo adsorvente preparado. O processo foi avaliado como exotérmico e espontâneo nas temperaturas estudadas, com forças químicas e físicas envolvidas na adsorção. De modo geral, os grãos de café defeituosos prensados são candidatos potenciais para a produção de adsorventes de baixo custo a serem utilizados na remoção de fenilalanina, contribuindo assim para a implementação do desenvolvimento sustentável nas cadeias produtivas de café e biodiesel.

Palavras-chave: adsorção; carvão ativado; grãos defeituosos de café; fenilalanina.

ABSTRACT

Defective coffee beans press cake, a residue from biodiesel production based on coffee oil, was evaluated as raw material in the production of an adsorbent for phenylalanine removal. Batch adsorption studies were conducted at 25, 35 and 45 °C. The effects of particle size, adsorbent dosage, contact time, initial pH and initial concentration of phenylalanine were investigated. Preliminary adsorption tests pointed toward the need for chemical activation to increase adsorption capacity. Such tests also demonstrated that nitrogen flow during activation had a negative effect on adsorption capacity because of loss of surface chemical groups. Phenylalanine adsorption was favored by a reduction in adsorbent particle size. The effect of initial pH was evaluated in the range of 2 to 10, indicating that low pH's hinder adsorption as a result of electrostatic repulsion. Adsorption equilibrium was attained after 6 h for all the evaluated phenylalanine concentrations. Langmuir, Freundlich, Tempkin, Dubinin-Redushkevich (D-R) and Henderson models were tested for equilibrium description, with Langmuir providing the best fit. Adsorption kinetics were evaluated according to the following models: pseudo first and second order, reversible first order, Elovich, Ritchie and intra-particle diffusion. The pseudo-second order model provided the best description of the experimental data. The process was found to be exothermic and spontaneous, with chemical and physical forces involved. The results obtained in this study show that defective coffee beans press cake can be viewed as a potential candidate for the production of low cost adsorbents for phenylalanine removal, thus contributing for the implementation of sustainable development in both the coffee and biodiesel production chains.

Key-words: adsorption; activated carbon; defective coffee beans; phenylalanine.

1 INTRODUÇÃO

A fenilcetonúria é uma doença causada por um erro inato do metabolismo do aminoácido fenilalanina, de herança autossômica recessiva, cujo distúrbio primário se localiza na conversão de fenilalanina em tirosina por deficiência da enzima hepática fenilalanina-hidroxilase. A fenilalanina em excesso e seus catabólitos têm efeito tóxico nas funções somáticas e do sistema nervoso central (MIRA & MARQUEZ, 2000; FIGUEIRÓ-FILHO et al., 2004).

O tratamento aplicado aos portadores da fenilcetonúria consiste basicamente em uma dieta com restrição de fenilalanina. Portanto, para suprir as necessidades protéicas dos portadores dessa doença, é necessário que se administre aos pacientes uma dieta balanceada de aminoácidos livres com restrição do aminoácido ligado à doença, mas acrescida de carboidratos, gorduras, vitaminas e minerais (MIRA & MARQUEZ, 2000). Atualmente, preconiza-se que o tratamento dietético deve ser mantido durante toda a vida (MONTEIRO & CANDIDO, 2006).

A remoção dos aminoácidos, no processo tradicional, é realizada por adsorção com carvão ativado comercial. Esse processo apresenta grande eficiência por permitir alcançar baixas concentrações do aminoácido em questão (LOPES et al., 2002). Porém, a utilização do carvão ativado na separação por adsorção possui custo elevado, associado principalmente à necessidade de regeneração do adsorvente para posterior utilização (POLLARD et al., 1992). Então, há uma busca da substituição do carvão ativado por adsorventes eficientes e de custo reduzido. Os resíduos agrícolas, materiais lignocelulósicos, se enquadram nos critérios para a produção de adsorventes de baixo custo, uma vez que são ricos em carbono, estão prontamente disponíveis e são passíveis de serem convertidos em carvão ativado (TSAI et al., 2001).

O Brasil é o maior produtor e um dos maiores consumidores mundiais de café (MAPA, 2008), mas a bebida consumida no país é de baixa qualidade devido à presença de grãos defeituosos (FRANCA & OLIVEIRA, 2008). Esses grãos representam aproximadamente 20 % da produção total de café no Brasil, o que corresponde a uma média anual de 0,5 milhões de toneladas, considerando a quantidade produzida entre os anos de 2003 e 2007 (MAPA, 2008). Dada a quantidade considerável de grãos defeituosos que é produzida e os custos associados com o plantio, colheita e processamento (descascamento, secagem, classificação, etc.), os produtores de café vendem esses grãos para a indústria de torração. Tendo em vista esse problema, estudos vêm sendo conduzidos com o propósito de encontrar usos

alternativos para os grãos defeituosos de café, para que eles não sejam destinados à fabricação de um café de baixa qualidade. Uma das alternativas sendo considerada é a produção de biodiesel, com a vantagem de os cafeicultores gerarem seu próprio combustível (OLIVEIRA et al., 2008c). No entanto, esse processo gera um resíduo sólido (massa prensada de grãos defeituosos), para o qual ainda não existe aplicação útil.

Estudos recentes têm demonstrado a viabilidade de se utilizar tortas prensadas de sementes na produção de adsorventes. Exemplos incluem utilização de tortas prensadas de sementes de girassol e nabo forrageiro na adsorção de corantes (KARAGÖZ et al., 2008; LÁZARO et al., 2008), e tortas prensadas de sementes de soja e canola na adsorção de pesticidas (BOUCHER et al., 2007). Além disso, grãos de café têm sido utilizados como precursores para produção de carvão ativado, com aplicação na remoção de compostos orgânicos, íons metálicos e corantes (HIRATA et al., 2002; NAMANE et al., 2005; KAIKAKE et al., 2007; FRANCA et al., 2010). O estudo de LATINI et al. (2008) demonstrou que a borra de café, resíduo sólido da produção de café solúvel, pode ser utilizada na produção de adsorventes para remoção de fenilalanina em soluções aquosas.

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi investigar o potencial da massa prensada de grãos defeituosos de café, resíduo da produção de biodiesel, como matéria-prima para a produção de carvão ativado e testar a remoção do aminoácido fenilalanina em solução.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo avaliar a viabilidade técnica do emprego de grãos de café defeituosos prensados, um subproduto da produção de biodiesel a partir de óleo de café, como material precursor para a produção de adsorvente alternativo de baixo custo para a remoção do aminoácido fenilalanina em solução.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar o efeito da ativação do material precursor com agentes químicos;
- Caracterizar o adsorvente, determinando suas características químicas e texturais (área superficial, ponto de carga zero e grupos funcionais na superfície);
- Determinar as melhores condições de processamento e operação, como granulometria e concentração do carvão ativado, pH e concentração iniciais da solução, tempo de contato e temperatura, para aplicação do material adsorvente na remoção de fenilalanina em solução;
- Propor modelos para descrição do equilíbrio e da cinética de adsorção de fenilalanina utilizando o adsorvente preparado;
- Efetuar a análise termodinâmica do processo, definindo valores de variação da energia livre de Gibbs, da entalpia e da entropia.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 FENILCETONÚRIA

As hiperfenilalaninemias, nome genérico dado a elevados níveis do aminoácido fenilalanina no sangue, são erros inatos do metabolismo, de herança autossômica recessiva, cujo distúrbio primário se localiza na conversão de fenilalanina em tirosina por deficiência da enzima hepática fenilalanina-hidroxilase. Em consequência disso, ocorre aumento da concentração de fenilalanina e de seus subprodutos (fenilpiruvato, fenilacetato, fenilactato e fenilacetilglutamina) no sangue e na urina, com formação reduzida de tirosina (MIRA & MARQUEZ, 2000; FIGUEIRÓ-FILHO et al., 2004).

As hiperfenilalaninemias são classificadas em: fenilcetonúria clássica, com atividade da fenilalanina-hidroxilase inferior a 1 % e fenilalanina plasmática superior a 20 mg/dL ($\geq 1200 \mu\text{mol/L}$); fenilcetonúria leve, com atividade da fenilalanina-hidroxilase de 1 a 3 % e fenilalanina plasmática entre 10 e 20 mg/dL (entre 600 e 1200 $\mu\text{mol/L}$) e hiperfenilalaninemia permanente ou transitória, com atividade da fenilalanina-hidroxilase superior a 3 % e fenilalanina plasmática entre 4 e 10 mg/dL (entre 240 e 600 $\mu\text{mol/L}$) (FIGUEIRÓ-FILHO et al., 2004). Na fenilcetonúria materna, a elevada concentração de fenilalanina circulante na gestante produz uma síndrome clínica característica no feto, resultando em dano cerebral irreversível antes do nascimento, microcefalia e malformações cardíacas (MIRA & MARQUEZ, 2000; FIGUEIRÓ-FILHO et al., 2004).

A fenilalanina em excesso e seus catabólitos têm efeito tóxico nas funções somáticas e do sistema nervoso central, tais como inibição competitiva do transporte de outros aminoácidos necessários para a síntese de proteínas cerebrais, síntese reduzida e degradação aumentada de mielina, bem como formação inadequada de norepinefrina e serotonina. Essas alterações determinam a perda de funções tais como falhas no andar ou falar, hiperatividade, tremor, microcefalia, falhas no crescimento e retardo mental. Outras anormalidades eletroencefalográficas, o odor característico da pele e da urina devido ao acúmulo de fenilacetato, e a tendência à hipopigmentação (da pele e cabelos) e eczema, completam o quadro clínico. Não há anormalidades aparentes ao nascimento, pois o fígado materno protege o feto. Os níveis sanguíneos de fenilalanina do recém-nascido fenilcetonúrico aumentam nas primeiras semanas

com a alimentação protéica, incluindo o leite materno (MIRA & MARQUEZ, 2000; GRAVINA, 2008; FIGUEIRÓ-FILHO et al., 2004; MONTEIRO & CÂNDIDO, 2006).

O diagnóstico e tratamento precoce, que evitam as manifestações clínicas da fenilcetonúria, só são possíveis pela realização da triagem neonatal através da dosagem da fenilalanina no sangue da criança (teste do pezinho) feita nos primeiros dias de vida do recém-nascido (NUPAD, 2008). Diagnosticada a fenilacetônúria, a criança deve ser prontamente submetida a uma dieta com teor controlado de fenilalanina, visando reduzir os níveis plasmáticos para uma concentração próxima à de crianças saudáveis (60-180 $\mu\text{mol/L}$) (MIRA & MARQUEZ, 2000). A exclusão ou substituição de todos os alimentos fornecedores de fenilalanina deve ser mantida pela vida inteira. Estudos mostram que os pacientes que voltam a uma dieta normal, apresentam uma diminuição da função cerebral, tal como da memória e concentração. Para suprir as necessidades de proteínas de alto valor biológico, são administradas misturas de aminoácidos livres ou hidrolisados protéicos com baixo teor de fenilalanina. Tratamentos alternativos têm sido propostos, ainda em fase experimental, como a administração de tetrahydrobiopterina (BH4) ou a terapia de substituição enzimática com fenilalanina amônia liase recombinante (PAL), que converte fenilalanina a metabólitos não-tóxicos (MIRA & MARQUEZ, 2000; GRAVINA, 2008; MONTEIRO & CÂNDIDO, 2006).

Os números, em geral, vão de um caso para cada 10 mil ou 30 mil nascidos vivos. É mais freqüente em caucasianos e menos freqüente em judeus Askenazi. No Brasil, em 2002, a prevalência foi de 1:24780, sendo que em Minas Gerais um caso de fenilcetonúria ocorre para cada 20 mil nascimentos (BIZZOTTO, 2005; MONTEIRO & CÂNDIDO, 2006; CAPOBIANGO, 2006).

3.1.1 Remoção de fenilalanina

A fenilalanina é um aminoácido essencial, ou seja, não é sintetizado pelo organismo humano, devendo ser obtido através da alimentação. É classificada como um aminoácido apolar e possui um anel aromático em sua cadeia lateral (LEHNINGER, 1980). Sua estrutura molecular é representada pela Figura 1.

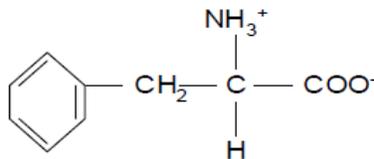


Figura 1: Estrutura molecular da fenilalanina.

FONTE: LEHNINGER, 1980.

Os aminoácidos, em meio aquoso, possuem propriedade anfótera. Isto ocorre porque o grupo carboxila, sendo ácido, pode perder um próton (H^+) por dissociação e o grupo amino, básico, pode capturar um próton (H^+). Se ambos os grupos estão ionizados, o resultado é o chamado “zwitterion”, do alemão, significando “íon de ambas as cargas, positiva e negativa”. O ponto isoeletrônico (pI) representa o pH em que a carga positiva no grupo amino e a carga negativa no grupo carboxílico são completamente neutralizadas (NASCIMENTO, 2006). As formas iônicas da fenilalanina são representadas pela Figura 2.

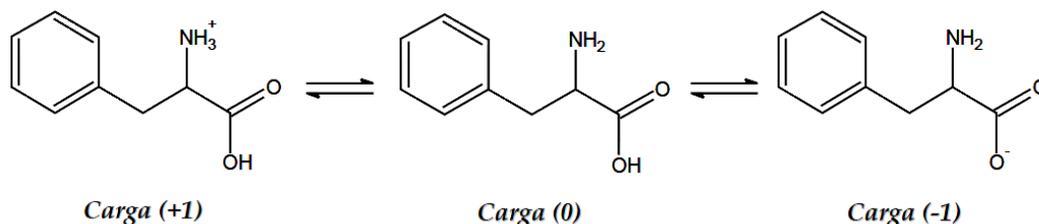


Figura 2: Formas iônicas da fenilalanina.

O estado de ionização de um aminoácido depende do pH do meio e a conversão entre as formas iônicas ocorre em valores de pH representados pelas constantes de dissociação pK_1 e pK_2 . A fenilalanina apresenta valores de pK em 2,11 e 9,13, e ponto isoeletrônico (pI) em 5,48 (LEHNINGER, 1980).

A fenilalanina é um aminoácido comum que usualmente está presente em todas as proteínas de origem animal ou vegetal na proporção de 3 a 6 %. A baixa ingestão de proteínas é preconizada no tratamento dietoterápico dos fenilcetonúricos, por isso, vários métodos têm sido propostos com o intuito de reduzir este aminoácido nos alimentos (OUTINEN et al., 1996; SHIMAMURA et al., 1999).

Os métodos usados para a remoção de fenilalanina baseiam-se na liberação deste aminoácido por hidrólise química ou enzimática, sendo posteriormente removido

por tratamentos diferenciados (SHIMAMURA et al., 1999). Vários métodos são utilizados para a remoção, como adsorção em carvão ativado ou resinas de adsorção, cromatografia de troca iônica, peneira molecular ou filtração em gel, além de desaminação deste aminoácido pela enzima fenilalanina amônia liase. A escolha do método deve considerar a praticidade, a reprodutibilidade e a relação custo/eficiência de cada tratamento. Deve ainda apresentar reconstituição e utilização viáveis, além de resultar em produtos palatáveis e seguros (ADACHI et al., 1991; LOPEZ-BAJONERO et al., 1991; MOSZCZYNSKI & IDZIAK, 1993; OUTINEN et al., 1996).

Vários autores vêm utilizando o carvão ativado para a remoção de fenilalanina na produção de hidrolisados protéicos. KITAGAWA et al. (1987) obtiveram hidrolisados de soro de leite que posteriormente foram tratados com carvão ativado removendo 97 % da fenilalanina. Este mesmo adsorvente foi utilizado por LOPEZ-BAJONERO et al. (1991) em hidrolisados de caseína comercial e de leite em pó desnatado removendo 92 % da fenilalanina. MOSZCZYNSKI & IDZIAK (1993) removeram a fenilalanina de hidrolisados de caseínas empregando-se quatro tipos de carvão ativado (ácido, básico, neutro e grau analítico), três tipos de resinas de troca iônica Amberlite (IRA-458, IRA-401 e IRA-40Q) e o gel de filtração molecular Sephadex G-15. Dentre eles, o carvão ativado de grau analítico mostrou ser o suporte que proporcionou a maior remoção de fenilalanina (89,5 %). SHIMAMURA et al. (1999) propuseram a passagem de hidrolisado protéico de soro de leite em coluna contendo carvão ativado para adsorver aminoácidos aromáticos, especialmente fenilalanina, com uma faixa de remoção entre 85 a 95 %. O carvão ativado também foi utilizado com eficiência para a remoção de fenilalanina de hidrolisados enzimáticos de leite em pó desnatado (93,6 a 99 %) (LOPES et al., 2002; SOARES et al., 2004), de soro de leite em pó (75 a 99 %) (DE MARCO et al., 2004; DELVIVO et al., 2004; 2005; SILVA et al., 2006) e de arroz (85 a 100 %) (BIZZOTTO et al., 2006ab), utilizando diferentes enzimas e condições hidrolíticas.

Alguns trabalhos descreveram a utilização de diversos adsorventes na remoção de fenilalanina em soluções aquosas. TITUS et al. (2003) realizaram estudos de equilíbrio da adsorção de diversos aminoácidos em zeólita NaZSM-5 e obteve capacidade de adsorção de fenilalanina de 41,29 mg/g a 30 °C. LEE et al. (2006) verificaram a adsorção e dessorção de fenilalanina em um adsorvente polimérico não-iônico, em diferentes pHs e temperaturas. A capacidade de adsorção máxima alcançada foi de 41,3 mg/g em pH 7 e temperatura de 10 °C. Resultado similar foi obtido por DÍEZ et al. (1998), avaliando a adsorção de fenilalanina em quatro tipos de

resinas poliméricas. SILVÉRIO et al. (2008) avaliaram a remoção de fenilalanina em solução através de hidróxidos duplos lamelares e comparando com outros adsorventes descritos na literatura, concluíram que os hidróxidos duplos lamelares apresentam vantagens que os tornam melhores materiais adsorventes para remover o aminoácido. LONG et al. (2009) investigaram a adsorção de diversas biomoléculas, incluindo a fenilalanina, em aerogéis esféricos de carbono e obtiveram capacidade de adsorção de 66,07 mg/g. Não foram encontrados na literatura dados referentes à adsorção de fenilalanina por carvões ativados produzidos a partir de resíduos agrícolas.

Apesar do uso do carvão ativado comercial ser uma das formas mais usadas para adsorção de aminoácidos (TITUS et al., 2003), a utilização deste processo gera um aumento considerável no custo do processo, devido à necessidade de regeneração do adsorvente para posterior utilização (POLLARD et al., 1992). Quando se tem interesse nas substâncias adsorvidas, é necessária a recuperação do adsorvente por eluição com um solvente adequado, que deve ser separado das substâncias adsorvidas e recuperado, para posterior utilização (BARBOSA, 1998). Além disso, existe a questão da não especificidade do carvão ativado comercial, que ao ser aplicado na remoção da fenilalanina em matrizes mais complexas, pode remover também outras substâncias de interesse, como outros aminoácidos.

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

3.2 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno de superfície no qual o soluto é removido de uma fase e acumulado na superfície da segunda fase. O material inicialmente adsorvido é o *adsorvato*, e o material onde se faz a remoção é chamado de *adsorvente* (PERUZZO, 2003). O processo contrário à adsorção, em que as moléculas são removidas da superfície do adsorvente, é chamado de *dessorção* (MASEL, 1996).

A adsorção é uma das técnicas mais efetivas no tratamento de águas e efluentes, na purificação e desidratação de gases e como meios de fracionamento de fluidos que são difíceis de separar por outros meios de separação (BORBA, 2006).

O fenômeno de adsorção ocorre porque átomos da superfície têm uma posição incomum em relação aos átomos do interior do sólido. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante na direção normal à superfície, para dentro, a qual deve ser balanceada. A tendência a neutralizar essa força gera uma energia superficial, atraindo e mantendo na superfície do adsorvente as moléculas de gases ou de substâncias de uma solução com que estejam em contato (CIOLA, 1981; BARROS, 2001; VASQUES, 2008). Durante o processo, as moléculas encontradas na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas (CAMARGO et al., 2005), tais como:

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

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

A adsorção é um fenômeno que depende da área superficial e do volume dos poros. A estrutura dos poros limita as dimensões das moléculas que podem ser adsorvidas enquanto a área superficial disponível limita a quantidade de material que pode ser adsorvida (ALVES, 2005).

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

A adsorção pode ocorrer em uma única camada de moléculas (adsorção unimolecular ou monomolecular), ou também pode ocorrer em diversas camadas (adsorção multimolecular) (CIOLA, 1981). O processo de adsorção é, muitas vezes, reversível, de modo que a modificação da temperatura e/ou pressão, pode provocar a fácil remoção do soluto adsorvido no sólido (FOUST et al, 1982).

3.2.1 Classificação

Dependendo das forças de ligação entre as moléculas e átomos que estão sendo adsorvidos e o adsorvente, as interações podem ocorrer de duas maneiras na superfície do sólido: não específica ou específica. Outra forma de classificar a adsorção é como física ou fisissorção e química ou quimissorção.

3.2.1.1 Adsorção não específica ou eletrolítica

Ocorre de forma rápida, reversível e os íons adsorvidos permanecem em equilíbrio dinâmico com a solução. Nesse tipo de adsorção o adsorvente é capaz de adsorver aquelas espécies que apresentam cargas de sinais contrários ao de sua superfície. Esse tipo de adsorção é representado pelo modelo mais simples da Dupla Camada Elétrica que é composto por duas zonas – plano de carga sobre a superfície do adsorvente (fixo) e o plano de carga da camada difusa (móvel, dita camada de Gouy) (PARKS, 1975).

3.2.1.2 Adsorção específica

Esse tipo de adsorção ocorre devido a outras interações que não a atração eletrostática. Os íons adsorvidos por este método poderão aumentar ou reduzir, neutralizar ou reverter a carga efetiva do sólido. Espécies neutras sempre serão adsorvidas especificamente. A adsorção específica ocorre, em geral, de forma mais lenta, sendo mais difícil sua reversão e assim dificultando atingir a situação de equilíbrio. É mais bem representada pelo modelo da Dupla Camada Elétrica composto por três zonas – plano de carga sobre a superfície do adsorvente, plano de carga adsorvida especificamente (plano interno de Helmholtz) e o plano de carga da camada difusa (PARKS, 1975).

3.2.1.3 Adsorção física e adsorção química

O tipo de ligação que se forma a partir da energia superficial pode ser fraca ou forte. Quando o sólido é, por exemplo, iônico e a molécula que se adsorve é polarizável, a ligação formada é forte, e passa a ser conhecida como adsorção química ou quimissorção. Se a ligação é fraca, ao nível de forças de van der Waals (atração

como a de moléculas no estado líquido), a adsorção é conhecida como adsorção física ou fisissorção (FOUST, 1982).

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

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

As contribuições de van der Waals estão sempre presentes enquanto as contribuições eletrostáticas são significativas apenas no caso de adsorventes tais como zeólitas que possuem estrutura iônica (ROMÃO et al., 2003). Essas interações têm um longo alcance, apesar de fracas, sendo que a energia liberada quando uma partícula é assim adsorvida é da mesma magnitude da entalpia de condensação. Nesse caso, essa energia liberada pode ser adsorvida na forma de vibrações do retículo e dissipada por efeito térmico, de forma que essa energia é gradualmente perdida e a partícula finalmente adsorve na superfície através de um processo também conhecido como acomodação. A entalpia de fisissorção pode ser medida pelo aumento da temperatura de uma amostra de capacidade calorífica conhecida, e valores normalmente observados são próximos de 20 kJ mol^{-1} . Essa variação de entalpia não é suficiente para que ocorra quebra de ligações, de modo que uma partícula assim adsorvida preserve sua identidade, embora possa ocorrer distorção na sua estrutura devido à proximidade da superfície do adsorvente.

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

A adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. Nenhuma ligação é quebrada ou feita, e a natureza química do adsorvato é, portanto, inalterada (FERNANDES, 2005). As moléculas são atraídas para todos os pontos da superfície e não se limita apenas a

uma camada, ou seja, podem formar-se camadas moleculares sobrepostas. O equilíbrio é alcançado em menor tempo que na adsorção química e o aumento da temperatura produz uma diminuição notável na quantidade adsorvida (CIOLA, 1981; FOUST et al., 1982). É uma interação reversível, uma vez que a energia requerida para a dessorção é pequena (BORBA, 2006).

Em alguns casos, a adsorção pode ser resultante da ligação química entre o sólido adsorvente e o adsorvato presente na fase fluida. Essa ligação ocorre pela troca ou compartilhamento de elétrons, como ocorre em uma reação química, com elementos como complexos ou íons metálicos, ligados à superfície do material sólido, resultando na formação de pelo menos um novo componente químico. Este processo é denominado quimissorção (ALBUQUERQUE-JUNIOR, 2002; BORBA, 2006). Neste caso, as forças envolvidas são forças químicas específicas para a associação e formação de complexo, para a formação de ligações químicas livres, para as quais a ponte de hidrogênio seja talvez o melhor exemplo (BRANDÃO, 2006).

Na adsorção química o adsorvato é fixado mais fortemente à superfície do adsorvente através de interações fortes (geralmente covalentes ou iônicas), e tendem a ocupar sítios que maximizem seu número de coordenação com o substrato. O adsorvato sofre uma mudança química e é geralmente dissociado em fragmentos independentes, formando radicais e átomos ligados ao adsorvente. As moléculas não são atraídas para todos os pontos da superfície e dirigem-se para os centros ativos. Geralmente envolvem apenas a primeira camada. A entalpia de quimissorção é muito maior que a observada na fisissorção, apresentando valores da ordem de 200 kJ.mol^{-1} . (CIOLA, 1981; RUTHVEN, 1997; BRANDÃO, 2006). Em muitos casos a adsorção é irreversível e é difícil de separar o adsorvato do adsorvente (FOUST et al, 1982).

A adsorção química pode ser ativada ou não-ativada (CIOLA, 1981). É dita ativada quando a taxa de adsorção varia com a temperatura, segundo equação semelhante à de Arrhenius; e não-ativada quando a taxa de ativação é muito pequena e a adsorção ocorre rapidamente (PERUCH, 1997).

As principais diferenças entre a adsorção física e química são mostradas na Tabela 1.

Embora as adsorções física e química sejam caracterizadas por diferentes efeitos térmicos, não existe uma diferença clara entre os dois mecanismos. Uma grande distribuição da nuvem de elétrons perto do adsorvente e o compartilhamento de elétrons é freqüentemente resultado do mesmo efeito de calor (BORBA, 2006).

Tabela 1: Características da adsorção física e química

Adsorção Física	Adsorção Química
Causada por forças de van der Waals	Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
Calor de adsorção = 2 – 6 Kcal/mol	Calor de adsorção = 10 - 200 Kcal/mol
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da de adsorção
Formação de multicamada abaixo da temperatura crítica	Somente há formação de monocamadas
Acontece somente abaixo da temperatura crítica	Acontece também a altas temperaturas
Lenta ou rápida	Instantânea
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície

FONTES: COUTINHO *et al.* (2001).

3.2.2 Fatores que influenciam e controlam a adsorção

O processo de adsorção depende de vários fatores, os quais incluem: natureza do adsorvente, adsorvato e as condições de adsorção (ANIA *et al.*, 2002; SALAME *et al.*, 2003).

As características dos adsorventes incluem:

- Área superficial: quanto maior a área superficial disponível para a adsorção maior será a quantidade adsorvida;
- Distribuição do tamanho dos poros;
- Conteúdo de cinzas;
- Densidade;
- Tipo de grupos funcionais presentes na superfície;
- Natureza do material precursor: a estrutura molecular do adsorvente tem grande influência no grau de adsorção em função do tipo e posição do grupo funcional (BARROS, 2001).

A natureza do adsorvato depende de:

- Polaridade;

- Hidrofobicidade;
- Tamanho da molécula;
- Solubilidade: grupos polares diminuem a adsorção de soluções aquosas pela alta afinidade com água;
- Acidez ou basicidade, determinado pela natureza do grupo funcional presente (SALAME et al., 2003).

As condições de contorno incluem:

- Temperatura: geralmente a adsorção é exotérmica; na maioria dos sistemas um aumento da temperatura implica uma diminuição na quantidade adsorvida. A dessorção pode ser realizada com um aumento de temperatura ou ainda pode-se dizer que temperaturas altas geralmente diminuem ou retardam o processo de adsorção;
- Polaridade do solvente, quando aplicável;
- Velocidade de agitação: promove dispersão de partículas homogêneas, pela diminuição da espessura da camada limite e aumento da taxa de transferência de massa;
- Relação sólido-líquido: quanto mais alta maior a taxa de adsorção;
- Tamanho das partículas: quanto menor o tamanho maior a superfície de contato e melhor a taxa de adsorção;
- Concentração inicial: taxa é proporcional à concentração inicial usada porque modifica o coeficiente de difusão;
- Ionização: geralmente adversa à adsorção por sólidos hidrofóbicos. Materiais altamente ionizados são fracamente adsorvidos, baixos pHs favorecem a adsorção de ácidos orgânicos enquanto que pHs altos favorecem a adsorção de bases orgânicas; O valor ótimo do pH deve ser determinado para cada resíduo;
- E a presença de outras espécies competindo pelos sítios de adsorção.

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

O processo de adsorção é espontâneo e, portanto, tem lugar com uma diminuição da energia livre de adsorção. As interações eletrostáticas aparecem, fundamentalmente, quando o adsorvato é um eletrólito que está dissociado ou protonado em solução aquosa sobre as condições experimentais usadas. Estas

interações podem ser atrativas ou repulsivas, dependendo das cargas de densidade sobre o adsorvente e adsorvato, e das forças iônicas da solução. As interações não-eletrostáticas geralmente são atrativas e incluem as forças de van der Waals e as interações hidrófobas (MORENO-CASTILLA, 2004).

3.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorvato, adsorvente e sistema experimental. Os parâmetros a serem avaliados incluem: pH, temperatura, concentração do adsorvato, tamanho dos poros do adsorvente, tipo de adsorvato e a natureza da etapa limitante de velocidade de adsorção (FERNANDES, 2005).

A seqüência de etapas individuais do mecanismo de adsorção em sólidos porosos é a seguinte:

- Transporte das moléculas do fluido para a superfície externa do sólido;
- Movimento das moléculas do fluido através da interface, e adsorção nos sítios superficiais externos;
- Migração das moléculas do fluido nos poros, e;
- Interação das moléculas do fluido com os sítios disponíveis na superfície interna, ligando os poros e espaços capilares do sólido.

A primeira etapa pode ser afetada pela concentração do fluido e pela agitação. Portanto, um aumento da concentração do fluido pode acelerar a difusão de adsorvato da solução para a superfície do sólido. A segunda etapa é dependente da natureza das moléculas do fluido e a terceira etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos (SOARES, 1998).

É reportado por diversos autores que, em geral, a cinética de adsorção é rápida inicialmente, em virtude de a adsorção ocorrer principalmente na superfície externa, seguida por uma lenta etapa de adsorção na superfície interna do adsorvente. Se o adsorvente tem baixa microporosidade, não acessível às moléculas de soluto, a cinética de adsorção é mais rápida quando comparada com adsorventes com grande volume de microporos (BARROS, 2001).

Vários modelos cinéticos são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção tais como: reação química, controle da difusão e transferência de massa. Contudo, os modelos empregados com maior frequência são os de pseudo primeira-ordem e de pseudo segunda-ordem (ONAL, 2006).

3.3.1 Modelo Irreversível de pseudo primeira-ordem

Uma análise simples da cinética de adsorção é realizada pela equação de LAGERGREN (1898). A equação de Lagergren, uma equação de pseudo primeira-ordem baseada na capacidade dos sólidos é dada pela equação 1:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

em que k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo primeira-ordem (s^{-1}), e q_e e q_t são as quantidade adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente ($mg.g^{-1}$). Após a integração da equação 1 e aplicando condições de contorno: $q_t = 0, t = 0$; quando $q_t = q_t, t = t$ obtém-se a equação 2.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

Os valores de k_1 e q_e podem ser determinados através do gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t . Em muitos casos, a equação de Lagergren não se ajusta bem para toda faixa de tempo de contato, pois é aplicável apenas para estágios iniciais da adsorção (BANAT et al., 2007; NCIBI et al., 2008).

3.3.2 Modelo de pseudo segunda ordem

O modelo de pseudo segunda-ordem (HO & McKAY, 1998) baseia-se também na capacidade de adsorção do adsorvente. Esse modelo prediz o comportamento sobre toda a faixa do estudo, e indica que o processo de adsorção é de natureza química e taxa controlada (BANAT et al., 2007; TAN et al., 2007; NCIBI et al., 2008). Esse modelo pode ser expresso de acordo com a equação 3:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

em que k_2 é a constante da taxa de adsorção da pseudo segunda-ordem ($g.mg^{-1}.min^{-1}$). Integrando a equação 3 e aplicando as condições de contorno: $q_t = 0, t = 0$; quando $q_t = q_t, t = t$ obtém-se a equação 4.

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 t \quad (4)$$

Linearizando a equação 4, tem-se:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

A taxa inicial de adsorção h ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$), pode ser dada por:

$$h = k_2 \cdot q_e^2 \quad (6)$$

Se o modelo cinético de pseudo segunda-ordem for aplicável, a plotagem de (t/q_t) versus t deve apresentar uma relação linear próxima a 1. Os valores de q_e e k_2 podem ser obtidos através do intercepto e da inclinação da curva apresentada no gráfico (t/q_t) versus t . Contrariamente ao modelo de Lagergren, o modelo de pseudo-segunda-ordem prediz o comportamento de adsorção durante todo o tempo do processo (HO, 2006).

3.4 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

A capacidade de um material adsorver um soluto é dada pelo equilíbrio de fase, ou seja, o poder adsorvivo é obtido em função da concentração do soluto na fase líquida e da quantidade da substância adsorvida no sólido. Em alguns sistemas pode-se traçar uma curva de concentração do soluto em função da concentração da fase fluida, uma vez que esses processos ocorrem à temperatura constante, as curvas obtidas são denominadas *isotermas de adsorção*. Estas medem a eficiência da adsorção. A partir de uma isoterma, pode-se, por exemplo, prever a quantidade de carvão necessária para a retirada total ou parcial do adsorvato de um meio (CUSSLER, 1997).

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas. O procedimento experimental consiste em colocar em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido com diferentes massas de adsorvente até atingir o equilíbrio. Depois da filtração pode-se obter a concentração de equilíbrio em solução e a quantidade de material que foi adsorvida. Assim obtêm-se os gráficos que são as

isotermas. Esses podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. As isotermas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura. Algumas formas mais comuns estão apresentadas na Figura 3. A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração no fluido. Isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto (CUSSLER, 1997). Os tipos de isotermas de adsorção são vários e suas expressões teóricas são derivadas de acordo com as diversas suposições sobre o comportamento dos componentes do sistema (KEANE, 1998).

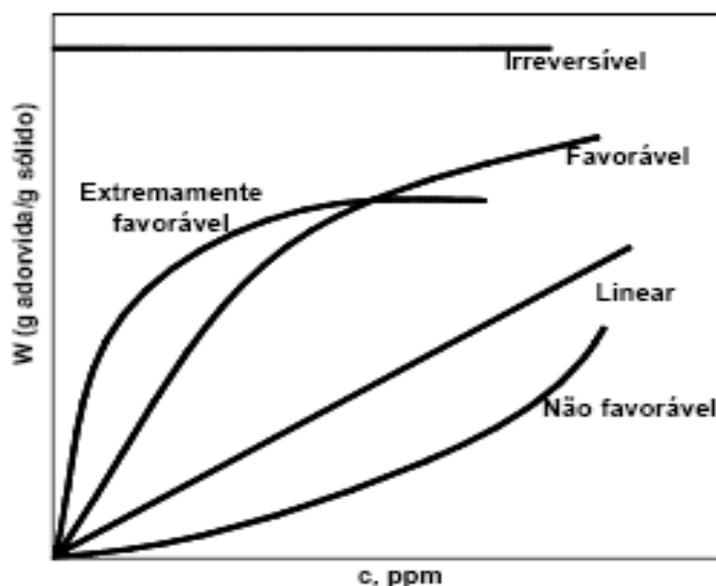


Figura 3: Isotermas de adsorção

FONTE: CUSSLER (1997)

A parte inicial da isoterma quase reta indica que, nessa região, a adsorção é praticamente proporcional às concentrações de equilíbrio. Existem consideráveis sítios na superfície do adsorvente que permanecem ainda livres. A parte da isoterma quase horizontal corresponde aos valores mais elevados de concentração. A superfície do material adsorvente se encontra completamente saturada com o adsorvente (FÁVERE, 1994).

As isotermas de adsorção foram classificadas tradicionalmente pela IUPAC (1994) em seis tipos, de acordo com o tipo de poro envolvido, como mostradas na Figura 4.

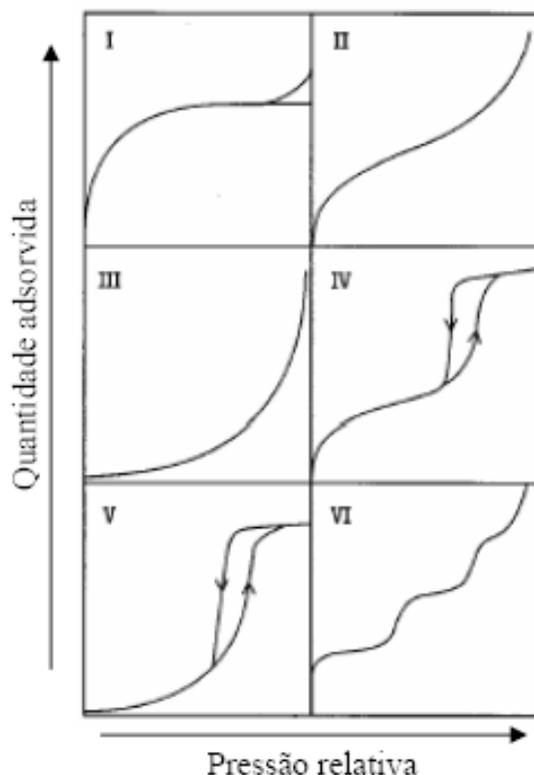


Figura 4: Tipos de isothermas de adsorção

FONTES: GREG & SING (1982); WEBB & ORR (1997).

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

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

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

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

E por fim, a isoterma do tipo VI é indicativa de um sólido não poroso com uma superfície quase completamente uniforme e é bastante rara, onde a adsorção ocorre em etapas (ROCHA, 2006).

As isothermas derivadas teórica ou empiricamente podem freqüentemente ser representadas por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão do gás. Os modelos de Langmuir, Freundlich e de Brunauer-Emmett e Teller (BET) são os mais utilizados no estudo da adsorção de gases e

vapores sobre substâncias porosas. No caso de adsorção de soluções, os dois primeiros modelos são os mais empregados (ALBUQUERQUE-JUNIOR, 2002; CLAUDINO, 2003).

3.4.1 Modelo de Langmuir

A isoterma de Langmuir é um dos modelos mais simples para representação das isotermas de adsorção, e corresponde a um tipo de adsorção altamente idealizada (LANGMUIR, 1918). As considerações básicas do modelo de Langmuir são:

- a superfície de um sólido é constituída por um número finito de sítios de adsorção nos quais as moléculas se adsorvem;
 - cada sítio tem a capacidade de adsorver apenas uma molécula;
 - todos os sítios possuem a mesma energia adsortiva e ;
 - não existem interações ente moléculas adsorvidas em sítios vizinhos
- (BRANDÃO, 2006).

O modelo proposto por Langmuir tem a seguinte forma geral:

$$q_e = \frac{q_0 b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (7)$$

que pode ser expressa na forma linearizada:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b q_0} \cdot \frac{1}{C_{eq}} + \frac{1}{q_0} \quad (8)$$

em que:

q_e é a quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio ($\text{mg}_{\text{adsorvato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$);

C_{eq} é a concentração na fase líquida no equilíbrio (mg/L);

q_0 é um parâmetro de Langmuir que representa a capacidade máxima de cobertura da monocamada ($\text{mg}_{\text{adsorvato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$) e

b é o grau de afinidade (L/g).

As constantes da isoterma de Langmuir têm significado físico. O parâmetro b representa a razão entre a taxa de adsorção e dessorção. Portanto, elevados valores deste parâmetro indicam forte afinidade do adsorvato pelos sítios do material, enquanto que o parâmetro q_0 representa o número total de sítios disponíveis no material adsorvente (BORBA, 2006).

As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos de um fator de separação adimensional ou parâmetro de equilíbrio, R_L , que é utilizado para prever se o sistema de adsorção é favorável ou desfavorável. Este fator de separação pode ser definido pela equação 9.

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (9)$$

A isoterma é favorável quando $0 < R_L < 1$ (BAŞAR, 2006).

Considera-se que o adsorvato comporta-se como um gás perfeito no modelo de Langmuir. As partículas adsorvidas são confinadas em uma camada monomolecular, todas as partes da superfície apresentam a mesma energia de adsorção. Pode-se considerar ainda que não há interação adsorvato-adsorvato e que as moléculas adsorvidas são localizadas, ou seja, possuem pontos de ligação na superfície definida. Embora derivada para explicar situações de adsorção reversíveis, a equação de Langmuir pode refletir adequadamente sistema de adsorção irreversível (BRANDÃO, 2006; BORBA, 2006).

A teoria de Langmuir foi inicialmente usada para adsorção de moléculas de gás sobre superfícies metálicas. Porém esse modelo tem sido aplicado com sucesso a muitos outros processos de adsorção em fase aquosa (BARROS, 2001).

3.4.2 Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica que considera a existência de uma estrutura de multicamadas, e não prevê a saturação da superfície (FREUNDLICH, 1907). É um modelo alternativo ao proposto por Langmuir (TAVARES et al., 2003). O modelo considera o sólido heterogêneo e distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas. É possível interpretar a isoterma teoricamente em termos de adsorção em superfícies energeticamente heterogêneas. Este modelo se aplica bem a dados experimentais de

faixa de concentração limitada. Este modelo de isoterma é aplicado somente abaixo da concentração de saturação (solubilidade ou pressão de vapor de saturação) a partir da qual ocorre a condensação ou cristalização quando o fenômeno de adsorção não é mais significativo (SUZUKI, 1990).

O modelo é dado pela expressão:

$$q_e = kC_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (10)$$

que pode ser expressa na forma linearizada:

$$\ln q_e = \ln(k) + \frac{1}{n} \ln(C_{eq}) \quad (11)$$

em que:

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

C_{eq} é a concentração de equilíbrio (mg/L).

Os parâmetros empíricos de Freundlich são constantes que dependem de diversos fatores experimentais tais como temperatura, área superficial do adsorvente e do sistema particular a ser estudado. Essas constantes se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente. A constante “k” é indicativa da extensão da adsorção e a constante “n” do grau de heterogeneidade da superfície entre a solução e concentração. O expoente “n” também fornece uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável, sendo valores de “n” no intervalo de 1 a 10 representativos de condições de adsorção favoráveis (BARROS, 2001).

A isoterma de Freundlich não prevê a saturação do adsorvente. Assim, o modelo permite a existência de uma cobertura superficial infinita (BORBA, 2006). Geralmente, carvões ativados apresentam isotermas que se ajustam ao modelo de Freundlich para casos em que a pressão do sistema é média, mas a altas pressões e baixas temperaturas não há um bom ajuste (CLAUDINO, 2003).

3.4.3 Modelo de BET

O termo BET é originário do sobrenome dos seus autores Brunauer, Emmet e Teller que, em 1938, propuseram uma teoria para o fenômeno de adsorção assumindo o mesmo mecanismo de adsorção da teoria de Langmuir e introduzindo algumas hipóteses simplificadoras, admitindo a possibilidade de que uma camada é capaz de produzir sítios de adsorção gerando a deposição de uma camada sobre a outra (BRUNAUER et al., 1938; SOARES, 2001). Considera que cada molécula adsorvida na superfície do adsorvente proporciona um segundo sítio para uma segunda camada de moléculas, sucessivamente (PERUZZO, 2003).

O modelo de BET é baseado nas restrições descritas a seguir:

- A adsorção ocorre em várias camadas independentes e imóveis;
- O equilíbrio é alcançado para cada camada;
- Além da primeira camada, a adsorção é aproximadamente igual à condensação, no caso da adsorção em fase gasosa, ou precipitação, no caso da adsorção em fase líquida (PERUCH, 1997).

A isoterma de BET pode ser escrita como:

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

A equação pode ser escrita na forma linear como:

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

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

em que:

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

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

c = uma constante [-];

p_o = pressão de saturação do gás [Pa].

$\frac{p}{p_0}$ = Pressão relativa do adsorvato;

A relação linear, Eq. (13), somente é aplicável para a maioria dos sistemas adsorvente/adsorvato na faixa de valores de pressão relativa entre 0,05 a 0,35 (GREG & SING, 1982). A equação de BET, Eq. (12) proporciona um ajuste satisfatório das isotermas do tipo I, II e III, conforme mostrado na Figura 4 (ROCHA, 2006).

A equação de BET foi desenvolvida com o objetivo de relacionar valores obtidos a partir das isotermas de adsorção com a área específica de um sólido. A área S_{BET} pode então ser obtida pela seguinte equação (GREG & SING, 1982).

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

em que:

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

N = Número de Avogadro;

S_{BET} = área BET

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

3.5 ADSORVENTES

A palavra adsorvente aplica-se usualmente a um sólido que mantém o soluto na sua superfície pela ação de forças físicas (FERNANDES, 2005). Os adsorventes podem ser classificados conforme o tamanho dos poros e de acordo com sua polaridade. O tamanho dos poros determina a acessibilidade das moléculas de adsorvato ao interior do adsorvente, portanto, a distribuição de tamanho dos poros é uma importante propriedade na capacidade de adsorção do adsorvente. Já em relação à polaridade, os adsorventes podem ser classificados em polares ou hidrofílicos e

apolares ou hidrofóbicos. Em geral, os adsorventes hidrofílicos ou polares são empregados para adsorver substâncias mais polares que o fluido no qual estão contidas. Já os apolares ou hidrofóbicos são empregados para a remoção de espécies menos polares (BRANDÃO, 2006).

Os adsorventes podem ainda ser classificados, de acordo com o método de preparação e utilização, em cinco categorias distintas: (i) carvões ativados; (ii) biosorventes (estritamente relacionados com a sua aplicação no que se refere ao "processo de biossorção"), (iii) carvão de osso (material granular obtido pela carbonização de ossos animais); (iv) adsorventes a base de quitina e quitosanas; e (v) resinas de troca iônica (OLIVEIRA & FRANCA, 2008). Os adsorventes mais comuns incluem a sílica gel, carvão ativado, alumina, zeólitas sintéticas e diversas argilas (FERNANDES, 2005).

3.6 CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é o nome comercial de um grupo de carvões que se caracterizam por ter uma estrutura porosa e uma superfície interna elevada. São materiais carbonáceos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafitica, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. Esta porosidade é classificada segundo o tamanho em: macro, meso e microporosidade. Uma vez ativado, o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente (CLAUDINO, 2003; RODRIGUEZ-REINOSO & MOLINA-SABIO, 2004). Em termos simples, carvões ativados podem ser descritos como carvões sólidos produzidos termicamente com alta porosidade, áreas de alta superfície interna (geralmente variando de 500 a 2000 m² g⁻¹) e que se compõem de uma adequada química superficial, o que confere um grau de reatividade. Devido à sua elevada capacidade de adsorção de um amplo espectro de adsorvatos (íons metálicos, corantes, fenóis e derivados fenólicos, entre outros), carvões ativados são bastante versáteis e são os adsorventes mais comuns atualmente, sendo utilizados na indústria química e outros setores em todo o mundo (OLIVEIRA & FRANCA, 2008).

Na maioria dos casos, os carvões ativados são preparados através do tratamento com gases oxidantes de precursores carbonizados, ou por carbonização de materiais carbonáceos misturados com produtos químicos desidratantes, em condições

adequadas para desenvolver porosidade (RODRIGUEZ-REINOSO & MOLINA-SABIO, 2004).

Os carvões são constituídos de lâminas carbônicas de cadeia curta e distorcidas, que são empilhadas de forma irregular e unidas entre si para formar um rede tridimensional. Os espaços ocios entre essas lâminas formam a microporosidade do carvão, como mostrado esquematicamente na figura 5:

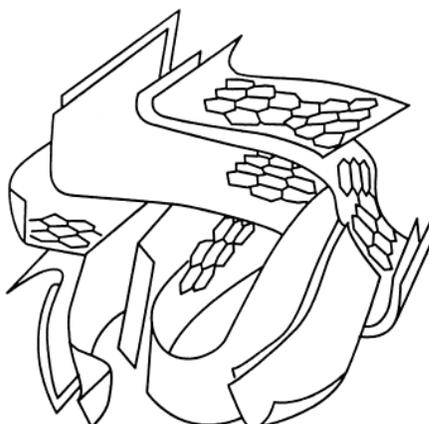


Figura 5: Esquema da microestrutura de um carvão ativado

FONTE: RODRIGUEZ-REINOSO & MOLINA-SABIO (2004).

Tanto as propriedades adsorventes (área superficial, tamanho e volume de poros) como as propriedades químicas do carvão ativado derivam de sua estrutura e composição. As propriedades adsorventes se devem principalmente a alta superfície interna do carvão ativado, onde as moléculas do soluto se movem do fluido até o interior da partícula, e se unem à superfície do carvão principalmente por forças de dispersão, de forma que a concentração do soluto na interface é mais alta do que no fluido. Como a maior parte da superfície do carvão ativado reside em microporos, são estes os principais responsáveis por sua capacidade de adsorção (ALBUQUERQUE-JÚNIOR, 2002; RODRIGUEZ-REINOSO & MOLINA-SABIO, 2004).

Os carvões ativados podem ser fabricados na forma de pó ou na forma granular, a partir de uma variedade de matérias-primas. O carvão ativado granular é considerado como o melhor adsorvente para a eliminação de compostos diversos, tais como compostos clorados, compostos aromáticos e poliaromáticos, pesticidas, herbicidas, detergentes e matéria orgânica natural, que é a causadora da cor, odor e sabor de muitas das águas naturais. O carvão ativado em pó é usado com os mesmos

propósitos que o carvão ativado granular, a diferença está no tamanho (aproximadamente 44 μm do pó frente a 0,6-4 mm do granular), que permite velocidades de adsorção mais rápidas. Os carvões ativados em pó são utilizados geralmente como aditivos em batelada (MORENO-CASTILLA, 2004).

Carvões ativados são utilizados como adsorventes para purificar, desintoxicar, filtrar, descolorir, separar ou concentrar materiais líquidos e gasosos, em áreas diversas como alimentícia, farmacêutica, química, petrolífera, nuclear e automotiva, assim como para tratamento de águas residuais das indústrias e água potável (BANSAL & GOYAL, 2005).

Apesar da multiplicidade de aplicações, os carvões ativados apresentam algumas desvantagens como: alto custo, não-seletividade (para carvões não-adaptados, que é o caso geral), ineficácia de certos tipos de adsorvatos e regeneração não linear e cara dos carvões saturados que, em geral, provoca a 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 de custo reduzido como resíduos agrícolas ricos em compostos lignocelulósicos (SAVOVA et al., 2001; CRINI, 2006; DIAS et al., 2007).

3.6.1 Produção de carvão ativado

As matérias-primas mais utilizadas para produção de carvão ativado são os materiais que possuem alto teor de carbono, como cascas de coco, de arroz, de nozes, carvões minerais, madeiras, turfas, resíduos de petróleo, ossos de animais, caroços de frutas (pêssego, damasco, amêndoa, ameixa, azeitona) e grãos de café, entre outros materiais carbonáceos (CLAUDINO, 2003). Os carvões ativados são obtidos através de duas etapas básicas: a carbonização pela pirólise do material precursor e a ativação propriamente dita. A carbonização ou pirólise é usualmente feita na ausência de ar, em temperaturas compreendidas entre 500 – 800°C, enquanto a ativação é realizada com gases oxidantes em temperaturas de 800 a 900°C (DI BERNARDO, 2005).

O desempenho do carvão ativado é relacionado com suas características químicas e estrutura porosa. Embora as condições de processamento do carvão ativado possam ter alguma influência na estrutura e propriedade do produto final, estas são determinadas principalmente pela natureza do material precursor. Também a produtividade e facilidade de ativação dependem fortemente do material precursor (SOARES, 2001).

3.6.1.1 Carbonização

A carbonização consiste no tratamento térmico (pirólise) do material precursor em atmosfera inerte a temperatura superior a 200 °C, geralmente em torno de 400 °C. É uma etapa de preparação do material, onde se removem componentes voláteis e gases leves (CO, H₂, CO₂ e CH₄), produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a ativação posterior (SOARES, 2001; CLAUDINO, 2003; FERNANDES, 2005).

Durante a carbonização os biopolímeros do material precursor, como a celulose, se decompõem e perdem constituintes como nitrogênio, oxigênio e hidrogênio, os quais escapam como produtos voláteis. Há também a perda de moléculas orgânicas de diferentes tamanhos de cadeia (álcoois, ácidos, cetonas, etc.). Os átomos de carbono, muito reativos se recompõem formando lâminas aromáticas. A disposição dessas lâminas é irregular, deixando interstícios livres entre eles. Pequenas quantidades de heteroátomos, que inicialmente estavam presentes no material precursor (N, O, H, Cl, S), permanecem ligados às macromoléculas aromáticas, situando-se na superfície dos planos de carbono. Poros muito finos e fechados são criados nessa etapa, e o produto carbonizado tem geralmente uma pequena capacidade de adsorção (WIGMANS, 1989; RODRIGUEZ-REINOSO & MOLINA-SABIO, 2004; FERNANDES, 2005; ROCHA, 2006). Os parâmetros importantes que irão determinar a qualidade e o rendimento do produto carbonizado são a taxa de aquecimento, a temperatura final, o fluxo de gás de arraste e a natureza da matéria-prima (CLAUDINO, 2003).

O carvão obtido pela carbonização de material celulósico é essencialmente microporoso, mas essa microporosidade pode tornar-se preenchida ou parcialmente bloqueada pelos produtos de decomposição. Então, para aumentar o volume dos microporos torna-se necessário fazer a ativação (RODRIGUEZ-REINOSO & MOLINA-SABIO, 1998).

3.6.1.2 Ativação

A etapa de ativação pode ser definida como um processo térmico que desordena o material precursor, liberando compostos voláteis ricos em hidrogênio e oxigênio e deixando um sólido rico em carbono, com estrutura porosa muito desenvolvida (RODRIGUEZ-REINOSO & MOLINA-SABIO, 2004). Consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, visando o aumento da área

superficial. É a etapa fundamental, na qual será promovido o aumento da porosidade do carvão. Deseja-se no processo de ativação, o controle das características básicas do material (distribuição de poros, área superficial específica, atividade química da superfície, resistência mecânica, etc.) de acordo com a configuração requerida para uma aplicação específica (SOARES, 2001; CLAUDINO, 2003). Há dois tipos de ativação: ativação química e ativação física.

Ativação química

A ativação química é realizada pela incorporação de um ou mais elementos ou grupos funcionais na estrutura de carbono, pela impregnação de um agente desidratante (ácido fosfórico, hidróxido de potássio, cloreto de zinco, cloreto de cálcio e outros) ou oxidante (peróxido de hidrogênio, ácido nítrico e outros), geralmente sobre o precursor ainda não carbonizado e posterior carbonização na faixa de temperatura de 400 a 800 °C. Em seguida o reagente químico é removido, por exemplo, por extração (reação com ácidos no caso do $ZnCl_2$ e neutralização no caso de H_3PO_4), expondo a estrutura porosa do carvão ativado (SOARES, 2001; OLIVEIRA & FRANCA, 2008).

A ativação química promove reações químicas na matriz de carbono que, por sua vez, promovem alterações físicas no material precursor por favorecer a criação e, algumas vezes, o alargamento dos poros, aumentando a área superficial interna e o volume de poros. Também modifica a química superficial do adsorvente, alterando sua funcionalidade com relação a sua afinidade por adsorvatos específicos. Apesar de cada agente químico ter uma forma particular de desenvolver a porosidade, a proporção entre o agente químico e o material precursor é a variável mais influente do processo (RODRIGUEZ-REINOSO & MOLINA-SABIO, 2004; OLIVEIRA & FRANCA, 2008).

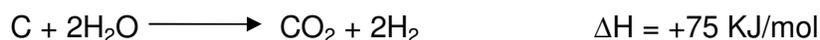
A ativação química apresenta vantagens em relação à ativação física uma vez que tanto a carbonização quanto as etapas de ativação são realizadas simultaneamente e geralmente a temperaturas mais baixas do que na ativação física (IOANNIDOU & ZABANIOTOU, 2007).

Ativação física

Também chamada gaseificação, consiste na reação do carvão com gases oxidantes como CO_2 , vapor d'água, ar ou uma combinação desses, em temperaturas na faixa de 600 a 1000 °C. Durante a ativação, ocorre uma reação entre o gás e os

átomos de carbono mais reativos, ou seja, os mais insaturados, eliminando-os sob a forma de monóxido de carbono. A perda seletiva de carbono produz um alargamento da porosidade, em que o volume dos poros aumenta quanto mais se prolongue a ativação (RODRIGUEZ-REINOSO & MOLINA-SABIO, 2004; OLIVEIRA & FRANCA, 2008).

As principais reações (endotérmicas) que se processam simultaneamente na ativação física são:



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

As reações gás-sólido envolvidas no processo de ativação física são descritas através das seguintes etapas:

- I. difusão do reagente para a superfície externa do sólido;
- II. difusão do reagente pelos poros internos do sólido;
- III. adsorção do reagente pela superfície interna do sólido;
- IV. reação na superfície do sólido;
- V. dessorção dos produtos da superfície interna do sólido;
- VI. difusão dos produtos pelos poros internos do sólido; e
- VII. difusão dos produtos da superfície externa do sólido (CLAUDINO, 2003).

O dióxido de carbono é o gás preferido para a ativação física já que pode ser facilmente manuseado, é limpo e permite um controle razoável do processo, devido às lentas taxas de reações que promove no carvão em temperaturas em torno de 800 °C (IOANNIDOU & ZABANIOTOU, 2007). Em geral, a ativação com CO₂ leva à criação e ampliação de pequenos microporos, enquanto a ativação com vapor d'água promove somente a ampliação dos microporos existentes na estrutura do carvão (RODRIGUEZ-

REINOSO & MOLINA-SABIO, 1998), produzindo então carvões ativados com meso e macroporos. Uma vantagem da ativação com vapor d'água é que possui menor custo que com CO₂ (OLIVEIRA & FRANCA, 2008).

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

3.6.2 Propriedades físico-químicas dos carvões ativados

A capacidade do carvão ativado em adsorver compostos é dependente de diversas propriedades, como: o processo de ativação a que o carvão foi submetido, granulometria, área superficial, densidade, pH, teor de cinzas, dimensão e estrutura interna dos poros e presença de grupos funcionais na superfície dos poros, que afetam a reatividade da superfície (MUSSATTO & ROBERTO, 2004).

3.6.2.1 Porosidade

A porosidade dos carvões ativados é um dos aspectos mais importantes para a avaliação de seu desempenho. As diferenças nas características de adsorção estão relacionadas com a estrutura dos poros do material. Baseado nas propriedades de adsorção, a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) estabelece uma classificação porosa assim resumida:

Quanto à forma: utiliza-se a expressão poro aberto ou poro fechado para designar buracos em materiais sólidos, o primeiro correspondendo a buracos que se comunicam com a superfície externa e o segundo correspondendo a um buraco isolado, conforme é representado esquematicamente na Figura 6. Se um poro aberto é tal que permite o fluxo de um fluido, o poro é dito ser poro de transporte, sendo que, este pode apresentar braços que não contribuem para o fenômeno de transporte.

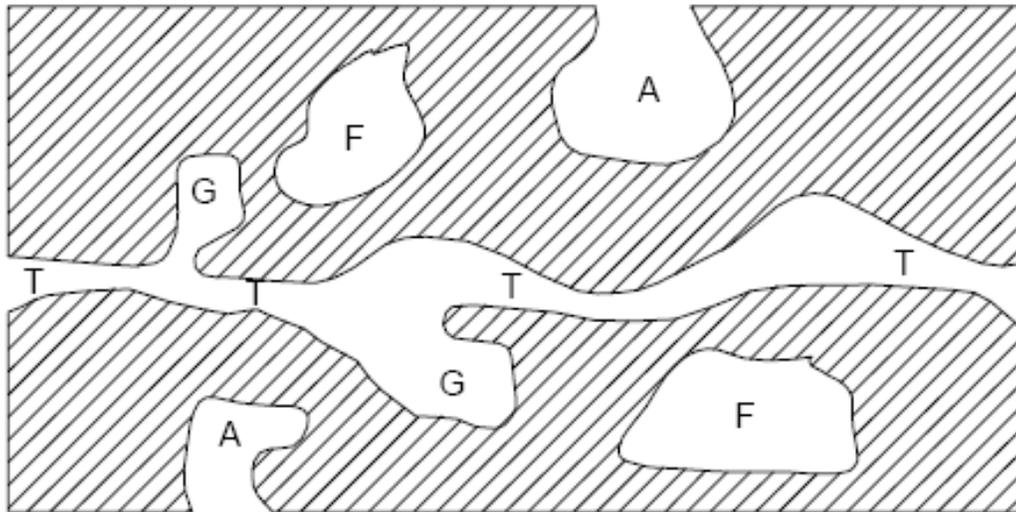


Figura 6: Esquema apresentando os diferentes tipos de poros em um sólido quanto à forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola.

FONTE: GREG & SING (1982).

Quanto à dimensão dos poros: baseado nas propriedades de adsorção, a IUPAC, propõe a seguinte classificação de poros como apresentada na Tabela 2.

Tabela 2: Classificação de poros segundo a IUPAC

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

FONTE: GREG & SING (1982).

Com relação aos tipos de microporos, KANEBO (1992) prevê a existência de três tipos, conforme mostrado na Figura 7.

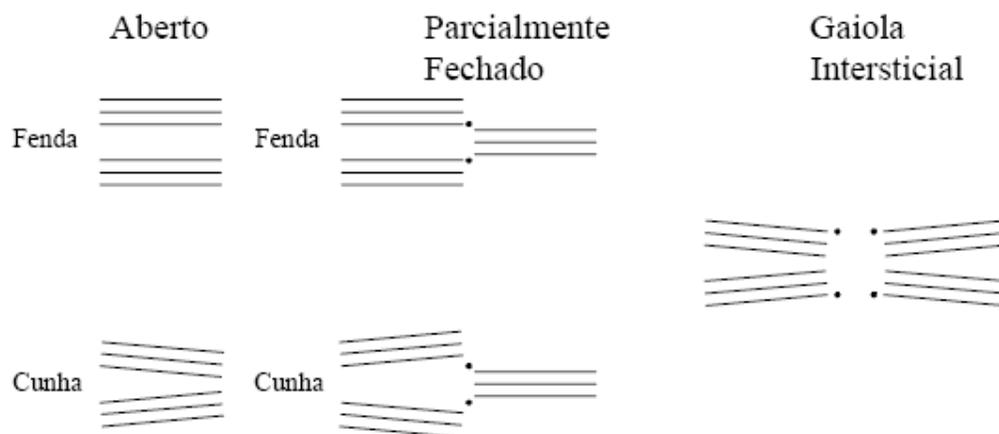


Figura 7: Tipos de microporos segundo o modelo de KANEBO (1992)

FONTE: SOARES (2001).

Carvões ativados são geralmente microporosos, mas devem conter também macro e mesoporos, que são muito importantes na acessibilidade das moléculas de adsorvato para o interior das partículas, especialmente nas aplicações em fase líquida (CAMPOS, 1996).

A determinação da porosidade do carvão ativado requer o uso combinado de várias técnicas. Para os macroporos e a maior parte dos mesoporos se recomenda a porosimetria de mercúrio. Essa técnica se baseia na penetração do mercúrio nos poros mediante pressão. Para determinar o volume e a distribuição de mesoporos e microporos a técnica mais utilizada é a adsorção de gases, normalmente de N_2 ou CO_2 , pelo método de BET. Quando uma estimativa aproximada da porosidade e superfície interna é aceitável, a adsorção de outras moléculas (de tamanhos e propriedades conhecidas) também é utilizada para a caracterização da textura do carvão (por exemplo, o iodo, azul de metileno, rodamina B e outros). A porosidade é a propriedade principal responsável pela textura do carbono e conseqüentemente irá ditar as suas propriedades mecânicas, que são fundamentais para a concepção e seleção do tipo de equipamento a ser empregado em processos de adsorção de larga escala (RODRIGUEZ-REINOSO & MOLINA-SABIO, 2004; OLIVEIRA & FRANCA, 2008).

3.6.2.2 Área superficial

A área superficial interna de adsorventes microporosos é freqüentemente utilizada como medida para descrever o desenvolvimento dos poros (SUZUKI, 1990). Como a adsorção se dá na superfície do sólido, adsorventes desenvolvidos para aplicações práticas devem apresentar grande área superficial específica (CLAUDINO, 2003).

Um dos meios mais comuns na determinação da área específica de um sólido baseia-se na determinação da quantidade de um adsorvato necessária para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente. Os adsorvatos normalmente usados para esse fim são gases. Quando um sólido é exposto a um gás ou vapor, em um sistema fechado à temperatura constante, o sólido passa a adsorver o gás, ocorrendo assim, um aumento da massa do sólido e um decréscimo da pressão do gás. Após um determinado tempo, a massa do sólido e a pressão do gás assumem um valor constante. A quantidade de gás adsorvido pode ser calculada pela diminuição da pressão por meio da aplicação das leis dos gases ou pela massa de gás adsorvida pelo sólido. A quantidade de gás adsorvida é função da interação entre o gás e o sólido, sendo, portanto, dependente da natureza dessas espécies (COUTINHO et al., 2001).

A determinação experimental da área superficial total dos sólidos porosos é realizada pelo método mais importante já elaborado, o método BET. Criado em 1938, por Brunauer, Emmett e Teller, o método é baseado na determinação do volume de nitrogênio adsorvido a diversas pressões na temperatura do nitrogênio líquido, empregando no cálculo uma equação por eles deduzida, que permite, a partir de algumas experiências, determinar o volume de nitrogênio (V_m) necessário para formar uma camada monomolecular sobre o material adsorvido. A equação de BET foi desenvolvida com o objetivo de relacionar valores obtidos a partir das isotermas de adsorção com a área específica de um sólido. Para tal, obtém-se o volume da monocamada (V_m), através do volume de gás adsorvido (V), a uma determinada pressão (LE PAGE et al., 1987; SUZUKI, 1990; COUTINHO et al., 2001).

3.6.2.3 Química superficial

Apesar de a estrutura física ter sido o principal enfoque da caracterização de carvões ativados por décadas, desde a sua introdução em escala industrial, no início dos anos 90 (POLLARD, 1992), atualmente já é reconhecido e aceito que uma

completa caracterização dos carvões adsorventes consiste também na investigação da sua estrutura química (RODRIGUEZ-REINOSO & MOLINA-SABIO, 1998). Com relação a isso, ênfase deve ser dada na determinação dos tipos de grupos funcionais oxigenados presentes, que influenciam as características superficiais e, conseqüentemente, o comportamento da adsorção de um carvão ativado. A presença de grupos oxigenados nas superfícies interna e externa dos carvões ativados pode ser atribuída aos seguintes aspectos:

I. baixas temperaturas de carbonização e ativação, que não são capazes de remover alguns dos grupos mais termorresistentes por volatilização;

II. adsorção química de oxigênio do ar, introduzido à superfície do carvão durante a etapa de ativação; e

III. inserção de grupos oxigenados na superfície por reação química com soluções ou gases oxidantes (OLIVEIRA & FRANCA, 2008).

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

Os átomos de carbono dos extremos de uma lâmina aromática são muito propensos à formação de ligações C-O, C-S, C-Cl, etc. Pela estrutura do carvão ser tão desordenada e os tamanhos dos microcristais serem tão pequenos, a quantidade de heteroátomos que podem ser incorporados ao carvão é elevada, a ponto de modificar suas propriedades adsorventes (RODRIGUEZ-REINOSO, 2004).

Os grupos oxigenados podem conferir caráter ácido ou básico à superfície do carvão e, então, promover diferentes tipos de interações com o adsorvato em soluções aquosas. Quando o carvão ativado é submerso em água desenvolve sobre sua superfície uma carga proveniente da dissociação de grupos funcionais superficiais. Esta carga superficial depende do pH do meio e das características da superfície do carvão. A carga superficial negativa provém da dissociação dos grupos superficiais de caráter ácido, como os grupos carboxílicos e fenólicos. A origem da carga superficial positiva (em carvões sem grupos nitrogenados) é mais incerta, já que pode provir de grupos de oxigênio de caráter básico, como as pironas ou cromenos, ou da existência de regiões ricas em elétrons π nas camadas gráficas, que atuam como bases de Lewis (BARTON et al., 1997; MORENO-CASTILLA, 2004; OLIVEIRA & FRANCA, 2008).

O carvão ativado está associado com uma quantidade apreciável de heteroátomos, como o oxigênio e o hidrogênio, que são quimicamente ligados à sua estrutura, e com componentes inorgânicos (cinzas). A matéria mineral (cinzas) do adsorvente tem, por regra geral, um efeito deletério sobre o processo de adsorção, já que pode preferencialmente adsorver água devido ao seu caráter hidrofílico, reduzindo a adsorção do adsorvato em questão (MORENO-CASTILLA, 2004).

Os grupos funcionais oxigenados mais detectados na superfície de carvões ativados são grupos carboxílicos, fenólicos, lactonas, carbonilas, éteres, pironas e cromenos (OLIVEIRA & FRANCA, 2008). As estruturas dos grupos funcionais podem ser vistas na Figura 8:

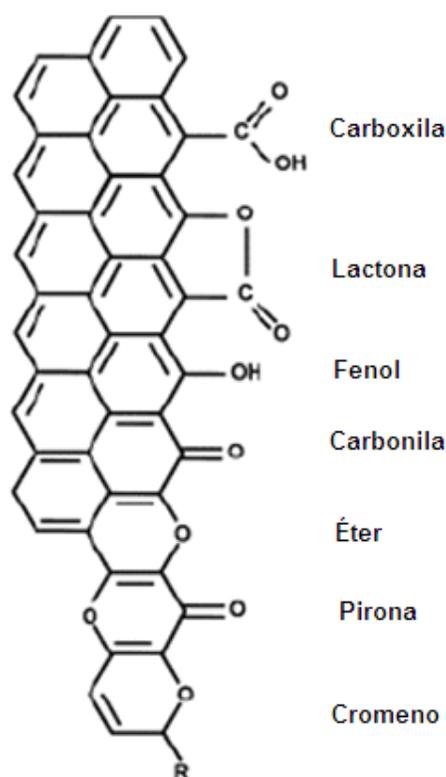


Figura 8: Principais grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões.

FONTE: FERNANDES (2005)

Os grupos funcionais podem ser modificados por tratamentos térmico e químico (JUNG et al., 2001). As características químicas superficiais dos carvões, determinadas pela acidez ou pela basicidade, podem ser alteradas quando no tratamento em fase líquida ou gasosa existirem agentes oxidantes como, por exemplo, o ozônio, óxido nitroso, óxido nítrico, dióxido de carbono, etc., e/ou soluções oxidantes como ácido

nítrico, hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio, permitindo assim, a modificação da natureza e a quantidade de oxigênio na superfície complexa do carbono (RODRIGUEZ-REINOSO & MOLINA-SABIO, 1998; FIGUEIREDO, 1999). Estes tratamentos fixam certa quantia de complexos de oxigênio na superfície do adsorvente (como carboxila, lactonas, fenóis, cetonas, quinonas, álcoois e éteres), que tornam o material mais ácido e hidrofílico, diminuindo o pH até sua estabilização e aumentando a densidade da carga superficial. Ao mesmo tempo, os sítios de superfície básica estão associados à acidez de Lewis, justificado pelo fato de que um aumento no conteúdo de oxigênio no carvão diminui a densidade eletrônica dos planos basais e conseqüentemente reduz a basicidade da superfície do carvão (LOPES-RAMON et al., 1999; MORENO-CASTILLA et al., 2000). A ativação na fase gasosa aumenta consideravelmente a concentração de grupos hidroxílicos e grupos carbonílicos na superfície do carvão, enquanto que a oxidação na fase líquida eleva a quantidade de grupos carboxílicos (FIGUEIREDO et al., 1999). Além do oxigênio, têm-se ainda outros heteroátomos como o nitrogênio, hidrogênio e fósforo. O conteúdo dos heteroátomos depende da origem do carvão e do método de ativação. O nitrogênio se apresenta sob a forma de aminas e grupos nitro e o fósforo como fosfato (FERNANDES, 2005).

Os carvões com propriedades superficiais ácidas possuem a propriedade de troca de cátions enquanto os com propriedades superficiais básicas têm o comportamento de troca de ânions (BOEHM, 1994).

A caracterização química dos grupos oxigenados na superfície de um carvão não pode ser precisamente realizada por uma única técnica analítica. No entanto, pode ser razoavelmente determinada por métodos qualitativos, tais como espectroscopia de infravermelho, espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), espectroscopia de dessorção térmica, Raman; ou quantitativos (mais como estimativas), como técnicas titulométricas e medidas eletrocinéticas (BOEHM, 2002; OLIVEIRA & FRANCA, 2008).

A identificação dos grupos funcionais por técnicas titulométricas foi desenvolvida por Boehm (1994), na qual o carvão reage com uma série de bases e a quantidade de base neutralizada é mensurada. Titulações com bases progressivamente mais fortes fornecem informações sobre a carga superficial total, bem como as funções oxigenadas individuais na superfície dos carvões (TOLES et al., 1999). O método de titulação desenvolvido por Boehm, embora não seja impecável (RODRIGUEZ-REINOSO & MOLINA-SABIO, 1998), tem sido o mais empregado, com sucesso, na literatura recente para determinação dos grupos oxigenados sobre a superfície de adsorventes preparados a partir de resíduos agrícolas (OLIVEIRA & FRANCA, 2008). Outro método

bastante empregado é a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A análise de FTIR permite observações espectrométricas da superfície do adsorvente na faixa de 400–4000 cm^{-1} , e serve como um meio direto para a identificação de grupos funcionais orgânicos contidos na superfície. Uma análise dos carvões, antes e após a adsorção, possibilita a obtenção de informações com relação à participação desses grupos funcionais no processo de adsorção e indica em quais sítios da superfície a adsorção ocorreu (NAMASIVAYAM et al., 2006).

Estudos termogravimétricos revelam que, durante a carbonização de um material lignocelulósico, grupos carboxílicos são os mais termolábeis dentre os grupos oxigenados, decompondo-se em CO_2 a temperaturas na faixa de 100-400 $^{\circ}\text{C}$; enquanto anidridos carboxílicos e lactonas decompõem-se de 430-660 $^{\circ}\text{C}$; os outros tipos de grupos oxigenados (fenólicos, éteres, carbonílicos e quinônicos) são decompostos termicamente como CO ou CO_2 a temperaturas superiores a 600 $^{\circ}\text{C}$, sendo as estruturas pironas as mais estáveis termicamente (decompõem em 900-1200 $^{\circ}\text{C}$) (BOURKE et al., 2007). Assim, para controlar a natureza ácida ou básica do carvão ativado produzido, com exceção das propriedades intrínsecas do material precursor, a temperatura e as taxas de aquecimento devem ser cuidadosamente controladas no processo de carbonização e ativação (OLIVEIRA & FRANCA, 2008).

3.6.2.4 pH

O pH da solução é um dos fatores chave que controla a adsorção de eletrólitos e polieletrólitos orgânicos, já que determina as interações eletrostáticas. Assim, o pH da solução determina a carga superficial do carvão e a dissociação ou protonação do eletrólito. O pH no qual a carga superficial total do carvão é nula, ou seja, as cargas negativas estão exatamente contrabalanceadas pelas cargas positivas, é denominado Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}). A determinação do pH_{PCZ} de um carvão é de extrema relevância para aplicações de adsorção em que o adsorvato alvo possui estado aniônico ou catiônico. Quando o pH da solução é maior que o pH_{PCZ} , sua carga superficial total ou externa estará carregada negativamente e a adsorção de cátions será favorecida, devido à atração eletrostática. Por outro lado, em pHs inferiores ao pH_{PCZ} , a carga na superfície do carvão será predominantemente positiva, favorecendo então a adsorção de ânions. Assim, os carvões ácidos têm um pH_{PCZ} menor que 7, enquanto que os básicos têm um pH_{PCZ} maior que 7 (MORENO-CASTILLA, 2004; OLIVEIRA & FRANCA, 2008).

O ponto de carga zero indica as características catiônicas ou aniônicas da superfície do carvão e define-se como o logaritmo negativo da atividade dos íons para o qual a carga líquida no plano de cisalhamento é nula. É obtido pela medida do Potencial Zeta, que determina o caráter global da superfície para diferentes valores de pH (MENÉNDEZ et al., 1995). Outras formas de determinar o pH_{PCZ} de um carvão são pela medida do seu pH de equilíbrio em soluções com diferentes pHs iniciais e variando a quantidade de adsorvente (OLIVEIRA et. al, 2008a), ou pelo método do pH acumulativo, descrito por LOPEZ-RAMON et al. (1999), em que uma quantidade fixa de adsorvente é colocada em soluções com pHs variando numa ampla faixa e o pH final é medido após o equilíbrio.

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

3.7 ADSORVENTES PRODUZIDOS A PARTIR DE RESÍDUOS AGRÍCOLAS

Os resíduos da produção agrícola e da indústria de alimentos são materiais de grande volume, pouco valorizados, que são altamente susceptíveis à degradação microbiana e que, na maior parte das vezes, são usados como alimentação animal, combustível, ou simplesmente são depositados sobre o solo, levando a sérios problemas ambientais. Esses materiais geralmente contêm altos teores de celulose, hemicelulose, lignina e proteínas e, desta forma, podem constituir fontes naturais renováveis para uma extensa gama de materiais sustentáveis, como os adsorventes de baixo custo (OLIVEIRA & FRANCA, 2008).

Atualmente, existem diversos estudos sendo conduzidos no desenvolvimento de adsorventes de baixo custo a partir de resíduos agrícolas e industriais, com aplicações incluindo a remoção de poluentes específicos, metais pesados, compostos orgânicos e corantes (CRINI, 2006; DIAS et al., 2007; OLIVEIRA & FRANCA, 2008). Dentre os tipos

de adsorventes, o carvão ativado tem sido o mais pesquisado, já que o custo do carvão ativado comercial torna o processo de adsorção muito caro.

Carvão ativado pode ser preparado a partir de uma enorme variedade de matérias-primas, como cascas de coco, de arroz, de nozes, carvões minerais, madeiras, turfas, resíduos de petróleo, caroços de frutas (pêssego, damasco, amêndoa, ameixa, azeitona), bagaço de cana e grãos de café, soja e milho, entre outros (CLAUDINO, 2003). Os precursores devem possuir alto conteúdo de carbono e baixo conteúdo inorgânico. Além disso, devem ser facilmente ativados e pouco degradados pelo tempo (MORENO-CASTILLA & RIVERA-UTRILLA, 2001). A preparação de carvão ativado a partir desses materiais tem sido feita usando tanto a ativação química quanto a física, sendo a ativação química o método mais utilizado (DIAS et al., 2007).

A maioria dos estudos mostra que o carvão ativado de resíduos agrícolas e industriais pode competir com os carvões disponíveis comercialmente, e alguns deles até apresentam melhor comportamento em ensaios de adsorção que os carvões comerciais.

O carvão ativado de bagaço de cana, preparado por método fisco com vapor d'água, produzido por BERNARDO et al. (1997) demonstrou capacidade de adsorção de melanoidinas comparável com a de carvões comerciais. Investigando o uso do bagaço de cana para remoção de derivados do petróleo (gasolina e n-heptano em soluções aquosas em temperatura ambiente) como contaminantes de efluentes, BRANDÃO (2006) observou que o resíduo possuía caráter promissor como adsorvente, sendo capaz de adsorver até 99 % de gasolina e 90 % de n-heptano contido em soluções contendo 5 % destes contaminantes.

Carvões ativados a partir de casca de nozes foram produzidos por JOHNS et al. (1999) e BANSODE et al. (2003) e testados na remoção de compostos orgânicos voláteis e íons metálicos. Os resultados demonstraram uma área superficial igual ou superior à do carvão comercial e um bom potencial na remoção de íons metálicos e compostos orgânicos, principalmente benzeno.

HIRATA et al. (2002) utilizaram borra de café para produção de um adsorvente de baixo custo, para remoção de alguns corantes de caráter básico, (laranja II, azul de metileno e violeta genciana) de águas residuais, verificando a eficiência de dois tipos de carbonização (mufla a 800 °C, sob atmosfera de nitrogênio e forno microondas a temperatura de 400 °C). Após realização dos experimentos os autores concluíram que os adsorventes produzidos a partir de borra de café apresentaram maiores

desempenhos que os carvões ativados e materiais cerâmicos ativados. Em relação ao método de carbonização, observou-se que houve uma economia de energia no método empregado em microondas quando comparado ao forno mufla.

STAVROPOULOS & ZABANIOTOU (2005) produziram carvão ativado a partir de caroço de azeitona, por ativação química com KOH e utilizaram na remoção de corante azul de metileno. A capacidade de adsorção foi comparável com a de carvões comerciais e até maiores, quando o carvão sofreu ativação em graus mais altos.

A partir da noz *Terminalia arjuna* foi desenvolvido um adsorvente com o objetivo de remover fenol de águas residuais (MOHANTY et al., 2005). A matéria-prima seca foi submetida à ativação química com $ZnCl_2$, com posterior carbonização. O carvão obtido apresentou substancial capacidade de adsorção de fenol em soluções aquosas diluídas. O carvão apresentou área superficial e volume do microporo em torno de 1260 m^2/g e 0,522 cm^3/g , respectivamente. A máxima remoção de fenol foi obtida a pH 3,5, aproximadamente 93 % da dose de 10g/L de adsorvente e 100g/L de concentração inicial.

Alguns estudos recentes têm demonstrado que tortas prensadas de sementes e grãos, como azeitonas, soja, palma, girassol, resultantes da produção de óleo, podem ser usadas como adsorventes, tanto *in natura* quanto como carvão ativado (DIAS et al., 2007).

AJMAL et al. (2005) verificaram a capacidade adsorvente da torta de sementes de mostarda para remoção de cobre em solução. A torta de soja *in natura* foi avaliada como adsorvente de cromo em solução por DANESHVAR et al. (2002) e bons resultados foram obtidos em pH < 1. BOUCHER et al. (2007) verificaram a biossorção de três tipos de pesticidas em tortas de sementes de colza, soja e moringa. Os testes de adsorção também foram realizados com as sementes moídas. Os resultados demonstraram fraca adsorção pelas sementes moídas e boa capacidade adsorvente pelas tortas, sendo estas adequadas para tratamento de água contaminada com pesticidas, em concentrações de média a alta. RAO & KHAN (2007) testaram a torta resultante da extração de óleo do fruto de nim, uma árvore indiana, na adsorção de chumbo, cobre e cádmio em solução. O adsorvente foi mais seletivo para chumbo, chegando a 98 % em pH 4 e foi considerado um efetivo biossorvente para remoção e recuperação desses metais em água e efluentes. Em estudos com torta de azeitona, proveniente da indústria de azeite de oliva, AL-ANBER & MATOUQ (2008) concluíram que tal material possui boa efetividade na adsorção de íons cádmio em solução, podendo ser útil em plantas de tratamento de efluentes e BACCAR et al. (2008)

produziram carvão ativado quimicamente com H_3PO_4 , com boa capacidade de adsorção de íons cobre em solução. O desempenho do carvão ativado foi superior a de outros carvões citados na literatura e foi ainda melhor quando modificado com $KMnO_4$. A torta de sementes de girassol foi testada como precursor para produção de carvão ativado quimicamente com H_2SO_4 , em diversos graus de ativação, para adsorção de corante azul de metileno (KARAGÖZ et al., 2008). Os resultados foram favoráveis para todos os carvões testados.

3.8 GRÃOS DEFEITUOSOS DE CAFÉ

A presença de grãos defeituosos no café altera o aspecto, a torração e as características de sabor e aroma da bebida, prejudicando a qualidade final do produto. Os defeitos podem ser de natureza intrínseca, quando aparecem devido à condução inadequada de processos agrícolas e industriais ou modificações de origem fisiológica ou genética (grãos pretos, verdes, ardidos, chochos, quebrados e brocados); ou de natureza extrínseca, correspondendo a elementos estranhos ao café beneficiado (coco, marinho, cascas, paus e pedras) (COELHO, 2000; FRANCA et al., 2005a; SILVA, 2005).

Dentre os tipos de defeitos, os mais importantes são preto, verde e ardido (PVA). Há poucas informações sobre as causas e origens desses defeitos, sendo apenas conhecida a sua influência prejudicial para a qualidade da bebida, avaliada pela prova da xícara (COELHO, 2000; COELHO & PEREIRA, 2002; VASCONCELOS, 2005).

O grão preto é proveniente do grão morto dentro da cereja (CLARKE, 1987) ou de grãos que caem naturalmente no solo por ação da chuva ou por estarem muito maduros (MAZZAFERA, 1999). Seu endosperma apresenta coloração preta, sendo bastante visível e facilmente reconhecido (COELHO, 2000; SILVA, 2005). O grão preto é considerado o pior defeito quanto a aspectos físicos e sensoriais da bebida, sendo utilizado como defeito base pelos classificadores de café no Brasil: um grão preto equivale a um defeito (COELHO, 2005; VASCONCELOS, 2005).

O grão ardido está associado com a fermentação excessiva durante o processamento por via úmida (CLARKE, 1987) e com processo de secagem inadequado ou aproveitamento de cerejas muito maduras (SIVETZ & DESROSIER, 1979). Possui endosperma de coloração marrom, dando a impressão de café deteriorado e sabor azedo. Pela tabela de classificação, dois grãos ardidos equivalem a um defeito (COELHO, 2000).

O grão verde ou imaturo é proveniente de frutos imaturos (FRANCA & OLIVEIRA, 2008), com película prateada aderida e coloração verde em tons diversos, devido à retenção de pigmento pela película prateada (SILVA, 2005). Grãos verdes conferem sabor metálico e adstringente à bebida e possuem reduzido teor de lipídeos. Pela tabela de equivalência, cinco grãos verdes correspondem a um defeito (COELHO, 2000).

Existe ainda o grão preto-verde, que é aquele que cai da árvore enquanto imaturo e sofre fermentação por estar em contato com o solo. Pode ser diferenciado do grão preto pela presença da película prateada brilhante aderida ao grão (MAZZAFERA, 1999). Pela tabela de equivalência, os grãos preto-verdes são considerados grãos ardidos e, portanto, dois grãos equivalem a um defeito (SILVA, 2005).

Estudos de caracterização dos grãos defeituosos, com relação à composição química e atributos físicos, têm sido realizados nas últimas décadas no intuito de diferenciá-los dos grãos sadios. MAZZAFERA (1999) avaliou a composição química de grãos verdes e ardidos em comparação com grãos sadios e verificou que os grãos defeituosos apresentaram teores de sacarose, proteína e óleo inferiores aos grãos sadios. MENDONÇA et al. (2008) também verificou teores de sacarose inferiores para grãos defeituosos (PVA) em comparação com sadios. COELHO & PEREIRA (2002) observaram um aumento significativo do extrato etéreo e proteína total do café de qualidade acrescido de grãos defeituosos e redução no teor de fibra bruta, sendo o defeito preto o que mais contribuiu para esses resultados. Segundo AGRETI et al. (2008) é possível ser feita a diferenciação entre grãos sadios e defeituosos pelo perfil de compostos voláteis, já que alguns compostos foram encontrados somente nos grãos defeituosos.

VASCONCELOS (2005) comparou grãos defeituosos (PVA) e grãos sadios com relação à composição centesimal, atividade de água, acidez, pH, parâmetros de cor e teores de amins bioativas, antes e após a torração. Nesse trabalho, concluiu-se que, dentre os tipos de grãos defeituosos estudados, o grão preto é o que mais se diferencia dos grãos sadios quanto aos parâmetros físico-químicos avaliados.

FRANCA et al. (2005b) avaliaram o volume, massa específica aparente e granular, parâmetros de cor e concentrações de cafeína, trigonelina e ácido 5-cafeoilquínico (5-ACQ) em grãos defeituosos (PVA) em comparação com grãos sadios, antes e após a torração. Os resultados indicaram ser possível diferenciar os grãos crus pretos dos demais grãos defeituosos por meio de atributos físicos já que os valores de volume, massa específica e luminosidade foram inferiores para o defeito em questão. O

nível de cafeína foi maior nos grãos defeituosos em comparação aos sadios. O conteúdo de trigonelina, no café cru, foi menor para os grãos pretos. No entanto a degradação dos compostos químicos foi menor para esses grãos. Os dados obtidos nesse estudo evidenciaram que grãos pretos e ardidos torram menos quando comparados com grãos sadios, para as mesmas condições de processamento, o que também contribui para a depreciação da qualidade da bebida.

3.8.1 Alternativas para utilização de grãos defeituosos de café

Embora os grãos defeituosos sejam separados mecanicamente dos não-defeituosos antes da comercialização no mercado internacional, eles ainda são comercializados no Brasil e em outros países produtores de café. Infelizmente, como esses grãos representam para os produtores um investimento em plantio, colheita e manuseio, eles são vendidos a um preço menor para algumas indústrias de torração que os utilizam em misturas com grãos de boa qualidade (FRANCA & OLIVEIRA, 2009).

A fim de eliminar os grãos defeituosos do mercado e melhorar a qualidade geral da bebida consumida mundialmente, alguns estudos recentes têm sido desenvolvidos em termos de encontrar usos alternativos para esses grãos, como por exemplo, combustível e em estudos de adsorção (OLIVEIRA et al., 2008c; NUNES et al., 2009; FRANCA et al., 2010).

Não existem na literatura estudos na tentativa de usar grãos de baixa qualidade para produção de energia apenas pela sua queima. Isso pode estar atribuído ao fato de a separação de grãos defeituosos pela cor, nas fazendas e cooperativas, ainda ser um processo ineficiente, principalmente para os grãos imaturos. Portanto, lotes de café de baixa qualidade têm sido rejeitados na classificação por cor contendo uma quantidade significativa de cafés não defeituosos (30-70 %), como apontado em estudos de classificação mecânica de misturas de grãos defeituosos (FRANCA et al., 2005b; VASCONCELOS et al., 2007; MENDONÇA et al., 2008).

O único estudo que apresenta relação entre o uso de grãos defeituosos para produção de combustível é o de OLIVEIRA et al. (2008c), que avaliaram a viabilidade de produzir biodiesel usando o óleo extraído dos grãos defeituosos. Foi feita a transesterificação direta dos triglicerídeos de óleos extraídos por solventes, de grãos defeituosos e sadios de café, resultando em alquil ésteres de ácidos graxos (biodiesel). Os resultados foram comparados com o biodiesel produzido a partir de óleo de soja

refinado. O óleo de café demonstrou potencial como matéria-prima para a produção de biodiesel. No entanto, em termos de sustentabilidade, o uso de óleos vegetais não comestíveis para produção de biodiesel gera uma grande quantidade de resíduos sólidos (tortas prensadas), que representam um problema ambiental (FRANCA & OLIVEIRA, 2009).

Para que a produção de biodiesel a partir de óleo de café se torne um processo sustentável, propostas alternativas para o resíduo sólido gerado são necessárias. O estudo recente realizado por NUNES et al. (2009) avaliou o potencial da torta prensada de grãos defeituosos como matéria-prima na preparação de carvões ativados. Testes de adsorção em batelada foram executados na temperatura ambiente, usando o corante azul de metileno como adsorvato. Os testes preliminares demonstraram que o tratamento térmico é necessário para melhorar a capacidade de adsorção e concluiu-se que esse tipo de resíduo não é útil como biosorvente. A capacidade máxima de adsorção obtida pelo carvão ativado produzido ($\sim 15 \text{ mg g}^{-1}$), foi comparada a valores encontrados na literatura para outros carvões ativados de resíduos sólidos. O carvão produzido por NUNES et al. (2009) apresentou maior capacidade de adsorção que outros carvões ativados, produzidos a partir de cascas de nozes, de amêndoas, sementes de damasco e caroço de tâmaras. Os resultados indicaram que a torta prensada de grãos defeituosos apresenta grande potencial como um adsorvente alternativo barato e facilmente disponível para remoção de corantes catiônicos, em tratamento de efluentes.

Em estudo subsequente, FRANCA et al. (2010) avaliaram a viabilidade de empregar a ativação por microondas ao invés da carbonização tradicional em forno mufla para produzir o carvão ativado a partir de grãos defeituosos. A carbonização da torta prensada de grãos defeituosos foi realizada em um forno microondas doméstico, a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 6 minutos. Não foram observadas diferenças significativas na cinética de adsorção. No entanto, o carvão ativado obtido por microondas apresentou capacidade de adsorção muito maior (3,5 vezes superior) que o obtido por carbonização em forno mufla. Esses resultados indicam que a ativação por microondas oferece não só uma redução significativa no tempo de processamento e consumo de energia, como também um aumento na capacidade de adsorção. Portanto, o resíduo sólido da produção de biodiesel a partir de grãos defeituosos de café apresenta um excelente potencial como matéria-prima para preparação de adsorventes (FRANCA & OLIVEIRA, 2009).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATÉRIA-PRIMA

Grãos de café defeituosos foram adquiridos da Fazenda Samambaia, localizada em Santo Antônio do Amparo – MG. Esses grãos foram submetidos a prensagem (Ecirtec MP 40, Brasil) a frio, para extração do óleo destinado à produção de biodiesel. O resíduo sólido gerado, grão de café prensado, foi utilizado como matéria-prima deste estudo.

4.2 PREPARO DO ADSORVENTE

O resíduo foi inicialmente lavado com água quente, com o intuito de remover as impurezas e substâncias solúveis. Tal lavagem foi realizada até que a água de lavagem se tornasse límpida, resultando num total de 8 lavagens. Numa segunda etapa o resíduo foi lavado com água destilada e então foi seco em estufa a 105 °C por 4 h (NAMANE et al., 2005; PATNUKAO & PAVASANT, 2008).

O material lavado e seco foi submetido à ativação por H_3PO_4 com posterior carbonização. Uma solução de ácido fosfórico 85 % foi adicionada ao material precursor na concentração de 1:1 (p/v) e agitada manualmente por aproximadamente 3 minutos sob temperatura ambiente (PATNUKAO & PAVASANT, 2008). Após, a mistura foi lavada com água destilada para remover o excesso de ácido e levada à carbonização em cadinhos de porcelana. A carbonização foi efetuada em forno mufla a 350 °C por 1 h, sob atmosfera ambiente. Após atingir a temperatura ambiente, o carvão ativado obtido foi lavado com solução de bicarbonato de sódio 1 % para remover o ácido residual até que o pH do filtrado atingisse 6 (SRIHARI & DAS, 2008), seguido por lavagem com água destilada para remover resíduos de matéria orgânica e mineral (NAMANE et al., 2005). O carvão foi seco em estufa a 105 °C por 4 h e depois moído e peneirado no tamanho de partículas entre 20 e 35 mesh (0,50 a 0,84 mm).

Os procedimentos de lavagem do resíduo, ativação química e carbonização foram estabelecidos baseados em testes preliminares (detalhamento na seção 5.1) e em dados literários sobre produção de carvão ativado por ativação química de resíduos agrícolas (NAMANE et al., 2005; PATNUKAO & PAVASANT, 2008; SRIHARI & DAS, 2008).

4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DO ADSORVENTE

4.3.1 Determinação da superfície específica

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

As características dos poros das amostras foram analisadas usando um equipamento de adsorção física automático (Autosorb – Quantachrome NOVA), pela adsorção de nitrogênio à temperatura de 77 K. As amostras puras foram desgaseificadas por 1 h a 100 °C, antes de cada ensaio. Os dados de volume adsorvido e desorvido em várias pressões relativas foram utilizados para gerar informações sobre a área superficial por BET, volume de poros, distribuição e tamanho médio de poros, e área superficial de micro e mesoporos. Medidas da área superficial específica foram baseadas nas teorias de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (BRUNAUER et al., 1938; SHIELDS, 1983), análises do tamanho de poros e volume total de poros foram obtidas pelo método de Barret, Joyner e Halenda (BJH) (BARRET et al., 1951; KRUK, 1997) e a determinação do volume e área de microporos foi baseada no método-t (SHIELD, 1983).

4.3.2 Determinação do ponto de carga zero

O pH_{PCZ} foi estimado por titulação em massa, de acordo com o procedimento descrito por OLIVEIRA et al. (2008a), baseado no procedimento proposto por VALDES et al. (2002). Através desse método, o pH_{PCZ} é identificado como o ponto de convergência do pH de equilíbrio em que uma quantidade fixa de material adsorvente é submersa em soluções de diferente acidez, sob constante agitação por 24 horas.

Foram preparadas três soluções com diferentes valores de pH (pH = 3, 6 e 11) pela adição cuidadosa de HCl 0,1 mol.L⁻¹ e NaOH 0,1 mol.L⁻¹. Para cada pH inicial, foram adicionadas diferentes quantidades de adsorventes (0,05 %, 0,1 %, 0,5 %, 1 %, 3 %, 7 % e 10 % em massa) em sete erlenmeyers contendo 20 mL de solução. Os erlenmeyers foram constantemente agitados em mesa agitadora a 100 rpm, em temperatura ambiente, durante 24 h, para alcançar um valor de pH de equilíbrio. O pH final de cada solução foi então medido usando um medidor de pH digital (Quimis Q-

400M1, Brasil) e o pH_{PCZ} foi determinado pela convergência do valor do pH das curvas das massas do adsorvente versus o pH.

4.3.4 Determinação dos grupos funcionais

A caracterização química da superfície dos adsorventes, em termos da identificação dos grupos funcionais, foi feita por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e pelo método de Boehm.

4.3.4.1 Método de Boehm

O método de titulação de Boehm foi realizado de acordo com os procedimentos descritos por OLIVEIRA et al. (2008a), adotando adaptações sugeridas por GUILARDUCI et al. (2006). Esta análise foi realizada para identificar os grupos funcionais presentes no carvão antes do processo de adsorção apenas.

Segundo BOEHM (1994), o número de grupos ácidos é determinado usando a consideração de que NaOH neutraliza grupos carboxila, lactonas e fenólicos; Na_2CO_3 neutraliza grupos carboxílicos e lactonas e NaHCO_3 neutraliza somente os grupos carboxílicos. O número de sítios básicos é determinado pela quantidade de HCl que reage com a amostra (VALDÉS et al., 2002).

Devido à lixiviação de ácidos, proveniente da ativação química do carvão, inicialmente não foi possível detectar os grupos básicos na superfície. Portanto, foram realizadas diversas lavagens do carvão para evitar a interferência. O carvão foi colocado em água destilada, sob agitação em temperatura de 40 °C por aproximadamente 15 minutos. Após filtração foi feita a medida do pH do filtrado. Tal procedimento foi realizado até que o pH chegasse a 6. O carvão foi então seco a 105 °C por 4 h.

Um grama de carvão foi adicionado em um erlenmeyer de 250 mL, a 50 mL de soluções padrão de HCl 0,1 mol.L⁻¹, NaOH 0,1 mol.L⁻¹, NaHCO_3 0,1 mol.L⁻¹ e Na_2CO_3 0,05 mol.L⁻¹. O erlenmeyer foi lacrado e saturado com atmosfera de N_2 . Os procedimentos foram feitos em triplicata e foi preparado um branco, tomando-se 25 mL de cada solução padrão sem adição de carvão ativado. Os erlenmeyers foram mantidos sob agitação em mesa agitadora a 25 °C, sob rotação de 100 rpm por 24 h.

Para a determinação dos grupos básicos, após a filtração da mistura, foram coletados 25 mL do filtrado, que foram titulados com solução de NaOH 0,1 mol.L⁻¹

saturada com atmosfera de N₂. A quantidade de grupos básicos (Q_B), em mol.g⁻¹, foi determinada pela equação 16.

$$Q_B(\text{mol/g}) = \frac{((V_b - V_{am}) * f_c * M) * V_e}{V_{al} * m} \quad (16)$$

Em que V_{am} é o volume gasto para titular a amostra (mL); V_b o volume gasto para titular o branco (mL); f_c é o fator de correção da solução padrão de NaOH; M é a concentração da solução de NaOH (mol.L⁻¹); V_e é o volume de solução utilizado inicialmente (L); V_{al} é o volume da alíquota retirado do filtrado (mL); e m é a massa da amostra (g).

Para a determinação dos grupos ácidos, foram coletados 25 mL do filtrado e adicionados 40 mL de solução de HCl 0,1 mol.L⁻¹. A solução foi levada a aquecimento para eliminação do ácido carbônico formado e em seguida resfriada à temperatura ambiente para que fosse titulada com solução de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ saturada com N₂. A quantidade de grupos carboxílicos (Q_C), lactônicos (Q_L) e fenólicos (Q_F) é dada pelas equações 17, 18 e 19.

$$Q_C(\text{mol/g}) = \frac{((V_{am} - V_b) * f_c * M) * V_e}{V_{al} * m} \quad (17)$$

$$Q_L(\text{mol/g}) = \frac{((V_{am} - V_b) * f_c * M) * V_e}{V_{al} * m} - Q_C \quad (18)$$

$$Q_F(\text{mol/g}) = \frac{((V_{am} - V_b) * f_c * M) * V_e}{V_{al} * m} - Q_L \quad (19)$$

Em que V_{am} é o volume gasto para titular a amostra (mL); V_b o volume gasto para titular o branco (mL); f_c é o fator de correção da solução padrão de NaOH; M é a concentração da solução de NaOH (mol.L⁻¹); V_e é o volume de solução utilizado inicialmente (L); V_{al} é o volume da alíquota retirado do filtrado (mL); e m é a massa da amostra (g) (VALDÉS et al., 2002).

4.4.4.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Amostras do carvão ativado com H_3PO_4 carbonizado a $350\text{ }^\circ\text{C}$ foram analisadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (do inglês Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FTIR). Uma pequena quantidade do material sólido pulverizado foi misturado a KBr e novamente macerado em gral com pistilo de ágata. A mistura homogeneizada foi acondicionada em um conjunto em aço inox e prensada por 5 minutos com força de $80\text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para obtenção de uma pastilha fina e homogênea, que é utilizada no equipamento para leitura da absorção da energia luminosa na região do infravermelho.

Os espectros de FTIR, abrangendo a região de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, foram obtidos em um espectrofotômetro FTIR Shimadzu modelo IRAffinity-1. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente em pastilhas sólidas do material com KBr, e foram adquiridos com resolução de 4 cm^{-1} e $20\text{ scans}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Foram preparadas soluções aquosas com o aminoácido fenilalanina, a partir de padrões adquiridos de Sigma-Aldrich. Os experimentos de adsorção foram realizados em frascos erlenmeyers de 250 mL, submetidos à agitação em mesa agitadora (Nova Ética, São Paulo, Brasil) a 100 rpm, por intervalos de tempo predeterminados. Testes preliminares para a avaliação da eficiência dos carvões ativados foram realizados fixando a concentração inicial da solução ($500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), pH inicial da solução (pH=6) e concentração do adsorvente ($10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).

Em seguida, testes para avaliação dos efeitos provocados pelas variações dos parâmetros do processo, como: granulometria do adsorvente, pH da solução, concentração do adsorvente, tempo de contato do adsorvente com a solução e temperaturas de 25, 35 e $45\text{ }^\circ\text{C}$ foram conduzidos.

As concentrações de fenilalanina em solução foram determinadas, antes e após o ensaio de adsorção. Tais determinações foram feitas por espectrofotometria em UV-VIS (Hitachi U-2010), em comprimento de onda característico de 257 nm, à temperatura ambiente (MOHANTY et al., 2005; FRANCA et al., 2009), no laboratório de Espectroscopia UV-VIS do Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da UFMG.

4.5.1 Efeito da granulometria do carvão ativado

O carvão ativado foi macerado e separado em três faixas granulométricas, utilizando um conjunto de peneiras (Bertel, Brasil): partículas com diâmetros maiores que 0,841 mm, entre 0,841 mm e 0,500 mm e menores que 0,500 mm. O efeito provocado por esta variação da granulometria do carvão ativado na adsorção da fenilalanina foi avaliado por meio de ensaios, utilizando concentração inicial da solução de 500 mg.L⁻¹, pH igual a 6, temperatura ambiente, agitação constante de 100 rpm, e dosagem de 1,5 g de adsorvente para 150 mL de solução, durante 6 horas de ensaio. Os testes foram realizados em triplicata e o branco foi preparado adicionando o carvão ativado em água destilada, para verificar a lixiviação de compostos com absorvância no mesmo comprimento de onda da fenilalanina.

4.5.2 Efeito do pH inicial da solução

O efeito da variação do pH inicial da solução de fenilalanina na eficiência da sua adsorção foi determinado, avaliando os valores de pH de 2, 4, 6, 8 e 10. Os ensaios utilizaram uma solução à concentração inicial de 500 mg.L⁻¹, dosagem de 1,5 g de adsorvente por 150 mL de solução, temperatura ambiente, agitação constante de 100 rpm e 6 horas de ensaio. Os testes foram realizados em duplicata e o branco foi preparado adicionando o carvão ativado em água destilada com correção para os pHs estudados, com o objetivo de verificar a lixiviação de compostos com absorvância no mesmo comprimento de onda da fenilalanina.

4.5.3 Efeito da concentração do carvão ativado

O efeito da concentração do carvão ativado na adsorção de fenilalanina foi analisado utilizando as massas de 0,25 g; 0,5 g; 1,0 g; 1,0 g e 2,0 g dos adsorventes. Os ensaios de adsorção foram realizados em erlenmeyers de 250 mL contendo as variadas massas de adsorvente em 50 mL de solução de fenilalanina, à concentração inicial de 500 mg.L⁻¹, pH 6, temperatura ambiente, agitação constante de 100 rpm e 6 horas de ensaio. Os ensaios para a avaliação do efeito da dosagem do adsorvente foram realizados em duplicata, com um branco correspondente.

4.5.4 Efeito do tempo de contato e concentração inicial da solução

Após a determinação dos melhores parâmetros, em termos da granulometria do carvão, pH e concentração do carvão, para a adsorção de fenilalanina, ensaios de adsorção foram realizados para avaliar os efeitos provocados pelo tempo de contato entre o carvão ativado e a solução de fenilalanina. As alíquotas foram coletadas nos períodos de 5, 15, 30, 60, 120, 240, 300 e 360 minutos após o início do ensaio. A concentração de fenilalanina na solução, antes e após a adsorção, foi determinada por espectrofotometria UV-VIS, como citado anteriormente.

O percentual adsorvido e a capacidade de adsorção em função do tempo foram avaliados, de acordo com as equações 20 e 21 expostas abaixo:

$$\% \text{ adsorvido} = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad (20)$$

$$q_t = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m} \quad (21)$$

Em que, C_i e C_e correspondem às concentrações iniciais e de equilíbrio da fenilalanina na solução (mg.L^{-1}), respectivamente; q_t é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t ; V é o volume da solução (L) e m é a massa de adsorvente utilizada (g).

Os ensaios, em duplicata, foram efetuados para as seguintes concentrações iniciais de fenilalanina: 200, 300, 500, 750, 1000 e 1500 mg.L^{-1} . O intervalo das concentrações estudadas foi determinado partindo da maior concentração de fenilalanina encontrada no leite fluido, matéria-prima principal dos hidrolisados protéicos (USDA, 2006).

4.5.5 Efeito da temperatura

Para avaliar o efeito da temperatura no processo de adsorção, foram realizados ensaios conforme explicitado no tópico anterior em três temperaturas diferentes: 25 °C, 35 °C e 45 °C. Os ensaios foram conduzidos em banho-maria agitador (Nova Ética, São Paulo, Brasil), a 100 rpm.

4.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O mecanismo controlador do processo de adsorção da fenilalanina foi investigado pelo ajuste de diversos modelos cinéticos: de adsorção irreversível de pseudo primeira ordem (LAGERGREN, 1898; NCIBI et al., 2008), de adsorção reversível de primeira ordem (KUMAR et al., 2005; NCIBI, 2008), de pseudo-segunda ordem (HO & MCKAY, 1998), de segunda ordem de Ritchie (RITCHIE, 1977; HO, 2006), de Elovich (ELOVICH & ZHABROVA, 1939; NCIBI, 2008) e o modelo de difusão intraparticular (WEBER & MORRIS, 1963). As equações dos modelos e suas formas linearizadas estão dispostas na Tabela 3.

Tabela 3: Equações dos modelos cinéticos avaliados na modelagem dos dados experimentais de adsorção

<i>Modelos cinéticos</i>	<i>Equação</i>	<i>Equação linearizada</i>	<i>Referência</i>
Irreversível de pseudo primeira ordem	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$	Lagergren, 1898; Ncibi et al., 2008
Reversível de primeira ordem	$\frac{dC}{dt} = k_1 C - k_2 X$	$-\ln\left(\frac{C_t - C_e}{C_0 - C_e}\right) = kt$	Kumar et al., 2005
Pseudo 2ª ordem	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right)$	Ho & McKay, 1998; Kumar, 2006
2ª ordem de Ritchie	$\frac{d\theta}{dt} = \alpha(1 - \theta)^n,$ $\theta = \frac{q}{q_e}$	$\frac{q_e}{q_e - q_t} = \alpha.t + 1$	Ritchie, 1977; Kumar, 2006
Elovich	$\frac{dq_t}{dt} = \alpha.e^{(-\beta q_t)}$	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$	Elovich & Zhabrova, 1939; Arslanoglu, 2005
Difusão Intrapartícula	$q_t = k_i \sqrt{t} + C$	$q_t = k_i \sqrt{t} + C$	Weber & Morris, 1963; Arslanoglu, 2005

A avaliação do modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi realizada com base no coeficiente de correlação de regressão linear (R^2), pela diferença entre os valores calculados e mensurados do q_e e na avaliação do erro relativo entre os valores de q_t calculado e q_t experimental, baseado na seguinte norma (NRMS – Normalized root mean square):

$$\text{NRMS} = 100 \times \sqrt{\sum \left(\frac{q_{t,\text{exp}} - q_{t,\text{calc}}}{q_{t,\text{exp}}} \right)^2} \times \frac{1}{N} \quad (22)$$

4.7 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Por meio dos resultados obtidos, o estudo das isotermas de adsorção foi realizado para examinar os dados de equilíbrio do processo. Foram aplicados vários modelos, desde os mais comumente empregados como o de Langmuir e Freundlich, como também modelos mais específicos como de Dubinin-Radushkevich (D-R) (DUBININ & RADUSHKEVICH, 1947), Tempkin (TEMPKIN & PYZHEV, 1940; ARSLANOGLU et al., 2005) e Henderson (HENDERSON, 1952; GÜRSES et al., 2004). As equações envolvidas em cada um dos modelos estão dispostas na Tabela 4.

A seleção do modelo de isoterma com melhor ajuste aos dados experimentais foi realizada com base no teste de determinação dos coeficientes de correlação linear (R^2) e na avaliação do erro relativo entre os valores de q_e calculado e q_e experimental, baseado na seguinte norma (NRMS – Normalized root mean square):

$$\text{NRMS} = 100 \times \sqrt{\sum \left(\frac{q_{e,\text{exp}} - q_{e,\text{calc}}}{q_{e,\text{exp}}} \right)^2} \times \frac{1}{N} \quad (23)$$

Tabela 4: Equações dos modelos de equilíbrio avaliados na modelagem dos dados experimentais de adsorção

<i>Modelos</i>	<i>Equação</i>	<i>Equação linearizada</i>	<i>Referência</i>
Langmuir	$q_e = \frac{q_0 b C_e}{(1 + b C_e)}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{(q_0 b)} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_0}$	Langmuir, 1918; Ho & McKay, 1998
Freundlich	$q_e = k C_e^{\frac{1}{n}}$	$\ln(q_e) = \ln(k) + \frac{1}{n} \ln(C_e)$	Freundlich, 1907; Ho & McKay, 1998
Dubinin-Radushkevich	$q_e = q_m e^{(-k' \varepsilon^2)}$	$\varepsilon^2 = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$	Dubinin & Radushkevich, 1947; Do, 1998
Tempkin	$q_e = \left(\frac{RT}{b} \right) \ln(A C_e)$	$q_e = \left(\frac{RT}{b} \right) \ln(A) + \left(\frac{RT}{b} \right) \ln(C_e)$	Tempkin & Pyzhev, 1940; Arslanoglu, 2005
Henderson	$q_e = \left[\frac{-\ln(1 - C_e)}{k} \right]^{\frac{1}{n}}$	$\ln[-\ln(1 - C_e)] = \ln(k) + n \cdot \ln(q_e)$	Henderson, 1952; Gürses, 2004

4.7.1 Caracterização termodinâmica do processo

Os aspectos energéticos da adsorção podem ser analisados através da determinação dos parâmetros termodinâmicos, avaliados com base nos resultados de equilíbrio a diferentes temperaturas.

Os parâmetros termodinâmicos determinados foram a variação da energia livre de Gibbs (ΔG°), a entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) do sistema de adsorção caracterizado.

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_C^\circ \quad (24)$$

Para determinar ΔG° , utilizou-se a equação 24, em que R é a constante dos gases ideais e T é a temperatura em Kelvin (AKSU et al. 2008). A constante de equilíbrio termodinâmico K_C° foi obtida a partir do intercepto da curva de $(C_0 - C_e)/C_e$ versus C_e . Para obter os valores de ΔH° e ΔS° , foi utilizada a equação de Van't Hoff, apresentada a seguir, em que ΔH° e ΔS° podem ser obtidos da inclinação e intercepto da curva de K_C° versus $1/T$ (AKSU et al. 2008).

$$\ln K_C^o = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{RT} \quad (25)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. TESTES PRELIMINARES

Os testes preliminares foram conduzidos com o intuito de determinar o melhor tratamento dos grãos de café prensados para remoção de fenilalanina em solução, com relação à temperatura de carbonização, a passagem de gás inerte e ao procedimento de ativação química. Também tiveram o objetivo de determinar o melhor procedimento de lavagem do resíduo, anterior ao processo de carbonização/ativação, para eliminar a lixiviação de compostos durante o ensaio de adsorção. O procedimento de lavagem foi avaliado a partir de ensaios de branco, adicionando 1 g do carvão ativado em 100 mL de água destilada, mantendo sob agitação constante de 100 rpm por 6 h, à temperatura ambiente, para verificar as leituras no comprimento de onda da fenilalanina.

Inicialmente foi testada a carbonização do resíduo em forno de microondas, seguindo metodologia proposta por FRANCA et al. (2010). Porém foi observada a geração de chama no resíduo enquanto por outro lado, a carbonização foi incompleta. Desta forma, não foram obtidos bons resultados no percentual adsorvido e foi observada a lixiviação de compostos orgânicos por inspeção visual (escurecimento do fluido). Posteriormente, foi avaliada a carbonização do material em forno mufla, sem ativação química, em temperatura de 450 °C. Os resultados obtidos com relação ao percentual adsorvido também não foram satisfatórios. Portanto, a ativação química tornou-se necessária. O agente ativante escolhido foi o ácido fosfórico, tomando como referência os trabalhos de NAMANE et al. (2005), GUO & ROCKSTRAW (2007), PRAHAS et al. (2008) e PATNUKAO & PAVASANT (2008). Sua escolha foi feita devido a certas vantagens que ele apresenta em relação aos demais ativantes: não é poluente (em comparação com o $ZnCl_2$, por exemplo), sua eliminação pode ser realizada pelo arraste com água e ainda pode ser reutilizado após a lavagem. Além disso, o processo de ativação com ácido fosfórico se dá por uma única etapa de carbonização/ativação, em baixas temperaturas, tempo curto, resultando em um rendimento maior e desenvolvimento de microporos e mesoporos (REFFAS et al., 2009).

Os resultados são apresentados nas Figuras 9, 10 e 11. Tendo em vista a necessidade de garantir que não houvesse a lixiviação de compostos provenientes do adsorvente produzido, efetuaram-se ensaios preliminares testando procedimentos de lavagem do material precursor (NAMANE et al., 2005; PATNUKAO & PAVASANT,

2008) e um método de lavagem do carvão com peróxido de hidrogênio 30 % v/v a 60 °C por 24 h, após carbonização (ALI & GUPTA, 2007). O resíduo foi lavado com água quente e filtrado. As lavagens se repetiram até que o filtrado se tornasse límpido, por inspeção visual. Tal procedimento foi repetido 8 vezes e então foi feita uma última lavagem com água destilada quente. De acordo com a Figura 9, o procedimento de lavagem que resultou em menores leituras do ensaio de branco foi a lavagem dos grãos prensados com água quente, proposto por NAMANE et al. (2005).

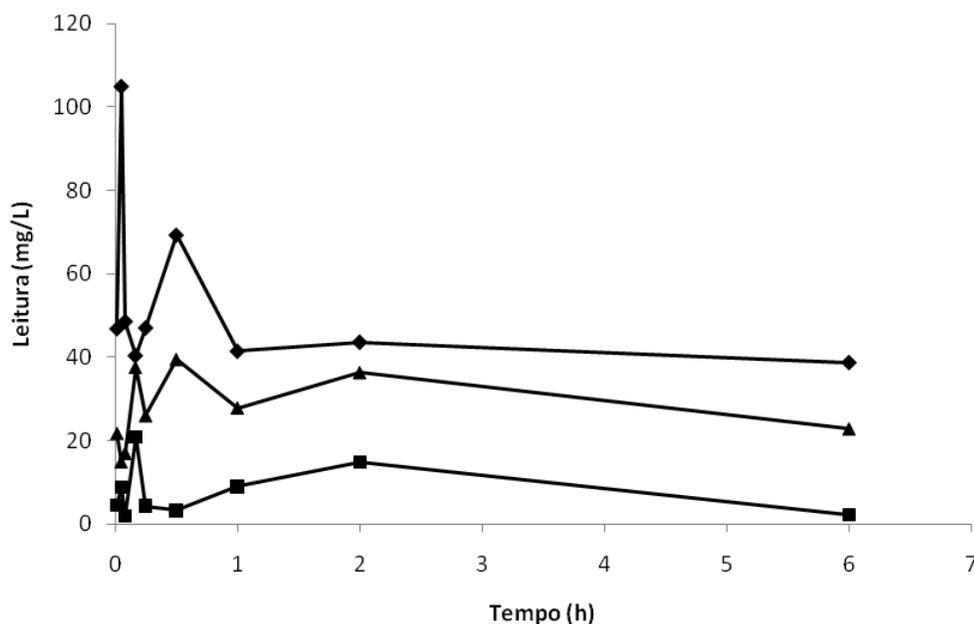


Figura 9: Avaliação do procedimento de lavagem para eliminação da lixiviação de compostos. pH inicial 6, concentração de fenilalanina de 500 mg.L-1, dosagem de adsorvente 10 g.L-1, 25 °C (◆) Grão de café prensado sem lavagem; (■) grão de café prensado lavado com água quente; (▲) carvão lavado com solução de peróxido de hidrogênio.

Apesar de muitos trabalhos terem obtido melhores resultados com a carbonização do material tratado com ácido fosfórico sob fluxo de N₂ (PATNUKAO et al., 2008; SRIHARI & DAS, 2008), a passagem de gás inerte (N₂) não produziu um carvão mais efetivo na remoção de fenilalanina. Como pode ser observado na Figura 10, o carvão produzido com fluxo de nitrogênio obteve apenas 48 % de remoção da fenilalanina após 6 h de ensaio, comparado a 82 % quando a carbonização foi realizada em atmosfera ambiente.

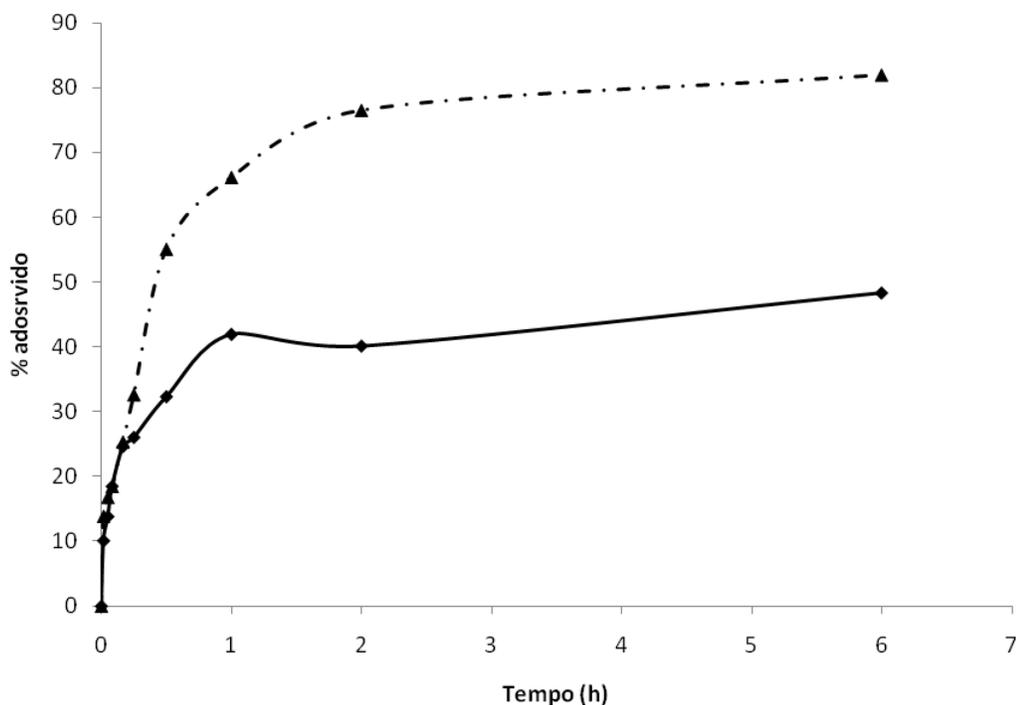


Figura 10: Avaliação da passagem de gás inerte durante carbonização. pH inicial 6, concentração de fenilalanina de 500 mg.L^{-1} , dosagem de adsorvente 10 g.L^{-1} , $25 \text{ }^\circ\text{C}$.
 ◆ Carbonização com fluxo de N_2 ; ▲ Carbonização sem fluxo de N_2 .

GIRGIS et al. (2007) obtiveram resultado semelhante quando investigaram o efeito do fluxo de diversos gases durante a carbonização de caroço de pêssego ativado com ácido fosfórico. Comparando-se os carvões sem fluxo de gases e com fluxo de nitrogênio, o produzido com fluxo de N_2 obteve menor área superficial e menor volume de poros. Considerando a capacidade de adsorção, o carvão produzido sem fluxo de gases obteve melhor desempenho na adsorção de corante azul de metileno e de p-nitrofenol. Segundo os autores o fluxo de nitrogênio resultou na perda de microporos e ligeiro aumento de mesoporos, enquanto a ausência de fluxo de gases durante a pirólise resultou em textura mais estável de mesoporos, reforço na estrutura de microporos e aumento da presença de grupos funcionais oxigenados na superfície.

Com relação à temperatura de carbonização, os resultados foram similares para 350 , 400 e $450 \text{ }^\circ\text{C}$, com remoção de aproximadamente 82% após 6 h de ensaio. O carvão produzido a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ apresentou um pior desempenho, com 76% de remoção da fenilalanina (Figura 11).

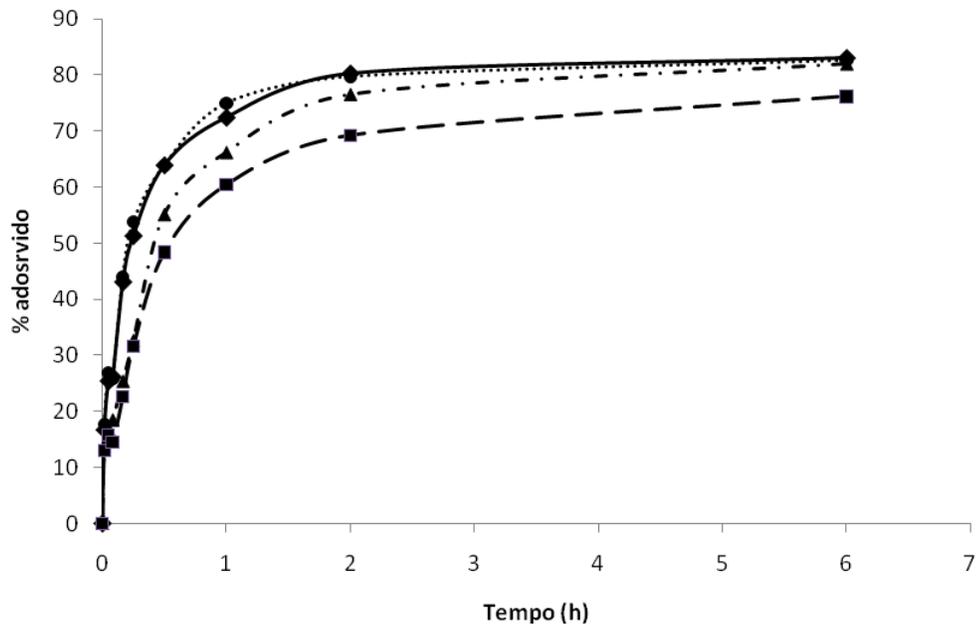


Figura 11: Avaliação da temperatura de carbonização. pH inicial 6, concentração de fenilalanina de 500 mg.L⁻¹, dosagem de adsorvente 10 g.L⁻¹, 25 °C. ● 350 °C; ◆ 400 °C; ▲ 450 °C; ■ 550 °C.

A queda de desempenho em temperatura mais alta pode ser explicada pela remoção dos grupos ácidos na superfície do carvão, quando são utilizadas altas temperaturas de carbonização. Segundo BANSAL & GOYAL (2005), os grupos ácidos são formados na superfície do carvão quando este é produzido na presença de oxigênio em temperaturas até 400 °C ou pela reação com soluções oxidantes em temperatura ambiente. Esses grupos são termicamente menos estáveis e se decompõem em tratamento térmico à vácuo ou em atmosfera inerte em temperaturas na faixa de 350 a 750 °C, com liberação de CO₂. Resultados similares, que correlacionam o aumento da área superficial específica com a temperatura de carbonização (acima de 300 °C e abaixo de 500 °C) de carvões ativados com ácido fosfórico, também foram reportados por outros autores (GONZALEZ-SERRANO, et al., 2004; GUO & ROCKSTRAW, 2007).

Desta forma, a temperatura de carbonização escolhida para os testes subseqüentes foi a de 350 °C, por ter obtido um bom desempenho, comparável a temperaturas maiores (400 e 450 °C), porém com um menor gasto de energia.

5.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DO ADSORVENTE

5.2.1 Determinação da superfície específica

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e as características da textura do carvão ativado produzido estão apresentadas na Figura 12 e Tabela 5, respectivamente.

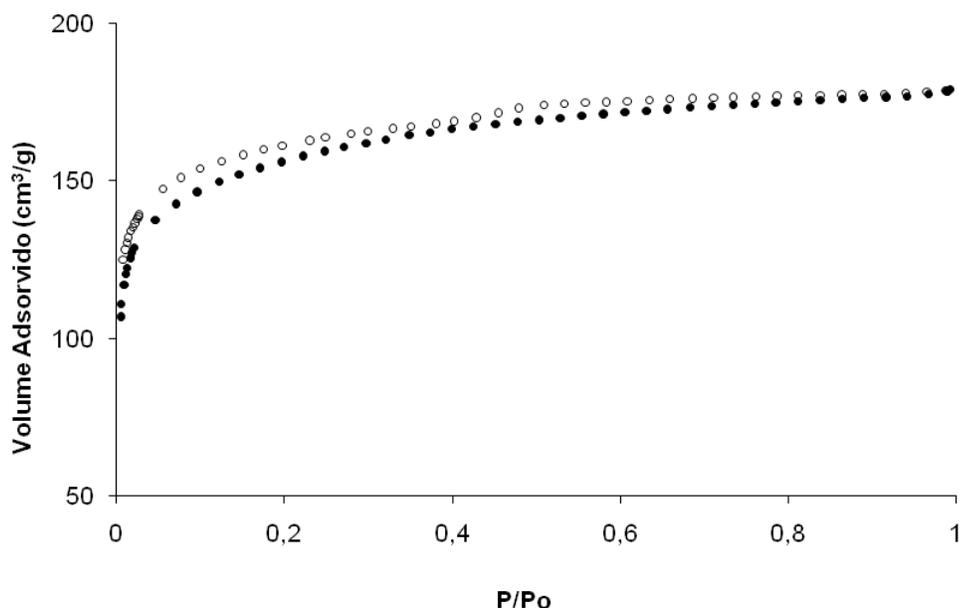


Figura 12: Isoterma de adsorção de N₂ pelo carvão ativado produzido a partir de torta de grãos de café defeituosos. ● Adsorção; ○ Dessorção.

Observa-se pela Figura 12 que o carvão exibiu isoterma similar à do tipo I, conforme classificação da IUPAC. Esta isoterma é característica de adsorventes com poros extremamente pequenos (0,8 nm a 1,8 nm) (ROCHA, 2006). Quando um sólido contém microporos, os campos potenciais de força das paredes de poros vizinhos se sobrepõem causando um aumento na energia de interação entre a superfície do sólido e as moléculas do gás. Isso resulta em um aumento na adsorção, especialmente em baixas pressões relativas (P/P_0). A adsorção em maiores pressões relativas é pequena e tende a estabilizar-se. Por isso a isoterma do tipo I é caracterizada por um patamar que é quase horizontal e paralelo ao eixo da pressão (BANSAL & GOYAL, 2005).

Isotermas do tipo I são obtidas quando a adsorção é limitada a poucas camadas moleculares, devido aos poros serem muito estreitos. São características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas e são geralmente comuns a quimissorção, embora algumas adsorções físicas como as de carvões microporosos altamente ativados também estejam em conformidade com este tipo de isoterma (BANSAL & GOYAL, 2005).

Os resultados apresentados na Tabela 5 indicam um carvão ativado essencialmente microporoso, com cerca de 86 % de sua área e 72 % de seu volume constituído de poros com diâmetro inferior a 2 nm. As dimensões da molécula de fenilalanina são da ordem de 0,7 x 0,5 x 0,5 nm, por isso, a maioria dos poros, incluindo os microporos, são acessíveis a este aminoácido (LONG et al., 2009).

Tais resultados confirmam o aumento da área superficial do carvão ativado, bem como aumento no volume de microporos, promovido pela ativação por ácido fosfórico. NUNES (2008) produziu carvão ativado a partir da torta de grãos defeituosos sem ativação química, carbonizado a 800 °C em forno mufla, e os resultados obtidos foram de 1,17 m².g⁻¹ de superfície específica e composto em sua maioria por mesoporos, com diâmetro médio de 10,6 nm.

Resultados similares foram obtidos por REFFAS et al. (2009) em carvão produzido a partir de grãos de café ativado por ácido fosfórico. Em baixas taxas de impregnação de ácido (até 60 % p/p), foram obtidas isotermas de adsorção de N₂ do tipo I, caracterizando um adsorvente microporoso.

Tabela 5: Características porosas do carvão ativado produzido a partir de torta de grãos de café defeituosos.

Área Superficial Específica (m ² .g ⁻¹)	Volume total de poros (cm ³ .g ⁻¹)	Área de mesoporos		Volume de mesoporos		Área de microporos		Volume de microporos	
		(m ² .g ⁻¹)	%	(cm ³ .g ⁻¹)	%	(m ² .g ⁻¹)	%	(cm ³ .g ⁻¹)	%
490,772	0,2768	31,003	6,32	0,034	12,28	421,49	85,88	0,1995	72,10

5.2.2 Determinação do Ponto de Carga Zero

As curvas experimentais para a determinação do pH_{PCZ} do carvão ativado produzido estão apresentadas na Figura 13. Os resultados indicam que o valor encontrado para o pH_{PCZ} deste carvão foi de aproximadamente 2,7, valor este esperado devido à ativação química por um ácido. O resultado foi coerente quando comparado com o carvão produzido por NUNES (2008), sem ativação química, o qual obteve um pH_{PCZ} básico, próximo a 12. Desta forma, em soluções com pH acima de 2,7 as cargas superficiais do carvão estarão negativas, favorecendo a adsorção de cátions. Em soluções de pH abaixo de 2,7, as cargas superficiais estarão positivas, favorecendo a adsorção de ânions. Resultado similar foi observado por PALANISAMY & SIVAKUMAR (2009), com carvão ativado com ácido fosfórico a partir de madeira, com carbonização a 400 °C, obtendo um pH_{PCZ} de 2,82.

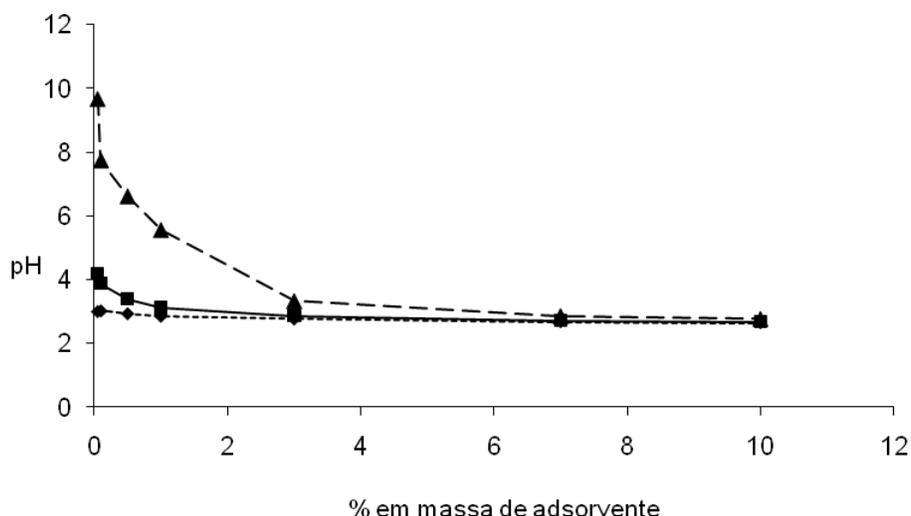


Figura 13: Curvas experimentais para determinação do pH_{PCZ} do carvão ativado de grãos de café carbonizado em mufla a 350 °C. ♦ pH inicial = 3, ■ pH inicial = 6, ▲ pH inicial = 11.

5.2.3 Determinação dos grupos funcionais na superfície - Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR) e Método de Boehm

O espectro do carvão ativado produzido a partir da torta de grãos de café defeituosos, com ativação química por ácido fosfórico e carbonização a 350 °C e os resultados da análise pelo método de Boehm estão apresentados na Figura 14 e Tabela 6, respectivamente.

As principais bandas foram observadas nos seguintes números de onda: bandas entre 3700 e 4000 cm^{-1} , referente a grupos $-\text{OH}$ isolados (PUZIY et al., 2003); uma banda entre 3500 e 3300 cm^{-1} associada a grupos $-\text{OH}$ ligados intermolecularmente, podendo ser provenientes de umidade (SUÁREZ-GARCÍA et al., 2002); uma banda entre 2900 e 2930 cm^{-1} correspondendo a estiramento assimétrico de C-H de grupos alifáticos (grupos CH_2 de celulose e hemicelulose) (WANG et al., 2007; UDDIN et al., 2009; REFFAS et al., 2009); 2376 cm^{-1} e 1595 cm^{-1} , correspondendo a estiramento C=C em anel aromático; uma banda na faixa de 1450 – 1420 cm^{-1} em associação com a presença de grupos CH_2 e CH_3 e/ou referente a deformação de O-H proveniente de grupos fenólicos (REFFAS et al., 2009); 1242 cm^{-1} representando estiramento C-O em ácidos carboxílicos, álcoois, fenóis e ésteres, sendo que a absorção na faixa de 1300 a 1000 cm^{-1} também é característica de P=O em éster fosfato, O-C em P-O-C e P=OOH (PUZIY et al., 2005; GUO & ROCKSTRAW, 2007); uma banda em 902 cm^{-1} que pode estar associada a deformação de C-H de anéis benzênicos substituídos (REFFAS et al., 2009). Também foram observadas algumas bandas na região entre 700 e 400 cm^{-1} , que são associadas a estiramento C-C (SUÁREZ-GARCÍA et al., 2002) e na faixa 795-650 cm^{-1} , que estão relacionadas a ligações C-P (PUZIY et al., 2005). Espectros similares foram obtidos por outros autores, na produção de carvões ativados por ácido fosfórico, utilizando temperaturas de carbonização inferiores a 400 °C (SUÁREZ-GARCÍA et al., 2002; PUZIY et al. 2005; PRAHAS et al., 2008).

NUNES et al. (2009) realizaram análises de FTIR de carvão ativado produzido a partir do mesmo resíduo utilizado no presente trabalho, carbonizado a 800 °C sem ativação química e observou bandas similares nos números de onda correspondentes a C-H de grupos alifáticos e $-\text{OH}$ livres ou conjugados. Uma banda no número de onda próximo a 2350 cm^{-1} , associada a C=O de grupos carboxílicos, também foi observada, porém com menor intensidade. Isso pode ser atribuído ao fato de a ativação química com ácido fosfórico resultar em aumento nos grupos oxigenados na superfície do carvão. Tal fato é confirmado pela análise pelo método de Boehm, em que foram detectados somente grupos básicos na superfície do carvão produzido por esses autores. A ativação por ácido fosfórico resultou ainda na criação de grupos na superfície do carvão, como grupos fenólicos evidenciados pela banda em 1242 cm^{-1} e ligações P=O, P-O-C, P=OOH e C-P (679 cm^{-1}), que estão ausentes no carvão de NUNES et al. (2009). Por outro lado, não houve evidências de banda referente a grupos $-\text{OCH}_3$ (1032 cm^{-1}) em associação à presença de lignina como reportado por

NUNES et al. (2009), indicando que o tratamento com ácido fosfórico pode ter promovido a degradação da lignina.

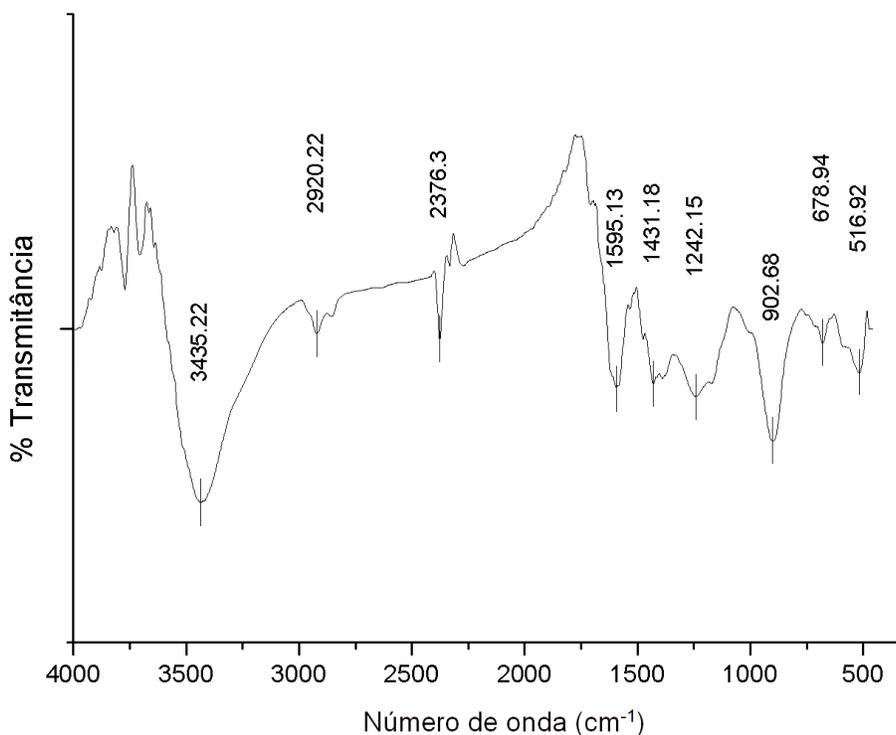


Figura 14: Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier do carvão ativado com ácido fosfórico, carbonizado a 350 °C, obtido a partir de torta prensada de grãos defeituosos de café.

A associação de várias bandas com a presença de grupos contendo oxigênio confirma as determinações pela titulação de Boehm (Tabela 6), onde se verificou que os grupos funcionais presentes em maior quantidade na superfície do carvão foram os fenólicos ($2,94 \text{ mmol.g}^{-1}$) e os carboxílicos ($2,31 \text{ mmol.g}^{-1}$), enquanto pequena quantidade de grupos básicos ($0,226 \text{ mmol.g}^{-1}$) foi detectada. Tais resultados confirmam o caráter ácido do carvão ativado produzido por ativação por ácido fosfórico a partir de torta de grãos defeituosos de café, que obteve um pH_{PCZ} na faixa de 2,7. PRAHAS et al. (2008) e REFFAS et al. (2009) também obtiveram maior quantidade de grupos fenólicos e carboxílicos em carvões ativados com ácido fosfórico a partir de resíduos agrícolas, carbonizados em temperaturas amenas (350 e 450 °C), com pH_{PCZ} na faixa de 2 a 3,7.

Tabela 6: Características químicas da superfície do carvão ativado produzido a partir de torta de grãos de café defeituosos.

Grupos superficiais	Concentração	
	mmol.g ⁻¹	%
<i>Ácidos</i>	5,469	96,03
Carboxílicos	2,311	40,57
Lactônicos	0,218	3,82
Fenólicos	2,941	51,64
<i>Básicos</i>	0,226	3,97

5.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

5.3.1 Efeito da granulometria do carvão ativado

O efeito da granulometria do carvão ativado na eficiência da adsorção de fenilalanina está apresentado na Figura 15.

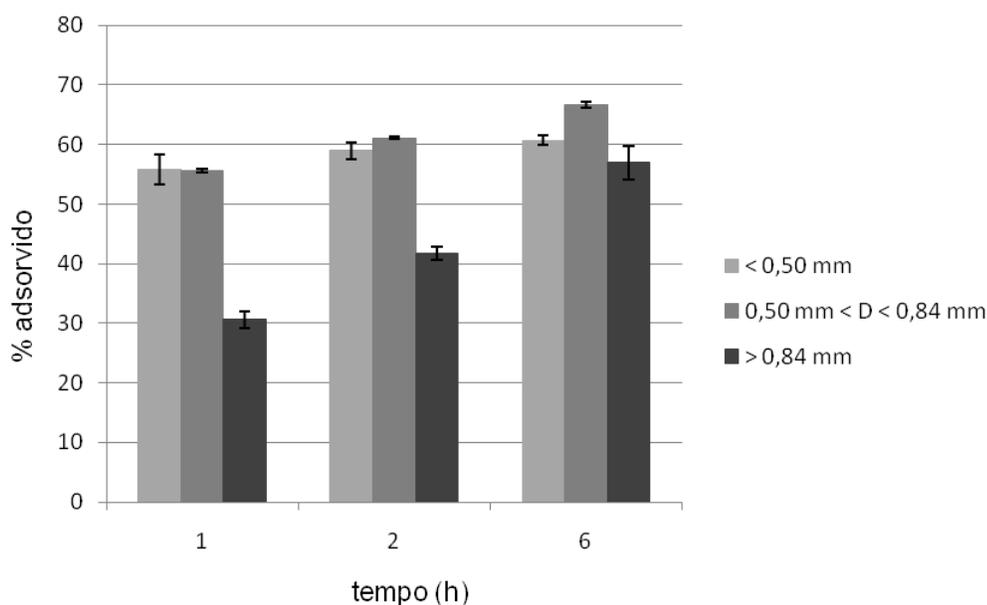


Figura 15: Efeito da granulometria do carvão ativado na adsorção de fenilalanina. pH inicial 6, concentração inicial de fenilalanina de 500 mg.L⁻¹, dosagem do adsorvente de 10 g.L⁻¹.

Apesar de ser descrito na literatura que quanto menor o tamanho de partícula dos materiais adsorventes, melhor é o desempenho na adsorção, devido à maior superfície de contato e acessibilidade aos poros (NUNES et al., 2009; FRANCA et al.,

2010), os resultados demonstram que não houve diferença no percentual de fenilalanina adsorvido nas faixas granulométricas menor que 0,50 mm e entre 0,50 mm e 0,84 mm. Tal comportamento é atribuído ao fato de que as partículas mais finas do carvão ficaram suspensas na superfície da solução de fenilalanina, dificultando a mistura e o contato apropriado entre o adsorvente e o adsorvato. Comportamento similar foi observado por OLIVEIRA et al. (2009), na biossorção do corante azul de metileno por torta prensada de *Crambe abyssinica*.

Desta forma, os demais experimentos foram conduzidos empregando a granulometria intermediária do carvão ativado ($0,50 \text{ mm} < D < 0,84 \text{ mm}$), evitando o gasto de energia para diminuir o tamanho das partículas.

5.3.2 Efeito do pH inicial da solução

O pH inicial da solução desempenha importante papel na eficiência da adsorção devido ao impacto causado sobre os sítios ligantes da superfície do carvão ativado (OLIVEIRA et al., 2008b).

Os resultados do efeito provocado pelo pH inicial da solução de fenilalanina estão dispostos na Figura 16. Após 6 h de ensaio, o desempenho na adsorção foi similar para os pHs 4, 6, 8 e 10, com cerca de 70 % de remoção de fenilalanina. Foi observado um pior desempenho apenas no pH 2.

Dentre os pHs com melhor desempenho, foi observada maior lixiviação de compostos nos pHs 4, 8 e 10. Os valores médios de leitura dos brancos foram $21,32 \text{ mg.L}^{-1}$, $22,57 \text{ mg.L}^{-1}$ e $17,32 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente, enquanto que para o pH 6 a leitura média foi de $11,84 \text{ mg.L}^{-1}$. Desta forma, o pH 6 foi considerado o mais adequado para prosseguir os experimentos de adsorção de fenilalanina no carvão ativado produzido.

Tem sido relatado na literatura que a adsorção de compostos aromáticos é controlada não somente pelo tamanho e formato de poros do adsorvente, mas também pelas interações $\pi-\pi$ entre os anéis aromáticos do adsorvato e do adsorvente (TERZYK, 2004; BANSAL & GOYAL, 2005; GARNIER et al., 2007). Porém, condições externas, como o pH da solução de adsorvato, podem favorecer ou dificultar o processo, através de atrações eletrostáticas (BANSAL & GOYAL, 2005).

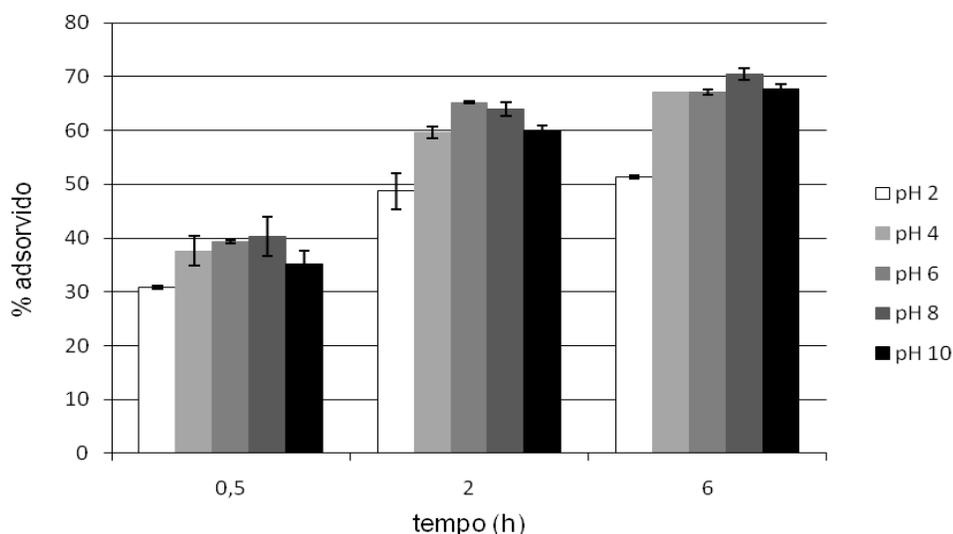


Figura 16: Efeito do pH inicial da solução na adsorção de fenilalanina. Concentração inicial de fenilalanina de 500 mg.L^{-1} , dosagem de carvão ativado de 10 g.L^{-1} .

Os resultados obtidos pela variação do pH da solução de fenilalanina pode ser explicado pelas interações eletrostáticas atrativas ou repulsivas entre as cargas superficiais do carvão ativado e da fenilalanina. Aminoácidos são moléculas anfóteras. Em soluções aquosas eles podem se dissociar em espécies iônicas, dependendo do pH do meio e da natureza do aminoácido, conferindo à molécula cargas positivas e/ou negativas. A fenilalanina é um aminoácido neutro, com constantes de dissociação $pK_1=2,11$ e $pK_2=9,13$, e ponto isoelétrico igual a $5,48$. Assim, em pHs na faixa de $2,11$ a $9,13$ a molécula de fenilalanina estará carregada com cargas positivas e negativas. Porém quanto mais baixo o pH for do seu ponto isoelétrico, maior a predominância de cargas positivas e quanto maior for o pH em relação ao ponto isoelétrico, mais carregada negativamente estará a molécula. Em pHs abaixo de $2,11$ a molécula possui apenas cargas positivas e em pHs acima de $9,13$, apenas cargas negativas (MOREIRA & FERREIRA, 2005). A diminuição da eficiência de adsorção em pH 2 pode ser explicada pela repulsão provocada pelas cargas superficiais do carvão ativado, que apresentou pH_{PCZ} igual a $2,7$. Desta forma, no pH 2 suas cargas estarão positivas, assim como as cargas da molécula de fenilalanina. Comportamento similar deveria ser observado em pH 10, porém foi observado um percentual adsorvido similar aos de pHs 4 e 6, após 6h de ensaio. Tal fato pode ser explicado pela neutralização das cargas negativas da molécula de fenilalanina pelos íons H^+ provenientes do carvão ativado, ao atingir o equilíbrio. Como pode ser observado pela figura 16, com 30 minutos de

ensaio, o percentual adsorvido para a solução em pH 10 é inferior aos das soluções com pHs iniciais em 4, 6 e 8, confirmando a repulsão eletrostática. Porém, após 6h de ensaio o pH da solução foi medido e determinado em pH 3, confirmando a presença de íons H^+ provenientes do carvão ativado, que podem ter neutralizado as cargas da molécula de adsorvato, favorecendo a adsorção. A presença de cargas positivas nos pHs 4, 6 e 8 estaria favorecendo a adsorção também por atração eletrostática, uma vez que nesses pHs a superfície do adsorvente estaria carregada negativamente.

5.3.3 Efeito da concentração do carvão ativado

O efeito da variação da massa de carvão ativado na adsorção da fenilalanina é apresentado na Figura 17. Como pode ser observado, a eficiência na remoção de fenilalanina aumentou significativamente com a elevação da massa de carvão ativado utilizada. Após 6 h de ensaio, o percentual de remoção de fenilalanina variou de 30 % para 86 % quando houve um aumento na concentração do adsorvente de 5 g.L^{-1} para 40 g.L^{-1} . Isso pode ser atribuído ao aumento da área superficial resultante do aumento da massa do carvão ativado, e conseqüente aumento do número de sítios de adsorção ativos. Contudo, como esperado, a quantidade de fenilalanina adsorvida por unidade de massa do adsorvente diminuiu com o aumento da concentração do adsorvente, tendo em vista a redução da razão adsorvato/adsorvente. A quantidade adsorvida diminuiu de 30 mg.g^{-1} para 10 mg.g^{-1} com a variação de massa de carvão ativado. Comportamento similar foi observado por outros autores na adsorção de corantes por carvão ativado produzido a partir de grãos de café defeituosos (NUNES et al., 2009; FRANCA et al., 2010) assim como por biosorvente a partir de cascas de café (OLIVEIRA et al., 2008a).

Com base nos resultados apresentados, conclui-se que a concentração de carvão ativado que apresenta remoção satisfatória de fenilalanina com boa utilização dos sítios ativos do adsorvente, é de 10 g.L^{-1} , representada pela interseção das duas curvas da Figura 17.

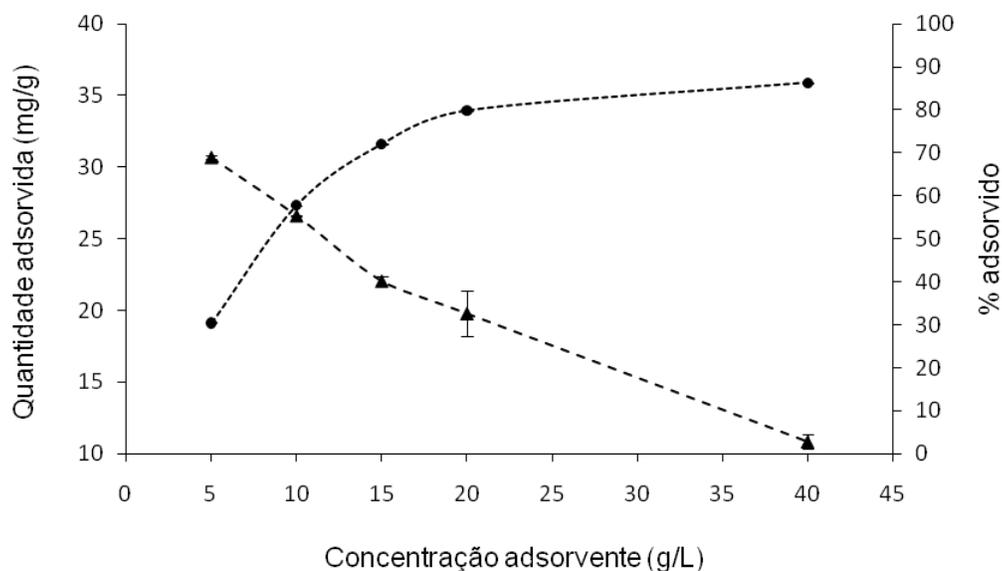


Figura 17: Efeito da variação da massa de carvão ativado na adsorção de fenilalanina. pH inicial 6, concentração inicial de fenilalanina de 500 mg.L^{-1} , 6 horas de ensaio. ● % adsorvido, ▲ Q (mg.g^{-1}).

5.3.4 Efeito da concentração inicial do adsorvato e do tempo de contato em diferentes temperaturas

O processo de adsorção de fenilalanina pelo carvão ativado produzido foi avaliado quanto à influência da concentração inicial das soluções do adsorvato. As concentrações iniciais estudadas foram de 200, 300, 500, 750, 1000 e 1500 mg.L^{-1} . Os resultados da adsorção a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ são apresentados na Figura 18. Os resultados demonstram que um tempo de contato de 6 horas assegurou o alcance das condições de equilíbrio para toda a faixa de concentração em estudo. Pode-se perceber que nas primeiras 2 h de ensaio a adsorção ocorre mais rapidamente, principalmente para as concentrações mais altas de fenilalanina.

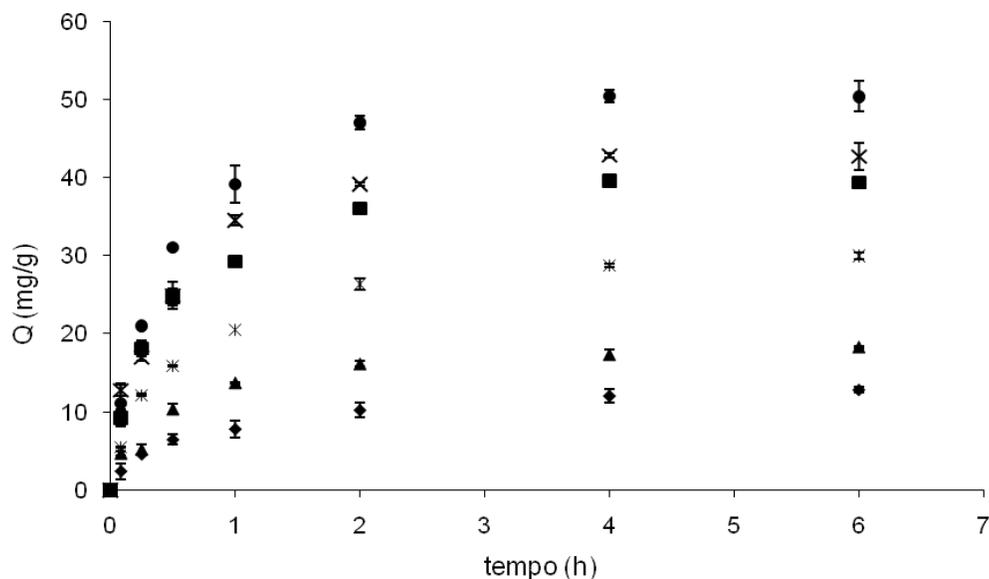


Figura 18: Efeito da concentração inicial de adsorvato na adsorção de fenilalanina pelo carvão ativado produzido, a 25 °C. pH inicial 6, dosagem do adsorvente de 10 g.L⁻¹. ◆ 200 mg.L⁻¹, ▲ 300 mg.L⁻¹, * 500 mg.L⁻¹, ■ 750 mg.L⁻¹, × 1000 mg.L⁻¹, ● 1500 mg.L⁻¹.

Observa-se ainda, na Figura 18, que há um aumento na quantidade adsorvida (Q) com o aumento da concentração inicial da solução. Quando a concentração inicial é maior, aumenta a diferença entre as concentrações do aminoácido entre as fases líquida e sólida, aumentando a força motriz responsável pela transferência de massa entre as fases. Além disso, para uma mesma massa de carvão, há uma quantidade maior de moléculas disponíveis inicialmente, logo, a tendência é que uma quantidade maior de moléculas seja adsorvida (SCHNEIDER, 2008). O mesmo comportamento foi observado para os ensaios efetuados a 35 e 45 °C. Os resultados referentes aos ensaios de adsorção efetuados a 35 °C e 45 °C são apresentados nas Figuras 19 e 20, respectivamente.

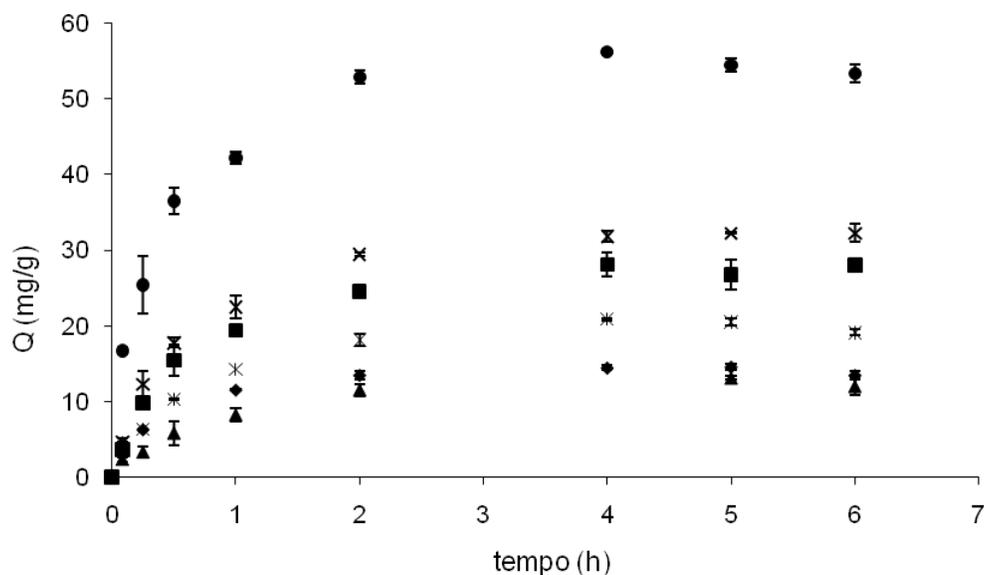


Figura 19: Efeito da concentração inicial de adsorvato na adsorção de fenilalanina pelo carvão ativado produzido, a 35 °C. pH inicial 6, dosagem do adsorvente de 10 g.L⁻¹. ◆ 200 mg.L⁻¹, ▲ 300 mg.L⁻¹, * 500 mg.L⁻¹, ■ 750 mg.L⁻¹, × 1000 mg.L⁻¹, ● 1500 mg.L⁻¹.

Observa-se pelas Figuras 18, 19 e 20 que o aumento da temperatura acarretou uma diminuição na quantidade adsorvida, apontando o caráter exotérmico do processo. Observa-se ainda, na Figura 20, que após 4 h de ensaio houve um aumento da concentração de fenilalanina, levando a uma diminuição da quantidade adsorvida. Isto foi observado para as demais temperaturas após 6 h de adsorção, e indica uma possível degradação da fenilalanina. LATINI et al. (2008) observaram comportamento semelhante em adsorção de fenilalanina em carvão ativado produzido a partir de borra de café e também em carvão ativado comercial.

Diante do exposto, as isotermas de equilíbrio foram construídas com base nos dados de 4 h de adsorção.

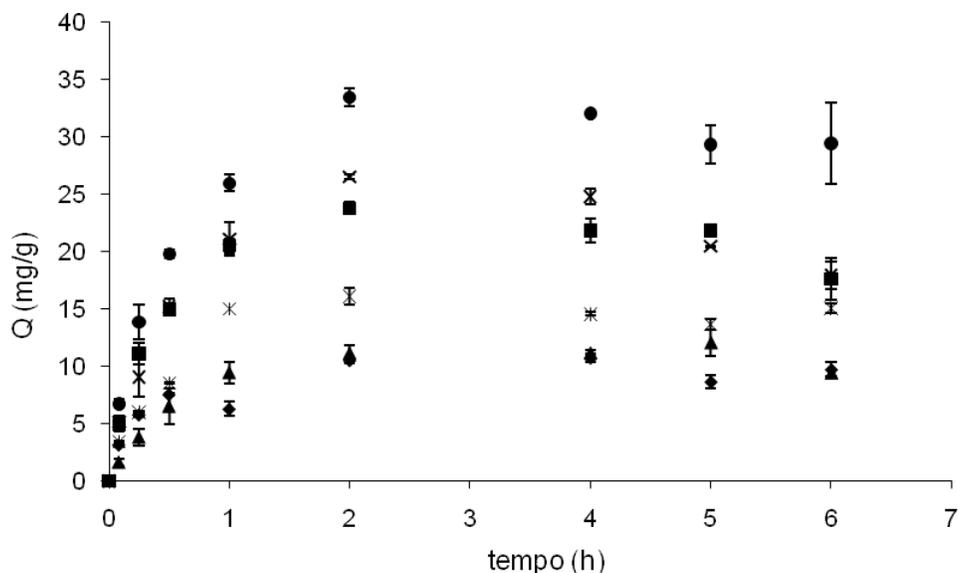


Figura 20: Efeito da concentração inicial de adsorvato na adsorção de fenilalanina pelo carvão ativado produzido, a 45 °C. pH inicial 6, dosagem do adsorvente de 10 g.L⁻¹. ◆ 200 mg.L⁻¹, ▲ 300 mg.L⁻¹, * 500 mg.L⁻¹, ■ 750 mg.L⁻¹, × 1000 mg.L⁻¹, ● 1500 mg.L⁻¹.

5.3.5 Cinética de adsorção

O mecanismo controlador da adsorção de fenilalanina no adsorvente produzido foi investigado pelo ajuste de diversos modelos cinéticos, cujos resultados são apresentados nas Tabelas 7, 8 e 9, para os dados de adsorção a 25, 35 e 45 °C, respectivamente.

O modelo de pseudo segunda-ordem foi o que apresentou melhor ajuste de modo geral, considerando todas as concentrações iniciais e todas as temperaturas estudadas, com coeficientes de correlação (R^2) acima de 0,99 em 25 °C e acima de 0,98 em 35 e 45 °C (Tabelas 8 e 9), e NRMS % satisfatórios. Ainda, os valores de q_e calculados pelo modelo se aproximam do q_e experimental. Este modelo descreve bem processos de adsorção química, envolvendo doação ou troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente, como forças covalentes e de troca iônica (HO & McKAY, 2000; HO, 2006). Entretanto, HO & McKAY (1998) sugerem que quando a taxa de adsorção inicial h aumenta mas o Q_e calculado pelo modelo de pseudo segunda-ordem diminui com o aumento da temperatura, somente o mecanismo de adsorção física está envolvido no processo, enquanto quando ambos os parâmetros diminuem com o incremento da temperatura, pode estar ocorrendo tanto quimissorção quanto adsorção

física. Desta forma, analisando os valores de h e Q_e nas temperaturas estudadas, há uma hipótese de que a adsorção da fenilalanina esteja sendo conduzida pelos dois mecanismos. O modelo de pseudo segunda-ordem também supõe que duas reações estejam ocorrendo, em série ou em paralelo, sendo uma mais rápida, fazendo com que o equilíbrio seja alcançado rapidamente, e outra mais lenta, que pode continuar por um longo período de tempo (BEHNAMFARD & SALARIRAD, 2009).

O modelo de Elovich também apresentou bom ajuste, com coeficientes de correlação acima de 0,9 e NRMS% até inferiores aos observados para o modelo de pseudo segunda-ordem, confirmando a presença do mecanismo de quimissorção. A equação de Elovich foi proposta em 1934, por Roginsky e Zeldovich e tem sido bastante aplicada a processos de biossorção, assim como processos de adsorção química de gases em materiais sólidos. Também tem sido utilizada nos últimos anos para descrever a adsorção de poluentes de soluções aquosas (HO, 2006). A equação de Elovich considera que a etapa limitante do processo é a difusão das moléculas e revela comportamentos de quimissorção (LIU & LIU, 2008).

Tabela 7: Resultados de parâmetros cinéticos e ajustes aos modelos estudados na adsorção de fenilalanina a 25 °C.

Modelos cinéticos	Concentração inicial de Fenilalanina (mg.L ⁻¹)					
	200	300	500	750	1000	1500
Q_e experimental (mg.g⁻¹)	13,070	18,460	30,179	40,090	43,190	50,580
<i>1ª Ordem Irreversível</i>						
k ₁ (h ⁻¹)	0,629	0,748	0,780	0,724	0,811	1,005
q _e calculado (mg.g ⁻¹)	10,634	13,885	23,660	25,033	27,074	34,167
R ²	0,991	0,970	0,986	0,894	0,903	0,924
NRMS (%)	15,141	14,520	13,866	16,444	15,492	12,653
<i>1ª Ordem Reversível</i>						
k	0,574	0,682	0,692	1,041	1,009	0,999
R ²	0,987	0,961	0,980	0,995	0,991	0,992
NRMS (%)	5,456	8,861	6,557	7,513	5,998	4,344
<i>Pseudo 2ª Ordem</i>						
k ₂ (g.mg ⁻¹ .h ⁻¹)	0,166	0,148	0,088	0,093	0,088	0,071
q _e calculado (mg.g ⁻¹)	13,493	19,165	31,458	41,211	44,668	52,836
h (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	30,282	54,444	87,576	158,156	175,641	199,029
R ²	0,990	0,992	0,995	0,997	0,996	0,997
NRMS (%)	3,862	8,353	3,204	2,989	5,509	4,117
<i>Elovich</i>						
α (mg.g ⁻¹ .h ⁻¹)	0,396	0,280	0,168	0,135	0,126	0,101
β (g.mg ⁻¹)	67,776	121,592	184,955	359,508	415,854	408,856
R ²	0,994	0,947	0,990	0,981	0,959	0,971
NRMS (%)	2,528	7,588	1,280	2,287	3,665	2,712
<i>Ritchie</i>						
Q _∞ (mg.g ⁻¹)	0,088	0,067	0,034	0,025	0,026	0,020
α (mg.g ⁻¹)	0,003	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
R ²	0,988	0,780	0,997	0,997	0,899	0,994
NRMS (%)	37,512	37,605	37,679	37,711	37,718	37,730
<i>Difusão Intrapartícula</i>						
k _i (mg.g ⁻¹ h ^{-1/2})	5,975	11,377	15,490	18,854	24,146	27,504
R ²	0,987	0,901	0,997	0,976	0,930	0,958
C	1,856	1,062	4,708	9,954	7,041	9,665

Tabela 8: Resultados de parâmetros cinéticos e ajustes aos modelos estudados na adsorção de fenilalanina a 35 °C.

Modelos cinéticos	Concentração inicial de Fenilalanina (mg.L ⁻¹)					
	200	300	500	750	1000	1500
Q_e experimental (mg.g⁻¹)	15,699	14,657	21,597	29,660	32,415	56,736
<i>1ª Ordem Irreversível</i>						
k ₁ (h ⁻¹)	0,441	0,392	0,658	0,521	1,024	0,628
q _e calculado (mg.g-1)	10,747	11,125	16,566	21,254	27,684	41,581
R ²	0,858	0,833	0,938	0,871	0,995	0,918
NRMS (%)	19,395	17,935	14,652	16,520	9,361	15,739
<i>1ª Ordem Reversível</i>						
k	0,494	0,476	0,359	0,764	0,607	0,788
R ²	0,884	0,892	0,654	0,302	0,401	0,959
NRMS (%)	11,264	3,531	5,502	4,233	3,700	2,256
<i>Pseudo 2ª Ordem</i>						
k ₂ (g.mg ⁻¹ .h ⁻¹)	0,214	0,159	0,109	0,085	0,074	0,047
q _e calculado (mg.g-1)	14,826	13,599	22,337	29,509	34,706	57,874
h (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	46,978	29,497	54,273	74,052	89,375	157,799
R ²	0,988	0,979	0,988	0,989	0,992	0,991
NRMS (%)	9,118	7,533	6,374	6,460	5,204	4,814
<i>Elovich</i>						
a (mg.g ⁻¹ .h ⁻¹)	0,392	0,354	0,227	0,165	0,143	0,088
α (g.mg ⁻¹)	132,874	55,175	109,090	139,402	171,406	313,235
R ²	0,911	0,951	0,972	0,985	0,989	0,981
NRMS (%)	7,474	8,120	6,045	2,275	1,668	3,687
<i>Ritchie</i>						
Q _∞ (mg .g ⁻¹)	0,094	0,096	0,058	0,029	0,026	0,021
α (mg.g-1)	0,002	0,005	0,001	0,001	0,001	0,000
R ²	0,541	0,907	0,899	0,997	0,998	0,965
NRMS (%)	37,602	37,338	37,677	37,733	37,755	37,781
<i>Difusão Intrapartícula</i>						
k _i (mg .g ⁻¹ h ^{-1/2})	8,373	8,763	12,701	15,463	18,280	31,725
R ²	0,963	0,992	0,975	0,968	0,990	0,987
C	1,107	-0,718	0,743	3,329	3,953	4,606

Tabela 9: Resultados de parâmetros cinéticos e ajustes aos modelos estudados na adsorção de fenilalanina a 45 °C.

Modelos cinéticos	Concentração inicial de Fenilalanina (mg.L ⁻¹)					
	200	300	500	750	1000	1500
Q_e experimental (mg.g⁻¹)	12,878	11,142	25,666	28,660	31,412	37,295
<i>1ª Ordem Irreversível</i>						
k ₁ (h ⁻¹)	1,363	2,595	0,203	0,356	0,407	0,513
q _e calculado (mg.g-1)	9,413	11,324	19,483	18,419	21,872	24,874
R ²	0,981	0,931	0,553	0,598	0,680	0,723
NRMS (%)	14,621	9,676	26,770	25,041	22,564	21,347
<i>1ª Ordem Reversível</i>						
k	2,191	2,321	0,147	0,409	0,465	0,609
R ²	0,957	0,996	0,535	0,587	0,686	0,743
NRMS (%)	3,473	1,124	7,681	6,154	3,810	2,814
<i>Pseudo 2ª Ordem</i>						
k ₂ (g.mg ⁻¹ .h ⁻¹)	0,454	0,232	0,300	0,243	0,136	0,113
q _e calculado (mg.g-1)	13,237	12,281	15,789	23,329	27,031	34,535
h (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	79,557	34,926	74,705	132,047	99,033	135,017
R ²	0,997	0,981	0,981	0,990	0,984	0,989
NRMS (%)	3,191	9,635	10,438	9,945	8,500	6,535
<i>Elovich</i>						
a (mg.g ⁻¹ .h ⁻¹)	0,430	0,363	0,285	0,203	0,169	0,137
α (g.mg ⁻¹)	196,858	58,465	109,060	199,655	157,523	225,166
R ²	0,969	0,955	0,862	0,918	0,934	0,958
NRMS (%)	2,721	4,454	6,091	5,007	5,143	2,731
<i>Ritchie</i>						
Q _∞ (mg .g ⁻¹)	0,078	0,069	0,064	0,038	0,038	0,029
α (mg.g-1)	0,002	0,006	0,002	0,001	0,001	0,001
R ²	0,992	0,998	0,967	0,998	0,976	0,997
NRMS (%)	40,697	40,466	40,573	40,758	40,748	40,787
<i>Difusão Intrapartícula</i>						
k _i (mg .g ⁻¹ h ^{-1/2})	5,236	7,909	11,677	13,962	18,668	21,068
R ²	0,872	0,937	0,883	0,958	0,969	0,990
C	5,066	0,564	0,842	4,955	1,087	4,205

Como o modelo de pseudo segunda-ordem não é capaz de identificar o mecanismo de difusão, o modelo de difusão intrapartícula, baseado na teoria proposta por WEBER & MORRIS (1963), foi utilizado. Segundo os autores, quando a difusão intrapartícula é o mecanismo dominante no processo de adsorção, o gráfico de

quantidade adsorvida Q_e versus $t^{1/2}$ deve resultar em uma reta (BEHNAMFARD & SALARIRAD, 2009). A Figura 21 representa o gráfico de Q_e versus $t^{1/2}$ para todas as concentrações iniciais de fenilalanina estudadas. Observa-se em todas as concentrações que o gráfico não é linear durante todo o processo, sugerindo que o mecanismo de difusão intrapartícula não é dominante durante todo o processo. Desta forma, os dados são mais bem representados por três fases lineares, sendo que a fase inicial representa o efeito de camada limite, com transferência de massa externa, em que a fenilalanina é rapidamente adsorvida pelo carvão ativado. Após 15 minutos, a velocidade da adsorção diminui, resultando na segunda fase, que se estende até 2 h. Esta etapa se refere à difusão das moléculas para os sítios de adsorção mais internos do carvão ativado (KUMAR & PORKODI, 2007).

Da inclinação da reta da segunda fase, obtém-se a constante de difusão intrapartícula k_i ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1/2}$) (Tabela 7) e o intercepto (C) fornece uma estimativa da largura da camada limite, ou seja, quanto maior o intercepto, maior o efeito da camada limite (KHAMBHATY et al., 2009). Desta forma, o efeito da camada limite na adsorção da fenilalanina pelo carvão ativado produzido é mais pronunciado em concentrações mais altas.

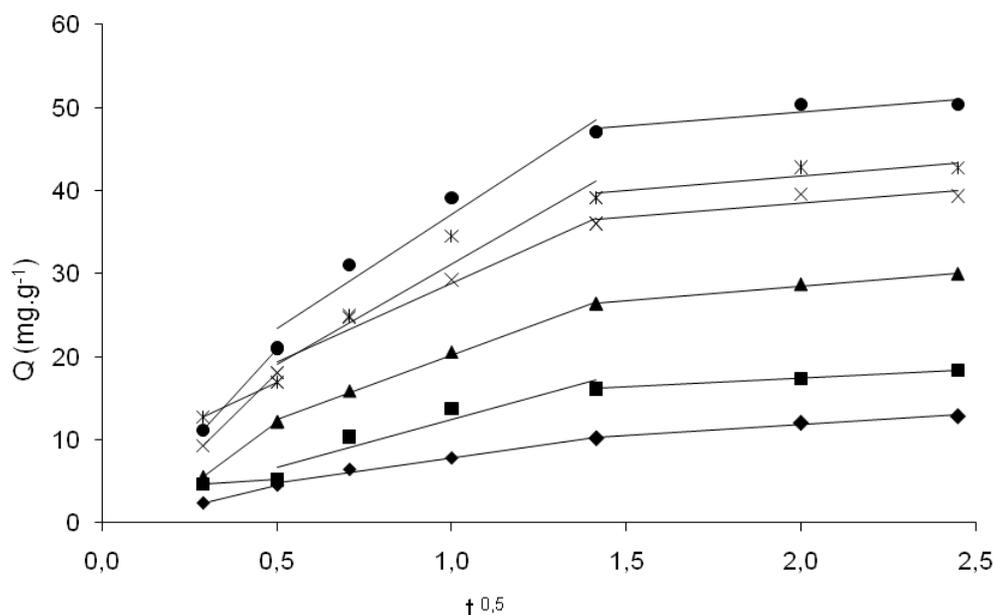


Figura 21: Cinética de difusão intrapartícula da adsorção de fenilalanina pelo carvão ativado produzido, a 25 °C. pH inicial 6, dosagem do adsorvente de 10 g.L⁻¹, concentração inicial de fenilalanina ◆ 200 mg.L⁻¹, ■ 300 mg.L⁻¹, ▲ 500 mg.L⁻¹, × 750 mg.L⁻¹, * 1000 mg.L⁻¹, ● 1500 mg.L⁻¹.

As curvas de ajustes ao modelo cinético de difusão intrapartícula para as temperaturas de 35 °C e 45 °C estão apresentados no Apêndice A.

5.3.6 Equilíbrio de adsorção

As isotermas de adsorção da fenilalanina nas três temperaturas estudadas estão apresentadas na Figura 22.

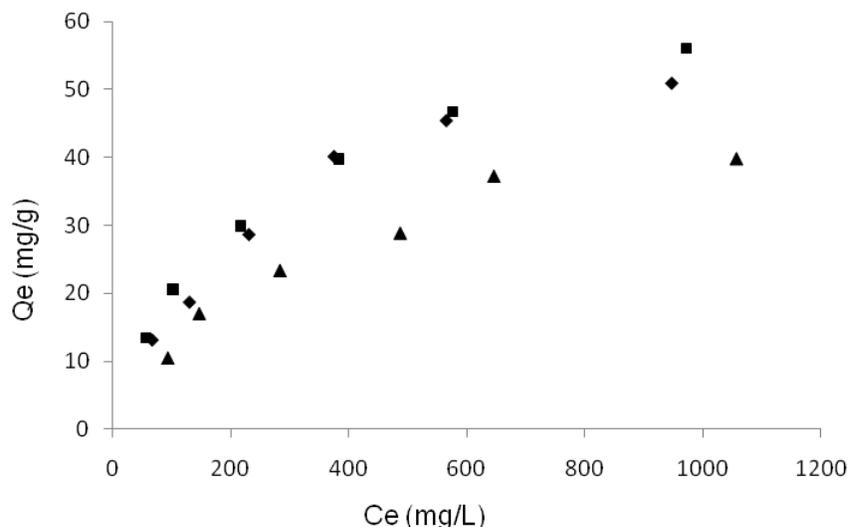


Figura 22: Isotermas de adsorção da fenilalanina pelo carvão ativado produzido nas temperaturas estudadas. pH inicial 6, dosagem do adsorvente de 10 g.L⁻¹, 6 horas de contato. ♦ 25 °C; ■ 35 °C; ▲ 45 °C.

De acordo com a Figura 22, não há diferença no processo de adsorção de fenilalanina entre temperaturas de 25 e 35 °C, porém, há uma diminuição na quantidade adsorvida na temperatura mais alta (45 °C). A influência da temperatura no processo de adsorção foi investigada por vários autores, que também reportaram o decréscimo da capacidade de adsorção de fenilalanina com o aumento da temperatura (DIEZ, et al., 1998; LEE, et al., 2006; SILVÉRIO et al., 2008).

Os modelos de Langmuir, Freundlich, D-R, Tempkin e Henderson foram avaliados para descrever a adsorção de fenilalanina. A comparação entre os dados experimentais e os ajustes a 25 °C estão na Figura 23. Os parâmetros e coeficientes de cada modelo estão apresentados na Tabela 10.

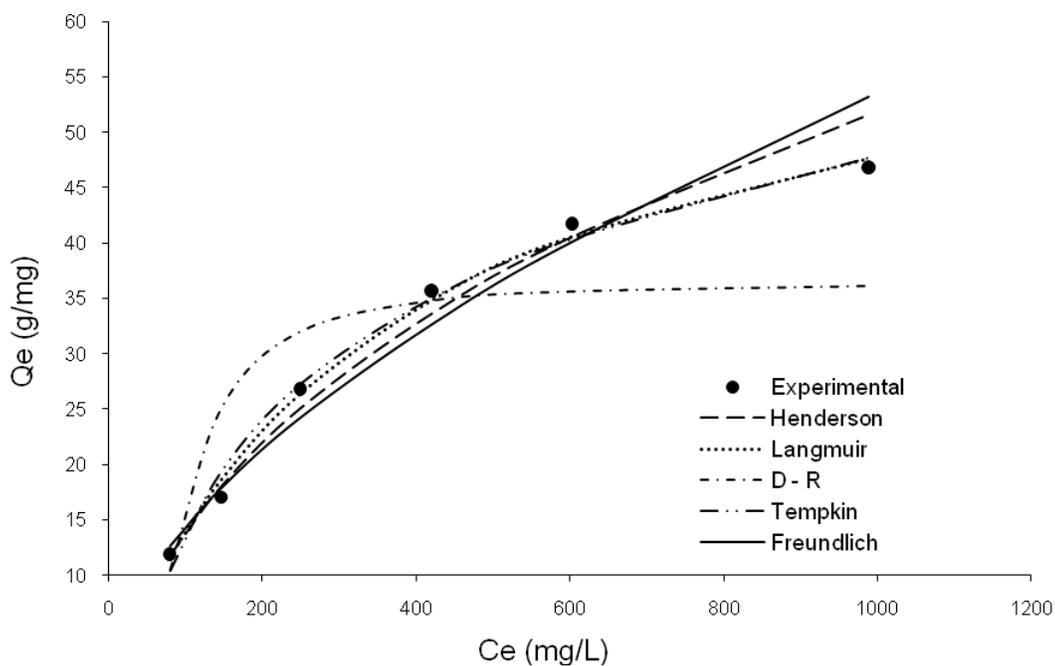


Figura 23: Isoterma de adsorção da fenilalanina pelo carvão ativado produzido, a 25 °C. pH inicial 6, dosagem do adsorvente de 10 g.L⁻¹, 6 horas de contato. As linhas representam os ajustes dos modelos estudados, conforme legenda.

A adsorção de fenilalanina foi melhor descrita pelos modelos de Langmuir e Tempkin, como pode ser visto na Figura 23. Esses dois modelos foram os que apresentaram maiores coeficientes de correlação (R^2) e menores valores de NRMS %. Entretanto, o modelo de Langmuir mostrou-se mais homogêneo quando analisado nas diferentes temperaturas. Desta forma, sugere-se que a adsorção da fenilalanina aconteça em monocamada, sem que haja interações entre as moléculas adsorvidas. A superfície do adsorvente é homogênea em se tratando de grupos funcionais e os sítios de adsorção são energeticamente equivalentes (GÜRSES et al., 2004; KHAMBHATHY et al., 2009). O bom ajuste aos modelos de Langmuir e Tempkin foi coerente também com a estrutura microporosa do carvão ativado, determinada pelo método de BET.

A partir dos parâmetros obtidos pelo modelo de Langmuir (Tabela 10) é possível inferir que a adsorção da fenilalanina foi favorável em todas as temperaturas estudadas, já que os valores da constante R_L estão entre 0 e 1. A capacidade máxima de adsorção Q_0 diminuiu com o aumento da temperatura, evidenciando que o processo adsorptivo é exotérmico.

As curvas de ajustes aos modelos estudados para as temperaturas de 35 °C e 45 °C estão apresentadas no Apêndice B.

Tabela 10: Valores dos parâmetros calculados pelos modelos de equilíbrio testados em diferentes temperaturas

Modelo	25 °C	35 °C	45 °C
<i>Langmuir</i>			
Q ₀ (mg/g)	65,400	70,0025	54,2208
b	0,0027	0,0038	0,0027
R _L	0,6459	0,5711	0,6454
R ²	0,9928	0,9943	0,9820
NRMS (%)	1,760	2,045	2,439
<i>Freundlich</i>			
k _f (L/g)	1,033	1,941	1,034
n	1,750	2,003	1,850
R ²	0,9709	0,987	0,958
NRMS (%)	3,457	2,357	3,963
<i>D - R</i>			
q _m (mol/g)	36,474	41,296	32,857
K' (mol ² /kJ ²)	1311,116	664,408	1775,178
E (kJ/mol)	0,020	0,027	0,017
R ²	0,7983	0,8071	0,8875
NRMS (%)	9,921	9,153	6,405
<i>Tempkin</i>			
A	0,025	0,039	0,025
B	167,282	165,176	200,931
R ²	0,9882	0,9925	0,9779
NRMS (%)	3,254	2,267	2,077
<i>Henderson</i>			
n	0,311	0,376	0,318
k (L/g)	2,026	1,500	2,095
R ²	0,9852	0,9981	0,9739
NRMS (%)	2,499	0,882	3,083

O carvão ativado produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café foi comparado com outros materiais adsorventes na remoção de fenilalanina, com base na capacidade máxima de adsorção dos materiais. Os dados estão apresentados na Tabela 11. O valor de Q₀ do carvão ativado produzido foi inferior a apenas dois adsorventes, sendo um o carvão ativado comercial empregado em colunas cromatográficas. Não foram encontrados na literatura trabalhos referentes à remoção de fenilalanina por carvão ativado produzido a partir de outros resíduos para comparação.

Tabela 11: Capacidade máxima de adsorção de vários adsorventes para a adsorção de fenilalanina.

Adsorvente	Q_0 (mg.g ⁻¹)	Referência
Adsorventes poliméricos porosos	115,6	Grzegorzczuk & Carta (1996)
Carvão ativado comercial (colunas cromatográficas)	100,0	Garnier et al. (2007)
Carvão ativado de grãos defeituosos de café	70,0	Este estudo
Aerogéis esféricos de carbono	66,1	Long et al. (2009)
Adsorvente polimérico não iônico	41,3	Lee et al. (2006)
Zeólita	41,3	Titus et al. (2003)
Peneiras moleculares mesoporosas	34,6	O'Connor et al. (2006)
Membranas híbridas	1,2	Wu et al. (2009)

5.3.7 Caracterização termodinâmica

A Figura 24 representa o gráfico utilizado para cálculo da constante K_c^o . O valor de K_c^o é dado pelo intercepto da curva, em cada temperatura estudada. O gráfico de Van't Hoff é representado pela Figura 25. A partir dele são obtidos os valores de ΔH e ΔS , pela inclinação e intercepto da curva, respectivamente.

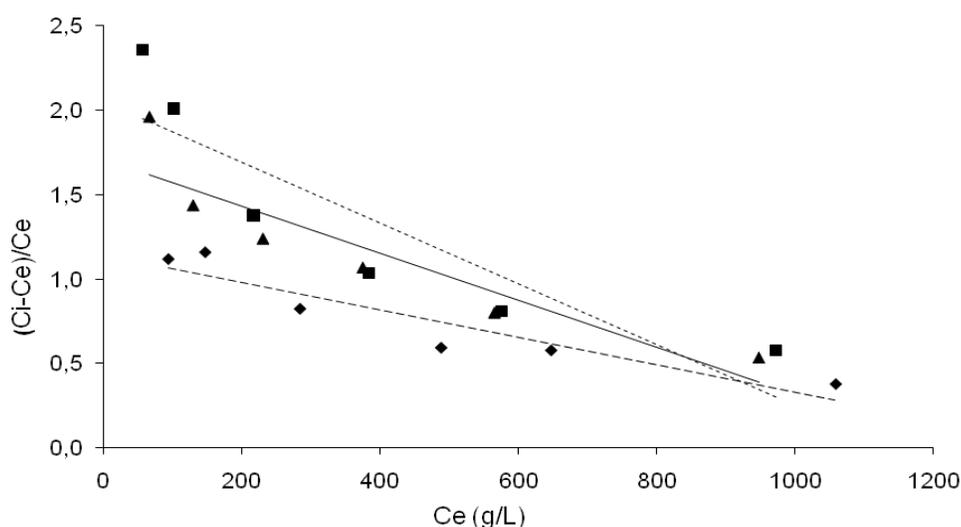


Figura 24: Gráfico para cálculo de K_c . pH inicial 6, dosagem do adsorvente de 10 g.L⁻¹, 6 horas de contato. ▲ 25 °C; ■ 35 °C; ◆ 45 °C.

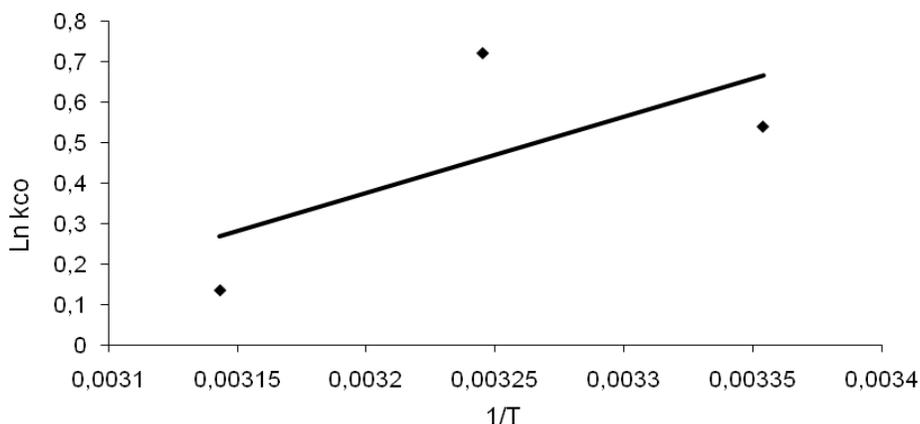


Figura 25: Gráfico de Van't Hoff para determinação da variação da entalpia e da entropia.

Os parâmetros termodinâmicos calculados para as temperaturas estudadas são apresentados na Tabela 12.

A energia livre de Gibbs denota a espontaneidade do processo adsorptivo. Os valores negativos de ΔG obtidos indicam que a adsorção de fenilalanina pelo carvão ativado produzido é favorável e espontânea em todas as temperaturas de trabalho estudadas. Além disso, valores mais negativos de ΔG implicam em maior força motriz para o processo de adsorção. Com o aumento da temperatura houve diminuição do ΔG e, portanto, da espontaneidade, resultando em menor força motriz e menor capacidade de adsorção em temperatura mais elevada (LEE et al., 2006). O valor negativo de ΔH indica que o processo de adsorção da fenilalanina é exotérmico, sendo favorecido por temperaturas mais baixas. Além disso, seu valor relativamente baixo ($< 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$) indica que as interações entre adsorvente e adsorvato são provavelmente físicas (GÜRSES et al., 2004; LIU & LIU, 2008). O valor positivo da entropia reflete a afinidade entre o carvão ativado e a molécula de fenilalanina.

Tabela 12: Parâmetros termodinâmicos calculados

T (K)	$\Delta G \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta H \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta S \text{ (J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$
298,15	-1,338		
308,15	-1,848	-15,626	0,047
318,15	-0,357		

6. CONCLUSÕES

Os experimentos foram conduzidos para investigar o potencial da utilização dos grãos de café defeituosos prensados como material para a produção de adsorvente de baixo custo, para remoção do aminoácido fenilalanina em solução. Os grãos de café prensados apresentaram um melhor desempenho de adsorção após serem submetidos à ativação química por ácido fosfórico, com posterior carbonização em forno mufla. A temperatura de carbonização que promoveu melhor desempenho, com menor gasto de energia, foi a de 350°C. Analogamente à maioria dos trabalhos de produção de carvão ativado a partir de resíduos agrícolas, o fluxo de gases inertes durante a carbonização não resultou em um carvão mais eficiente, provavelmente devido à relativamente baixa temperatura de carbonização empregada.

A caracterização física do carvão ativado foi realizada por adsorção de N₂, apresentando alto valor de área superficial e volumes de poros, sendo formado principalmente por microporos. Foi realizada a caracterização química por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, pelo método de Boehm e pela avaliação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}). O carvão ativado apresentou caráter ácido, tendo como predominância grupos carboxílicos e fenólicos em sua superfície o que foi confirmado pelo baixo valor do pH_{PCZ} 2,7.

Ao analisar as condições mais favoráveis para o processo de adsorção, foi observado que o desempenho da adsorção da fenilalanina é afetado pelo pH inicial da solução, com o pior resultado em pH mais ácido, devido à repulsão eletrostática, e resultados similares em pHs acima de 4. Sendo assim, os ensaios foram realizados em pH 6, o mais próximo do natural da solução deste aminoácido. Apesar de a maioria dos trabalhos relatar que uma menor granulometria aumenta o desempenho do carvão ativado, por aumentar a área de contato entre o adsorvente e o adsorvato, não houve diferença entre as granulometrias menor que 0,500 mm e entre 0,500 e 0,841 mm. Tal fato pode ser explicado pelo menor contato entre adsorvato e adsorvente na menor granulometria, devido à baixa densidade. Desta forma, a granulometria intermediária foi escolhida para prosseguimento do trabalho, pelo maior rendimento desta granulometria. Foi observado que a quantidade de fenilalanina adsorvida aumentou com o acréscimo da quantidade (massa) do adsorvente, devido ao conseqüente aumento na quantidade de sítios de adsorção ativos disponíveis.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor descreveu o início do processo de adsorção, denotando mecanismo de adsorção química. Uma

segunda fase, mais lenta, pode ser descrita pelo modelo de difusão intrapartícula, em que as moléculas de adsorvato difundem-se através dos poros do material para que a adsorção ocorra mais internamente. O equilíbrio foi alcançado após 6 h de tempo de contato, porém com o aumento de temperatura, foi observada a suposta degradação da fenilalanina. Os dados do equilíbrio indicaram que a adsorção é favorável e foi melhor descrita pelo modelo de isoterma de Langmuir, denotando dessa forma uma adsorção homogênea, ocorrendo em monocamadas.

A análise termodinâmica demonstrou que a adsorção da fenilalanina é espontânea nas três temperaturas estudadas, e que o processo é exotérmico. Por todos os resultados encontrados, foi considerado que forças químicas e físicas estão envolvidas no processo de adsorção da fenilalanina pelo carvão ativado produzido. Os resultados apresentados neste estudo indicam que o resíduo sólido gerado durante o processo de produção de biodiesel a partir de grãos de café defeituosos apresenta grande potencial como adsorvente alternativo para a remoção de fenilalanina, nos processos de produção de hidrolisados protéicos destinados aos portadores de fenilcetonúria.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Verificar o efeito da ativação química por outros agentes ativantes no desempenho do adsorvente.
2. Efetuar estudos de adsorção utilizando outros aminoácidos e misturas de aminoácidos.
3. Efetuar estudos de adsorção de outros compostos (metais pesados, corantes, etc.).
4. Produzir carvões ativados com o objetivo de remover aminoácidos a partir de outros resíduos sólidos, como sabugo de milho, borra de café, cascas de café, etc.
5. Verificar a viabilidade da aplicação da carbonização por microondas em outros resíduos.
6. Realizar estudos mais criteriosos sobre o efeito do pH na adsorção da fenilalanina em solução.

8. APÊNDICES

Apêndice A - Resultados de ajustes de modelos cinéticos para outras temperaturas

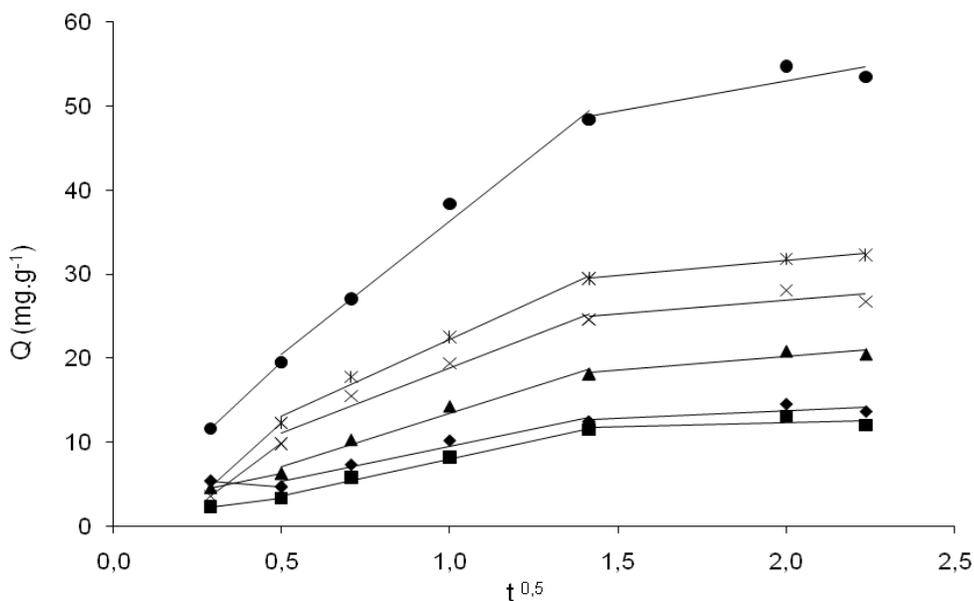


Figura A1: Cinética de difusão intrapartícula da adsorção de fenilalanina pelo carvão ativado produzido, a 35 °C. pH inicial 6, dosagem do adsorvente de 10 g.L⁻¹, concentração inicial de fenilalanina ◆ 200 mg.L⁻¹, ■ 300 mg.L⁻¹, ▲ 500 mg.L⁻¹, × 750 mg.L⁻¹, * 1000 mg.L⁻¹, ● 1500 mg.L⁻¹.

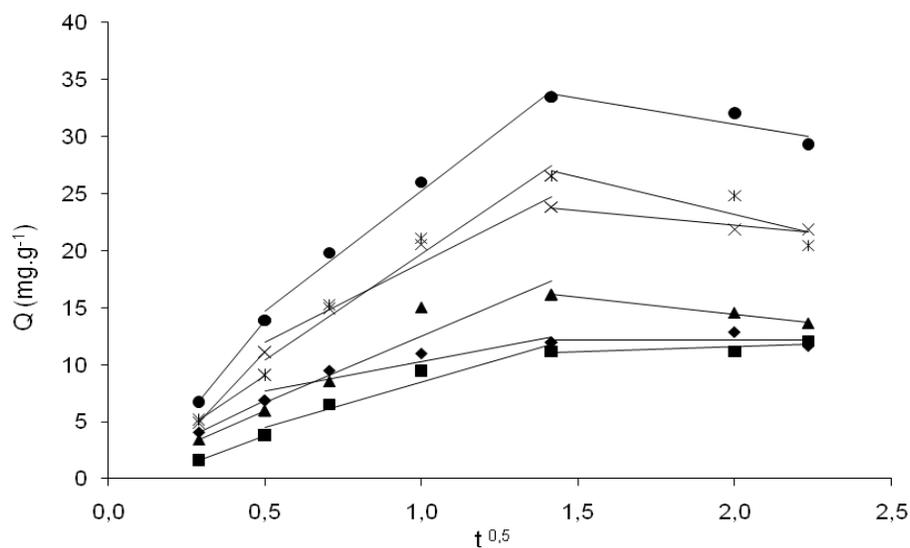


Figura A2: Cinética de difusão intrapartícula da adsorção de fenilalanina pelo carvão ativado produzido, a 45 °C. pH inicial 6, dosagem do adsorvente de 10 g.L⁻¹, concentração inicial de fenilalanina ◆ 200 mg.L⁻¹, ■ 300 mg.L⁻¹, ▲ 500 mg.L⁻¹, × 750 mg.L⁻¹, * 1000 mg.L⁻¹, ● 1500 mg.L⁻¹.

Apêndice B - Resultados de ajustes de modelos de equilíbrio para outras temperaturas

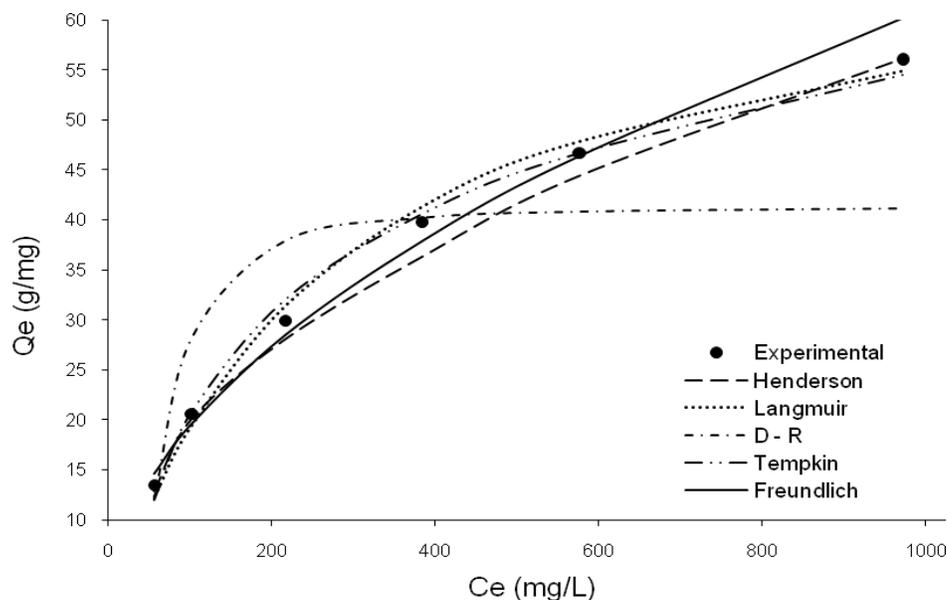


Figura B1: Isoterma de adsorção da fenilalanina pelo carvão ativado produzido, a 35 °C. pH inicial 6, dosagem do adsorvente de 10 g.L⁻¹, 6 horas de contato. As linhas representam os ajustes dos modelos estudados, conforme legenda.

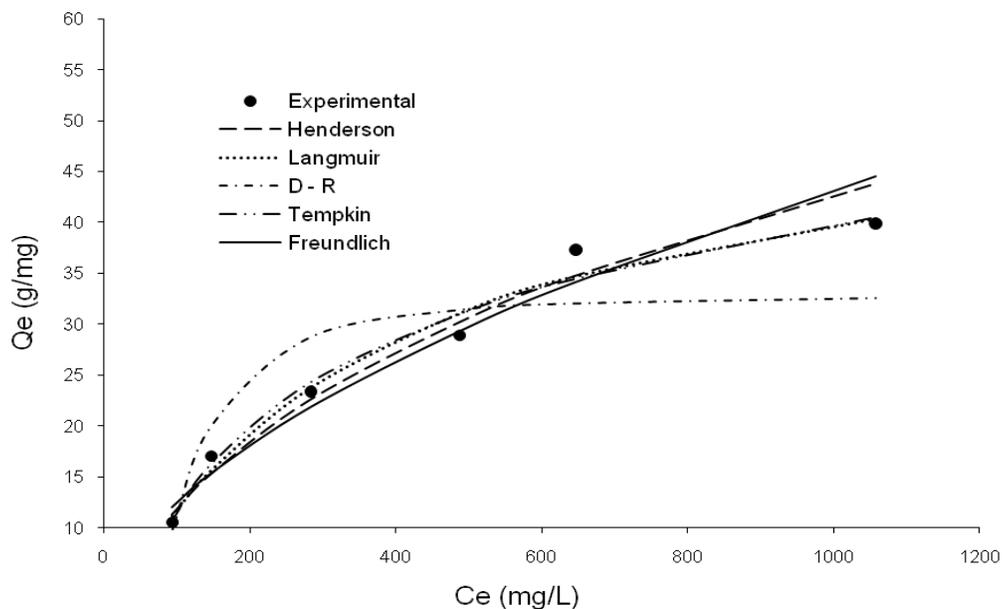


Figura B2: Isoterma de adsorção da fenilalanina pelo carvão ativado produzido, a 45 °C. pH inicial 6, dosagem do adsorvente de 10 g.L⁻¹, 6 horas de contato. As linhas representam os ajustes dos modelos estudados, conforme legenda.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADACHI, S.; KIMURA, S.; MURAKAMI, K.; MATSUNO, R.; YOKOGOSHI. Separation of peptide groups with definite characteristics from enzymatic protein hydrolysate. *Agric. Biol. Chem.*, v. 45, p. 925-932, 1991.
- AGRESTI, P.D.C.; FRANCA, A.S.; OLIVEIRA, L.S.; AUGUSTI, P. Discrimination between defective and non-defective Brazilian coffee beans by their volatile profile. *Food Chemistry*, v. 106, p. 787-796, 2008
- AJMAL, M.; RAO, R.A.K.; KHAN, M.A. Adsorption of copper from aqueous solution on *Brassica cumpestris* (mustard oil cake). *Journal of Hazardous Materials*, v. 122, p. 177-183, 2005.
- AKSU, Z., TATH, A.Í., TUNÇ, Ö., A comparative adsorption/biosorption of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters. *Chem. Eng. Journal* v. 142, p. 23-39, 2008.
- AL-ANBER, Z. A.; MATOUQ, M. A. D. Batch adsorption of cadmium ions from aqueous solution by means of olive cake. *Journal of Hazardous Materials*, v. 151, p. 194-201, 2008.
- ALBUQUERQUE-JUNIOR, E. C. *Carvão ativado do mesocarpo do coco verde – produção, otimização e aplicação na adsorção do corante Remazol black B*. Recife: Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco, 2002. 72 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).
- ALI, I.; GUPTA, V. K. Advances in water treatment by adsorption technology. *Nature Protocols*, v. 1, n. 6, p. 2661-2667, 2006.
- ALVES, R. W. *Extração de Corantes de Urucum por Processos Adsorptivos utilizando Argilas Comerciais e Coloidal Gas Aphrons*. Florianópolis: Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, 2005. 173 p. (Tese, Doutorado em Engenharia Química).
- ANIA, C.O.; PARRA, J.B.; PIS, J.J. Effect of Texture and Surface Chemistry on Adsorptive Capacities of Activated Carbons for Phenolic Compounds Removal. *Fuel Processing Technology*, v. 77-78, p. 337-343, 2002.
- ARSLANOGLU, F.N.; KAR, F.; ARSLAN, N. Adsorption of dark coloured compounds from peach pulp by using powdered-activated carbon. *Journal of Food Eng.*, v. 71, p. 156-163, 2005.
- BACCAR, R.; BOUZID, J.; FEKI, M.; MONTIEL, A., Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. *J. Hazard. Mater.*, 2008, doi:10.1016/j.jhazmat.2008.06.041
- BANAT, F.; AL-ASHEH, S.; AL-MAKHADMEH, L. Evaluation of the use of raw and activated date pits as a potential adsorbents for dye containing waters. *Process Biochemistry*, v. 39, p. 193 – 202, 2003.
- BANSAL, R. C.; GOYAL, M. *Activated Carbon Adsorption*, Boca Raton: Taylor & Francis, 2005. 497 p.
- BANSODE, R.R.; LOSSO, J.N.; MARSHALL, W.E.; RAO, R.M.; PORTIER, R.J. Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell- and almond shell-based granular activated carbons. *Bioresource Technology*, v. 90, p. 175–184, 2003.

- BARBOSA, M. *Estudo cinético de Adsorção, Modelagem Dinâmica e Otimização de Processo Contínuo de Purificação de Cefalosporina C*. Campinas: Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP, 1998. 167p. (Tese, Doutorado em Engenharia de Alimentos).
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA P. P. The determination of pore volume and area distributions in pure substances. *Journal of American Chemical Society*, v. 73, p. 373, 1951.
- BARROS, A. R. B. *Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes*. Florianópolis: Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, 2001. 89 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).
- BARTON, S. S.; EVANS, B. J. M.; HALLIOP, E.; MACDONALD, F. A. J. Acidic and basic sites on the surface of porous carbon. *Carbon*, v. 35, p. 1361-1366, 1997.
- BAŞAR, C. A. Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot. *Journal of Hazardous Materials B*, v. 135, p. 232-241, 2006.
- BEHNAMFARD, A.; SALARIRAD, M. M. Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, p. 127–133, 2009.
- BERNARDO, E.C.; EGASHIRA, R.; KAWASAKI, J. Decolorization of molasses' wastewater using activated carbon prepared from cane bagasse. *Carbon*, v. 35, p. 1217–1221, 1997.
- BIZZOTTO, C. S. *Obtenção de hidrolisados protéicos de arroz com baixo teor de fenilalanina: emprego da pancreatina e da corolase pp*. Belo Horizonte: Faculdade de Farmácia da UFMG. 2005. 98 p. (Dissertação, Mestrado em Ciência de Alimentos).
- BIZZOTTO, C.S.; BIASUTTI, E.A.R.; SILVA, V.D.M.; AZEVEDO, K.V.; JUNQUEIRA, R.G.; SILVESTRE, M.P.C. Uso da pancreatina e do carvão ativado no preparo de hidrolisados protéicos de arroz com baixo teor de fenilalanina. *Rev. Bras. Ciên. Farm.*, 2006a.
- BIZZOTTO, C.S.; CAPOBIANGO, M.; BIASUTTI, E.A.R.; SILVA, V.D.M.; JUNQUEIRA, R.G.; SILVESTRE, M.P.C. Hidrolisados protéicos de arroz com baixo teor de fenilalanina, obtidos pela ação da corolase pp e uso do carvão ativado. *Rev. Ciên. Agrotec.*, v. 30, n. 2, p. 308-316, 2006b.
- BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, v. 40, p. 145-149, 2002.
- BOEHM, H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon*, v. 32, p. 759-769, 1994.
- BORBA, C. E. *Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, 2006. 145 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).
- BOUCHER, J., STEINER, Z., MARISON, I.W. Bio-sorption of atrazine in the press cake from oil seeds. *Water Research*, v. 41, p. 3209-3216, 2007.
- BOURKE, J.; MANLEY-HARRIS, M.; FUSHIMI, C.; DOWAKI, K.; NUNOURA, T.; ANTAL, M. J. Do all carbonized charcoals have the same chemical structure? A model of the chemical structure of carbonized charcoal. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 46, p. 5954-5967, 2007.

- BRANDÃO, P. C. *Avaliação do Uso do bagaço de cana como adsorvente para remoção de contaminantes derivados do petróleo, de efluentes*. Uberlândia: Faculdade de Engenharia Química da UFU, 2006. 147 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 60, p. 301-319, 1938.
- CAMARGO, J. R.; GODOY J. R.; E.; EBINUMA, C. D. An evaporative and desiccant cooling system for air conditioning in humid climates. *J. Braz. Soc. Mech. Sci. & Eng.* v. 27, n. 3, p. 243-247, 2005.
- CAMPOS, P. R. F. *Ativação de Carvão em Reator de Leito Fluidizado*. Maringá: Universidade Estadual de Maringá. 1996. 163 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).
- CAPOBIANGO, M. *Extração das proteínas do fubá de milho e obtenção de hidrolisados protéicos com baixo teor de fenilalanina*. Belo Horizonte: Faculdade de Farmácia da UFMG. 2006. 78 p. (Dissertação, Mestrado em Ciência de Alimentos).
- CIOLA, R. *Fundamentos da Catálise*. São Paulo: Editora da USP: Moderna 1, 1981. 377 p.
- CLARKE, R. J. Grading, storage, pre-treatments and blending. In: CLARKE, R. J.; MACRAE, R. (Eds.) *Coffee technology*, London: Elsevier applied Science, 1987, v. 2, p. 35-58.
- CLAUDINO, A. *Preparação de Carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes*. Florianópolis: Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. 2003. 90 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).
- COELHO, K. F. *Avaliação química e sensorial da qualidade do café de bebida estritamente mole após a inclusão de grãos defeituosos*. Lavras: UFLA, 2000. 96 p. (Dissertação, Mestrado em Ciência dos Alimentos).
- COELHO, K. F.; PEREIRA, R. G. F. A. Influência de grãos defeituosos em algumas características químicas do café cru e torrado. *Ciênc. Agrotec.*, v. 26, n. 2, p. 375-384, 2002.
- COUTINHO, B. M. F.; GOMES, S. A.; TEIXEIRA, G. V. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno. *Química Nova*, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.
- CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, *Bioresource Technology*, v. 97, p. 1061-1085, 2006.
- CUSSLER, E. L. *Diffusion: mass transfer in fluid systems*. 2. ed. New York: Cambridge University, 1997. 580 p.
- DANESHVAR, N.; SALARI, D.; ABER, S. Chromium adsorption and Cr(VI) reduction to trivalent chromium in aqueous solutions by soya cake. *Journal of Hazardous Materials B*, v. 94, p. 49-61, 2002.
- DE MARCO, L. M.; DELVIVO, F.M.; SILVA, V.D.M.; COELHO, J.V.; SILVESTRE, M.P.C. Imobilização da papaína em carvão ativado e em alumina, visando sua utilização no preparo de formulações dietéticas. *Tecno-Lóg.*, v. 8, n. 1, p. 83-89, 2004.
- DELVIVO, F.M.; DE MARCO, L.M.; SILVA, V.D.M.; COELHO, J.V.; SILVESTRE, M.P.C. Uso de carvão ativado e de Amberlite XAD-4 para remoção de fenilalanina

- de hidrolisados de soro de leite, obtidos pela ação da pancreatina. *Tecno-Lóg.*, v. 8, n. 2, 2004.
- DI BERNARDO, L. *Métodos e técnicas de tratamento de água* - 2 v. 2. ed. Rio de Janeiro: ABES, 2005. 1566 p.
- DIAS, J.M.; ALVIM-FERRAZ, M.C.M.; ALMEIDA, M.F.; RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review. *Journal of Environmental Management*, v. 85, p. 833–846, 2007.
- DIEZ, S.; LEITÃO, A.; FERREIRA, L.; RODRIGUES, A. Adsorption of phenylalanine onto polymeric resins: equilibrium, kinetics and operation of a parametric pumping unit. *Separation and Purification Technology*, v. 13, p. 25-35, 1998.
- DO, D.D. *Adsorption analysis: equilibria and kinetics*. London: Imperial College Press, 1998. v.2, p. 916.
- DUBININ, M. M.; RADUSHKEVICH, L. V. The equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, v. 55, p. 327–329, 1947.
- ELOVICH, S. Y.; ZAHBROVA, G. M. Mechanism of the catalytic hydrogenation of ethylene on nickel. I. Kinetics of the process. *J. Phys. Chem.*, v. 13, p. 1761–1764, 1939.
- FÁVERE, V. T. *Adsorção dos íons Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) pelo biopolímero quitina quitosana e pelas quitosanas modificadas*. Florianópolis: Centro de Ciências Físicas e Matemáticas da Universidade Federal de Santa Catarina, 1994. 153 p. (Tese, Doutorado em Química).
- FERNANDES, R. *Adsorventes Alternativos para Remoção de Fenol em Solução Aquosa*. Florianópolis: Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, 2005. 78 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).
- FIGUEIREDO, L. M. J.; PEREIRA, R. F. M.; FREITAS, M. M.; ÒRFÃO, M. J. J. Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbon*, v. 37, p. 1379-1389, 1999.
- FIGUEIRÓ-FILHO, E. A.; LOPES, A. H. A.; SENE FONTE, F. R. A. Maternal phenylketonuria: a case report. *Rev. Bras. Ginecol. Obstet.*, v. 26, n. 10, p. 813-817, 2004.
- FOUST, S. A.; WENZEL, A.; CLUMP, W. C.; MAUS, L.; ANDERSEM, B.L. *Princípios das Operações Unitárias*. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 1982. 684 p.
- FRANCA, A. S., MENDONÇA, J. C. F., OLIVEIRA, S. D. Composition of green and roasted coffees of different cup qualities. *LWT*, v. 38, p. 709-715, 2005a.
- FRANCA, A. S., OLIVEIRA, L. S., MENDONÇA, J. C. F., SILVA, X. A. Physical and chemical attributes of defective crude and roasted coffee beans. *Food Chemistry*, v. 90, p. 89–94, 2005b.
- FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Chemistry of Defective Coffee Beans. In: KOEFFER, E. N. (Ed.) *Progress in Food Chemistry*. New York: Nova Science Publishers, 2008, p. 105-238.
- FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Coffee Processing Solid Wastes: Current Uses and Future Perspectives. In: ASHWORTH, G. S.; AZEVEDO, P. (Eds.) *Agricultural Wastes*. New York: Nova Science Publishers, 2009, p. 155-189.

- FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; FERREIRA, M. E. Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds. *Desalination*, v. 249, p. 267-272, 2009.
- FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; NUNES, A. A.; ALVES, C. C. O. Microwave assisted thermal treatment of defective coffee beans press cake for the production of adsorbents. *Bioresource Technology*, v.101, p. 1068–1074, 2010.
- FREUNDLICH, H.M.F. Über die adsorption in lösungen. *Z. Phys. Chem.*, v. 57, p. 385-470, 1907.
- GARNIER, C.; GORNER, T. VILLIÉRAS, F.; DE DONATO, P.; POLAKOVIC, M.; BERSILLON, J. L.; MOCHOT, L. J. Activated carbon surface heterogeneity seen by parallel probing by inverse liquid chromatography at the solid/liquid interface and by gas adsorption analysis at the solid/gas interface. *Carbon*, v. 45, p. 240–247, 2007.
- GIRGIS, B. S.; ATTIA, A. A.; FATHY, N. A. Modification in adsorption characteristics of activated carbon produced by H₃PO₄ under flowing gases. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 299, p. 79–87, 2007.
- GONZALEZ-SERRANO, E.; CORDERO, T.; RODRIGUEZ-MIRASOL, J.; COTORUELO, L.; RODRIGUEZ, J. J. Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H₃PO₄ activation of lignin from kraft black liquors. *Water Research*, v. 38, p. 3043–3050, 2004.
- GORNER, T.; VILLIÉRAS, F.; POLAKOVIC, M.; DE-DONATO, P.; GARNIER, C.; PAIVA-CABRAL, M.; BERSILLON, J. L. Inverse Liquid Chromatography Investigation of Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces: Phenylalanine on Activated Carbon. *Langmuir*, v. 18, n. 22, p. 8546-8552, 2002.
- GRAVINA, O.S. Fenilcetonúria. Disponível em: <<http://www.ufv.br/dbg/trab2002/DHG/DHG009.htm>>. Acesso em 21 jul. 2008.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2. ed. London: Academic Press, 1982. p. 40-48.
- GRZEGORCZYK, D. S.; G. CARTA. Frequency response of liquid-phase adsorption on polymeric adsorbents. *Chemical Engineering Science*, v. 52, n. 10, p. 1589-1608, 1997.
- GÜRSES, A.; KARACA, S.; DOGAR, Ç.; BAYRAK, R.; AÇIKYILDIZ, M.; YALÇIN, M. Determination of adsorptive properties of clay/water system: methylene blue sorption. *J. Colloid and Interface Science*, v. 269, p.310-314, 2004.
- GUILARDUCI, V.V.S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Química Nova*, v. 29, n. 6, p. 1226-1232, 2006.
- GUO, Y.; ROCKSTRAW, D. A. Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 1513–1521, 2007.
- HENDERSON, S. M. A basic concept of equilibrium moisture. *Agricultural Engineering*, v. 33, p. 29–32, 1952.
- HIRATA, M.; KAWASAKI, N.; NAKAMURA, T.; MATSUMOTO, K.; KABAYAMA, M.; TAMURA, T.; TANADA, S. Adsorption of Dyes onto Carbonaceous Materials Produced from Coffee Grounds by Microwave Treatment. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 254, p.17-22, 2002.

- HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, v. 136, p. 681–689, 2006.
- HO, Y.S.; McKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Eng Journal*, v. 70, p. 115-124, 1998.
- HO, Y.S.; McKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Res.*, v. 34(3), p. 735-42, 2000.
- HOMEM, E. M. *Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado*, Campinas: Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, 2001, 112 p. (Tese, Mestrado em Engenharia Química).
- IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 11, p. 1966-2005, 2007.
- ISHIZAKI, C.; MARTI, I., Surface oxide structures on a commercial activated carbon. *Carbon*, v. 19, n. 6, p. 409-412, 1981.
- IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada). *Reporting Physisorption data for gas/solid systems*. v. 54, p. 2201-2218, 1982.
- JOHNS, M.M.; MARSHALL, W.E.; TOLES, C.A. The effect of activation method on the properties of pecan shell-activated carbons. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 74, p. 1037–1044, 1999.
- JUNG, W. M.; AHN, H. K.; LEE, Y.; KIM, P. K.; RHEE, S. J.; PARK, T. J.; PAENG, J. K. Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (GAC), *Microchemical Journal*, v. 70, p. 123-131, 2001.
- KAIKAKE, K.; HOAKI, K.; SUNADA, H.; DHAKAL, R. P.; BABA, Y. Removal characteristics of metal ions using degreased coffee beans: Adsorption equilibrium of cadmium(II), *Bioresource Technology*, v. 98, p. 2787-2791, 2007.
- KARAGÖZ, S.; TAY, T.; UCAR, S.; ERDEM, M. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption, *Bioresource Technology*, v. 99, p. 6214-6222, 2008.
- KEANE, M. A., The Removal of Copper and Nickel from Aqueous Solution Using Y Zeolite Ion Exchangers. *Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Eng. Aspects*, v. 138, p. 11-20, 1998.
- KHAMBHATY, Y.; MODY, K.; BASHA, S.; JHA, B. Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*. *Chemical Engineering Journal*, v. 145, p. 489–495, 2009.
- KITAGAWA, T.; OWADA, M.; AOKI, K.; ARAI, S.; OURA, T.; MATSUDA, I.; IGARASHI, Y.; TADA, K.; KATAYAMA, S.; HASHIDA, W. Treatment of phenylketonuria with a formula consisting of low-phenylalanine peptide. *Enz.*, v. 38, p. 321-327, 1987.
- KRUK, M., JARONIEC, M., SAYARI, A. Adsorption study of surface properties of MCM-41 materials of different pore sizes. *J. Phys. Chem. B*, v. 101 p. 583-589, 1997.
- KUMAR, K. V.; PORKODI, K. Mass transfer, kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using *Paspalum notatum*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 146, p. 214–226, 2007.

- KUMAR, K.V.; SIVANESAN, S. Pseudo second order kinetic models for safranin onto rice husk: Comparison of linear and non-linear regression analysis. *Process Biochemistry*, v. 41, p. 1198-1202, 2006.
- KUMAR, V.; SIVANESAN, S.; RAMAMURTHI, V. Adsorption of malachite green onto *Pithophora* sp., a fresh water algae: equilibrium and kinetic modeling. *Process Biochem.* v.40, p. 2865–2872, 2005.
- LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, v. 24, p. 1–39, 1898.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 40, p. 1361-1403, 1918.
- LATINI, A. A. F.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Removal of phenylalanine from aqueous solutions by sorbents prepared from spent coffee grounds activated by phosphoric acid. In: INTERNATIONAL CONFERENCE IN GREEN AND SUSTAINABLE CHEMISTRY FOR DEVELOPING COUNTRIES, 5, 2008, Cairo – Egito. *Abstracts...*, 2008. p. 92.
- LÁZARO, D.A.; MANSUR, M.B.; FRANCA, A.S.; OLIVEIRA, L.S.; ROCHA, S.D.F. Performance of cold-pressed cake from *Raphanus sativus* (L. Var.) oilseeds, a solid residue from biodiesel production, as adsorbent for basic dyes. *International Journal of Chemical Engineering*, v. 1, p. 289-302, 2008.
- LE PAGE, J. F.; COSYNS, J.; COURTY, P. FREUND, E.; FRANCK, J. P.; JACQUIN, Y.; JUGUIN, B.; MARCILLY, C.; MARTINO, G.; MIQUEL, J.; MONTARNAL, R.; SUGIER, A.; VAN LANDEGHEM, H. *Applied heterogeneous catalysis: design, manufacture, use of solid catalysis*. Paris: Technip Editions, 1987. 515 p.
- LEE, J. W.; NGUYEN, T. P. B.; MOON, H. Adsorption and desorption of phenylalanine and tryptophane on a nonionic polymeric sorbent. *J. Chem. Eng.*, v. 23, n. 5, p. 812-818, 2006.
- LEHNINGER, A. L. *Fundamentos de Bioquímica*. São Paulo: Sarvier, 1980. 463p.
- LIU, Y.; LIU, Y. J. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separation and Purification Technology*, v.61, p. 229–242, 2008.
- LONG, D.; ZHANG, R.; QIAO, W. ZHANG, L.; LIANG, X.; LING, L. Biomolecular adsorption behavior on spherical carbon aerogels with various mesopore sizes. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 331, p. 40–46, 2009.
- LOPES, D. C. F.; SILVA, V. D. M.; MORAIS, H.A.; MARES-GUIA, T. R.; SANTORO, M. M.; FIGUEIREDO, A. F. S.; SILVESTRE, M. P. C. Uso do carvão ativado para retirada de fenilalanina de hidrolisados enzimáticos de leite em pó desnatado para fenilcetonúricos. *Rev. Bras. Nutr. Clín.*, v. 17, p. 130-136, 2002.
- LOPEZ-BAJONERO, L.J.; LARA-CALDERON, P.; GALVEZ-MARISCAL, A.; VELASQUEZ-ARELLANO, A.; LOPEZ-MUNGUÍA, A. Enzymatic production of a lowphenylalanine product from skim milk powder and caseinate. *J. Food Sci.*, v. 56, n. 4, p. 938-942, 1991.
- LOPEZ-RAMON, M. V.; STOECKLI, F.; MORENO-CASTILLA, C.; MARIN-CARRASCO, F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques, *Carbon*, v. 37, p. 1215-1221, 1999.
- MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento). *Histórico da Estimativa de Safra de Café*. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/>> 2008. Acesso em: 24 set. 2008.

- MASEL, R. I. *Principles of Adsorption and Reaction on solid Surfaces*. New York: John Wiley & Sons, 1996. 804 p.
- MAZZAFERA, P. Chemical composition of defective coffee beans. *Food Chemistry*, v. 64, p. 547-554, 1999.
- MENDONÇA, J.C.F.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L.S.; NUNES, M. Chemical characterisation of non-defective and defective green arábica and robusta coffees by electrospray ionization-mass spectrometry (ESI-MS). *Food Chemistry*, v. 111, p. 490-497, 2008.
- MENÉNDEZ, J. A.; ILLÁN-GÓMEZ, M. J.; LEÓN Y LEON, C. A.; RADOVIC, L. R. On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons. *Carbon*, v. 33, p. 1655-1657, 1995.
- MIRA, N. V. M.; MARQUEZ, U. M. L. Diagnoses and treatment of phenylketonuria. *Rev. Saúde Pública*, v. 34, n.1, p. 86-96, 2000.
- MOHANTY, K.; JHA, M.; MEIKAP, B. C.; BISWAS, M.N. Preparation and Characterization of Activated Carbons from Terminalia Arjuna Nut with Zinc Chloride Activation for the Removal of Phenol from Wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 44, n. 11, 2005
- MONTEIRO, L.T.B.; CANDIDO, L.M.B. Phenylketonuria in Brazil: evolution and cases. *Rev. Nutr. Campinas*, v. 19, n. 3, p.381-387, 2006.
- MOREIRA, M. J. A.; FERREIRA, L. M. G. A. Equilibrium studies of phenylalanine and tyrosine on ion-exchange resins. *Chemical Engineering Science*, v. 60, p. 5022 – 5034, 2005.
- MORENO-CASTILLA, C. Eliminación de Contaminantes Orgânicos de las aguas mediante adsorción em materiales de carbón. In: RODRÍGUEZ-REINOSO, F. (Ed.) *Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales*. Madrid: Ediciones CYTED, 2004. p. 53-78.
- MORENO-CASTILLA, C.; RIVERA-UTRILLA, J. Carbon materials as adsorbents for the removal of pollutants from the aqueous phase. *Materials Research Society Bulletin*, v. 26, p. 890–894, 2001.
- MORENO-CASTILLA, M.; LOPEZ-RAMÓN, V. M.; CARRASCO-MARÍN, F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. *Carbon*, v. 38, p. 1995-2001, 2000.
- MOSZCZYNSKI, P.; IDIZIAK, J. Preparation of enzymatic hydrolysates of casein depleted in phenylalanine. *App. Biochem. Microbiol.*, v. 29, p. 302-306, 1993.
- MUSSATTO, S. I.; ROBERTO, I. C. Avaliação de diferentes tipos de carvão ativo na destoxificação de hidrolisado de palha de arroz para produção de xilitol. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, v. 24, n. 1, p. 94-100, 2004.
- NAMANE, A.; MEKARZIA, A.; BENRACHEDI, K.; BELHANECHÉ-BENSEMRA, N.; HELLAL, A. Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with ZnCl₂ and H₃PO₄. *J. Hazard. Mat.*, v. 119, p. 189-194, 2005.
- NAMASIVAYAM, C.; KAVITHA, D. IR, XDR, and SEM studies on the mechanism of adsorption of dyes and phenols by coir pith carbon from aqueous phase. *Microchemical Journal*, v. 82, p. 43–48, 2006.
- NASCIMENTO, L. C. *Avaliação do processo de extração de fenilalanina com adogen 464 pela técnica de membranas líquidas surfatantes*. Belo Horizonte: Escola de

- Engenharia da UFMG, 2006. 169 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).
- NCIBI, M. C.; MAHJOUR, B.; SEFFEN, M. Investigation of the sorption mechanisms of metal-complexed dyes onto *Posidonia oceanica* (L.) fibres through kinetic modeling analysis. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 5582-5589, 2008.
- NUNES, A. A. *Produção de adsorvente a partir de resíduo sólido da produção de biodiesel de óleo de café*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2008. 78 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).
- NUNES, A. A.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Activated carbons from waste biomass: An alternative use for biodiesel production solid residues. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 1786–179, 2009.
- NUPAD (Núcleo de Ações e Pesquisa em Apoio Diagnóstico – Faculdade de Medicina UFMG). *Triagem neonatal para Fenilcetonúria*. Disponível em: <<http://www.nupad.medicina.ufmg.br/triagem/fenilconceito.htm>>. Acesso em 22 jul. 2008.
- O'CONNOR, J. A., HOKURA, A., KISLER, J. M., SHIMAZU, S., STEVENS, G. W., KOMATSU, Y. Amino acid adsorption onto mesoporous silica molecular sieves. *Separation and Purification Technology*, v. 48, p. 197–201, 2006.
- OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S. Low-Cost Adsorbents from Agri-Food Wastes. In: GRECO, L. V.; BRUNO, M. N. (Eds.) *Food Science and Technology: New Research*. New York: Nova Publishers, 2008, p. 171-209.
- OLIVEIRA, W. E.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; ROCHA, S. D. Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, p. 1073-1081, 2008a.
- OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S. ; ALVES, T.M.; ROCHA, S.D.F. Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters, *Journal of Hazardous Materials*, v. 155, p. 507-512, 2008b.
- OLIVEIRA, L.S.; FRANCA, A. S.; CAMARGOS, R.R.S.; FERRAZ, V.P. Coffee oil as a potential feedstock for biodiesel production. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 3244-3250, 2008c.
- OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S. ; OLIVEIRA, V.F.; SALLES, A. Use of Crambe Abyssinica Press Cake as a Biosorbent for Wastewater Treatment. In: PROCEEDINGS OF THE 2009 INTERNATIONAL CONFERENCE ON CHEMICAL, BIOLOGICAL & ENVIRONMENTAL ENGINEERING, Cingapura, 2009. p. 25-28.
- ONAL, Y. Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, p. 1719-1729, 2006.
- OUTINEN, M.T.; TOSSAVAINEN, O.; HARJU, M.; LINKO, P. *Method for removing phenylalanine from proteinaceous compositions, a product so obtained and use thereof*. Valio Oy, Helsinki, Finland, Patents US 5547687, A23J3/34B4; A23J3/34C; A23L1/015E2; A61K38/01B; A61K38/01D6. 12/09/1994; 20/08/1996.
- PALANISAMY, P. N.; SIVAKUMAR, P. Kinetic and isotherm studies of the adsorption of Acid Blue 92 using a low-cost non-conventional activated carbon. *Desalination*, v. 249, p. 388–397, 2009.

- PARKS, G. A. Adsorption in the Marine Environment. In: SKIRROW, G.; RILEY J. P. (Ed.) *Chemical Oceanography*. 2 ed. New York: Academic Press, 1975. v. 1, p. 241-308.
- PATNUKAO, P.; PASAVANT, P. Activated carbon from Eucalyptus camaldulensis Dehn bark using phosphoric acid activation. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 8540–8543, 2008.
- PERUCH, B. M. G. *Adsorção de corantes Têxteis em solução aquosa sobre carvão ativado e alumina ativada*. Florianópolis: Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, 1997. 76 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).
- PERUZZO, L.C. *Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo*. Florianópolis: Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, 2003. 80 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).
- POLLARD, S. J. T.; FOWLER, G. D.; SOLLARS, C. J.; PERRY, R. Low-cost Adsorbents for Waste and Wastewater Treatment: a review. *Sci. Total Environ.*, v. 116, p. 31-52, 1992.
- PRAHAS, D.; KARTIKA, Y.; INDRASWATI, N.; ISMAJI, S. Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. *Chemical Engineering Journal*, v. 140, p. 32–42, 2008.
- PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O. I.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; SUÁREZ-GARCÍA, F.; TASCÓN, J. M. D. Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic. *Carbon*, v. 43, p. 2857–2868, 2005.
- PUZIY, O. I.; PODDUBNAYA, A.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; SUÁREZ-GARCÍA, F.; TASCÓN, J.M.D. Synthetic carbons activated with phosphoric acid III: Carbons prepared in air. *Carbon*, v. 41, p. 1181–1191, 2003.
- RAO, R. A. K.; KHAN, M. A. Removal and recovery of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions from single and multimetal systems by batch and column operation on neem oil cake (NOC). *Separation and Purification Technology*, v. 57, p. 394–402, 2007.
- REFFAS, A.; BERNADETA, V.; DAVIDA, B.; REINERTA, M.; LEHOCINEB, M. B.; DUBOISC, M.; BATHISSEC, N.; DUCLAUX, L. Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL. *Journal of Hazardous Materials*, 2009. In press.
- RITCHIE, A.G. Alternative to the Elovich equation for the kinetics of adsorption of gases on solids. *J. Chem. Soc – Faraday Trans.*, v. 73, p.1650–1653, 1977.
- ROCHA, W. D. *Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos*. Ouro Preto: Escola de Minas da UFOP. 2006. 106 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Mineral).
- RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. El carbón activado como adsorbente en descontaminación ambiental. In: RODRÍGUEZ-REINOSO, F. (Ed.) *Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales*. Madrid: Ediciones CYTED, 2004. p. 37-52.
- RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Advances in colloid and interface Science*, v. 76-77, p. 271-294, 1998.

- ROMÃO, C. C.; SALVADOR, L.; LOPES, T. A.; BARROS, R. M.; CONEGLIAN, C. M. R.; BRITO, N. N.; SOBRINHO, G. D.; TONSO, S.; PELEGRINI, R. *Tratamento de efluentes da indústria de curtume*. III Fórum de Estudos Contábeis, Centro Superior de Educação Tecnológica (CESET, UNICAMP), p. 9. Campinas, 2003.
- RUTHVEN, D. M. *Encyclopedia of Separation Technology*, v. 1, p. 94-126, New York: John Wiley & Sons, 1997.
- SALAME, I. I.; BAANDORZ, J. T. Role of surface Chemistry in adsorption of phenol on activated carbons. *Journal of Colloids and Interface Science*, v. 264, p. 307-312, 2003.
- SAVOVA, D.; APAK, E.; EKINCI, E.; YARDIM, F.; PETROVA, N.; BUDINOVA, T.; RAZVIGOROVA, M.; MINKOVA, V. Biomass conversion to carbon adsorbents and gas. *Biomass and Bioenergy*, v. 21, p. 133–142, 2001.
- SCHNEIDER, E. L. *Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado*. Toledo: Centro de Engenharias e Ciências Exatas da UNIOESTE, 2008. 79 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).
- SHIELDS, J. E.; LOWELL, S. A method for the estimation of micropore volume and micropore surface area. *Powder Technology*, v. 36, p. 1–4, 1983.
- SHIMAMURA, S.; TAMURA, Y.; MIYAKAWA, H.; SAITO, H.; KAWAGUCHI, Y.; ISOMURA, N.; AKAZOME, Y.; OCHI, H.; KAWAMOTO, M. *Peptide mixture and products thereof*. Morinaga Milk Industry Co., Ltd., Tokio, Japan, Patents US 5952193, A23C 21/02; A23C 21/04; A23C 21/06; A61K 38/01. 14/04/1997; 14/09/1999.
- SILVA, V. A. *Influência dos grãos defeituosos na qualidade do café orgânico*. Lavras: Departamento de Ciência dos Alimentos da UFLA, 2005. 120 p. (Dissertação, Mestrado em Ciência dos Alimentos).
- SILVA, V.D.M.; DE MARCO, L.M.; DELVIVO, F.M.; AGUIAR, M.J.B.; COELHO, J.V.; SILVESTRE, M.P.C. Remoção de fenilalanina de hidrolisados de soro de leite para o preparo de formulação dietética. *Alimen. Nutr.*, 2006.
- SILVÉRIO, F.; REIS, M. J.; TRONTO, J.; VALIM, J. B. Adsorption of phenylalanine on layered double hydroxides: effect of temperature and ionic strength. *J Mater Sci*, v. 43, p. 434–439, 2008.
- SIVETZ, A. W.; DESROSIER, N. W. *Coffee technology*. Westport, Connecticut: AVI Publishing Company, 1979. 716 p.
- SOARES, A. G. *Adsorção de Gases em Carvão Ativado de Celulignina*. Campinas: Instituto de Física “Gleb Wataghin” da UNICAMP, 2001. 136 p. (Tese, Doutorado em Física).
- SOARES, J. L. *Remoção de Corantes Têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas*. Florianópolis: Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, 1998. 84 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).
- SOARES, R.L.D.; DELVIVO, F.M.; DE MARCO, L.M.; AGUIAR, M.J.B.; JUNQUEIRA, R.G.; FIGUEIREDO, A.F.S.; SILVESTRE, M.P.C. Emprego do carvão ativado para a remoção de fenilalanina de leite em pó. *Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos*, v. 22, n.1, p. 65-84, 2004.
- SRIHARI, V.; DAS, A. Comparative studies on adsorptive removal of phenol by three agro-based carbons: Equilibrium and isotherm studies. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 71, p. 274–283, 2008.

- STAVROPOULOS, G.G.; ZABANIOTOU, A.A. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 82, p. 79–85, 2005.
- SUÁREZ-GARCÍA, F.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; 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*, v. 75, p. 375–383, 2002.
- SUZUKI, M. *Adsorption Engineering*. Amsterdam: Elsevier Applied Science, 1990. 278 p.
- TAN, I.A.W.; HAMEED, B.H.; AHMAD, A.L. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, v. 127, p. 111-119, 2007.
- TAVARES, C. R. G.; VEIT, M. J.; COSSICHA, E. S.; GOMES-DA-COSTA, S. M.; GONZALES, A. M. Isotermas de Adsorção de Cobre (II) sobre Biomassa Fúngica Morta. In: Encontro Brasileiro de Adsorção, 4, 2003, Rio de Janeiro. *Anais...* Rio de Janeiro, 2003 p. 24-31.
- TEMPKIN, M.J.; PYZHEV, V. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron Catalysts. *Acta Physicochim. URSS*, v. 12, p. 217–256, 1940.
- TERZYK, A.P. Molecular properties and intermolecular forces-factors balancing the effect of carbon surface chemistry in adsorption of organics from dilute aqueous solutions. *J Col Int Sci*, v. 275, p. 9–29, 2004.
- TITUS, E.; KALKAR, A. K.; GAIKAR, V. G. Equilibrium Studies of Adsorption of Amino Acids on NAZSM-5 zeolite. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 223, p. 55-61, 2003.
- TOLES, A. C.; MARSHALL, E. W.; JOHNS, M. M. Surface functional groups on acid activated nutshell carbons, *Carbon*, v. 37, p. 1207-1214, 1999.
- TSAI, W.T., CHANG, C.Y., WANG, S. Y., CHANG, C. F., CHIEN, H.F., SUN, H.F., Preparation of activated carbons from corn catalyzes by potassium salts and subsequent gasification with CO₂. *Bioresourse Technology*, v. 78, p. 203-208, 2001.
- UDDIN, M.T.; ISLAM, M.A.; MAHMUD, S.; RUKANUZZAMAN, M. Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, p. 53–60, 2009.
- USDA (United States Department of Agriculture). *National Nutrient Database for Standard Reference*, Release 19, 2006.
- VAKROS, J.; KORDULI, C.; LYCOURGHOTIS, A. Potentiometric mass titrations: a quick scan for determining the point of zero charge. *Chem. Commun.*, v. 17, p. 1980–1981, 2002.
- VALDÉS, H., SÁNCHEZ-POLO, M., RIVERA-UTRILLA, J., ZAROR, C.A. Effect of ozone treatment on surface properties of activated carbon, *Langmuir*, v. 18 p. 2111-2116. 2002.
- VASCONCELOS, A. L. S. *Caracterização de grãos defeituosos de café quanto a aspectos físico-químicos e teores de aminas, para diversos graus de torração*. Belo Horizonte: Faculdade de Farmácia da UFMG, 2005. 90 p. (Dissertação, Mestrado em Ciência de Alimentos).
- VASCONCELOS, A.L.S.; FRANCA, A.S.; GLÓRIA, M.B.A.; MENDONÇA, J.C.F. A comparative study of chemical attributes and levels of amines in defective green and roasted coffee beans. *Food Chemistry*, v. 101, p. 26-32, 2007.

- VASQUES, A. R. *Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo*. Florianópolis: Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, 2008. 153 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).
- WANG, Y.; GAO, H.; YEREDLA, R.; XU, H.; ABRECHT, M. Control of pertechnetate sorption on activated carbon by surface functional groups. *J. Colloid Interf. Sci.*, v. 305, p. 209–217, 2007.
- WEBB, P. A.; ORR, C.; *Analytical Methods in Fine Particle Technology*; Norcross: Micromeritics Instruments Corp., 1997. 301 p.
- WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon solution. *J. Sanit. Eng. Div. ASCE*, v. 89, p. 31-60, 1963.
- WIGMANS, T. Industrial Aspects of Production and use of Activated Carbons. *Carbon*, v. 27, n. 1, p. 13-22, 1989.
- WU, H., ZHAO, Y., NIEA, M., JIANG, Z. Molecularly imprinted organic–inorganic hybrid membranes for selective separation of phenylalanine isomers and its analogue. *Separation and Purification Technology*, v. 68, p. 97–104, 2009.
- YIN, C. Y.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W. Review of modification on activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, v. 52, p. 403-415, 2007.