



MARIA LETICIA MARTINS SILVA

**CINÉTICA DE ADSORÇÃO DAS PROTEÍNAS DO SORO DE
LEITE EM CARVÕES ATIVADOS PRODUZIDOS A PARTIR
DE GRÃOS DEFEITUOSOS DO CAFÉ**

**LAVRAS – MG
2019**

MARIA LETICIA MARTINS SILVA

**CINÉTICA DE ADSORÇÃO DAS PROTEÍNAS DO SORO DE LEITE EM CARVÕES
ATIVADOS PRODUZIDOS A PARTIR DE GRÃOS DEFEITUOSOS DO CAFÉ**

Monografia apresentada a Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia de Alimentos, para a obtenção do título de Bacharel.

Prof(a). Dra. Lizzy Ayra Alcântara Veríssimo
Orientadora

**LAVRAS – MG
2019**

MARIA LETICIA MARTINS SILVA

**CINÉTICA DE ADSORÇÃO DAS PROTEÍNAS DO SORO DE LEITE EM CARVÕES
ATIVADOS PRODUZIDOS A PARTIR DE GRÃOS DEFEITUOSOS DO CAFÉ**

Monografia apresentada a Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia de Alimentos, para a obtenção do título de Bacharel.

Aprovado em 29 de abril de 2019.
Dra. Lizzy Ayra Alcântara Veríssimo
Dr. Jaime Vilela de Resende.
MSc. Ana Cristina Freitas de Oliveira.

**LAVRAS – MG
2019**

À Deus, meu refúgio e minha cidadela.

À minha mãe, meu maior exemplo de pessoa.

Ao meu pai, minha irmã e familiares, pelo apoio e incentivo.

Ao Rafael, por todo amor e companheirismo.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me capacitar dia após dia e nunca me desamparar, colocando sempre pessoas maravilhosas no meu caminho.

À minha mãe, por abdicar dos seus sonhos em prol dos meus, sempre acreditando em mim.

Ao meu pai, pelo amor à profissão. À minha irmã, Ana Luisa, e ao Carlos, por toda palavra de apoio e conforto nos momentos difíceis.

Aos meus familiares, em especial à vovó Ana e à tia Lindaura, pelas orações e torcida.

Ao Rafael, por todo amor, companheirismo, conselhos e paciência.

À minha orientadora, Lizzy, pelos ensinamentos, incentivo e confiança. Além de todos os conselhos e disposição.

Aos professores Jaime, Leonardo e Fernanda pelas oportunidades que me deram e dividirem seus conhecimentos comigo.

À república “Culpa das Stellas” por serem minha família em Lavras.

À Vitória e à Patrielle, por terem aberto as portas de casa e do coração para mim.

Ao pessoal do laboratório por me auxiliar na execução deste e outros trabalhos, em especial ao Giovanni, por quem me orgulho em poder chamar de amigo e possui minha eterna admiração e gratidão.

Aos amigos da faculdade, por dividirem essa trajetória comigo.

Aos amigos de Piumhi, por sempre se manterem presentes mesmo com a distância.

A Universidade Federal de Lavras, em especial ao Departamento de Ciência dos Alimentos e seus professores e técnicos, pela formação, conhecimento compartilhado e condições de realização do trabalho.

RESUMO

O soro de leite tornou-se um coproduto para as indústrias processadoras de leite em razão das proteínas com alto valor biológico e versatilidade das propriedades funcionais que apresenta. A necessidade de tratar efluentes com presença do soro de leite, a ascensão da aplicação de suas proteínas e os grandes volumes de soro produzidos, têm impulsionado o uso de técnicas para a recuperação das proteínas do soro de leite e minimização de seu potencial poluidor. Dentre essas técnicas destaca-se a adsorção utilizando adsorventes alternativos de resíduos agroindústrias, que possibilita a disposição final adequada dos resíduos da agroindústria e agrega valor a estes. O objetivo deste trabalho foi estudar a cinética de adsorção das proteínas do soro de leite em carvões ativados produzidos a partir de grãos defeituosos do café. Os carvões ativados produzidos foram caracterizados quanto à sua estrutura morfológica. O ponto de carga zero (pH_{pcz}) dos carvões correspondeu ao pH 2,0. O modelo cinético de pseudo primeira-ordem ($R^2 > 0,99$) foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, a capacidade adsortiva do carvão foi igual a $261,95 \text{ mg g}^{-1}$ e o tempo necessário para o equilíbrio de adsorção das proteínas do soro foi alcançado próximo aos 1.200 minutos (20 h). Os resultados deste trabalho demonstraram o potencial de aplicação dos carvões ativados obtidos a partir de grãos defeituosos do café na adsorção das proteínas do soro de leite.

Palavras-chave: Adsorção. Resíduos agroindustriais. Proteínas do soro de leite. Cinética.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Micrografia do carvão ativado produzido a partir dos grãos defeituosos de café, empregando o H_3PO_4 como agente de ativação química.	29
Figura 2 – Determinação do ponto de carga zero (PCZ) do carvão ativado.....	30
Figura 3 – Cinética de adsorção das proteínas do soro de leite empregando carvões ativados produzidos a partir de grãos defeituosos de café.....	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação do tamanho do poro segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada.....	15
Tabela 2 – Concentrações das proteínas do soro de leite	18
Tabela 3 – Aplicações das Proteínas do Soro de Leite.....	19
Tabela 4 – Modelos cinéticos de adsorção	26
Tabela 5 – Composição centesimal dos grãos defeituosos de café	28

LISTA DE SÍMBOLOS

Φ	Diâmetro médio de poros
pH_{PCZ}	Ponto de Carga Zero
P_i	Ponto Isoelétrico
Q	Capacidade Adsorativa do Adsorvente
c_0	Concentração Inicial de proteína em solução
C	Concentração Final de proteína em solução
S	Volume de solução tratada
m	Massa de adsorvente utilizado
q_e	Capacidade Adsorativa no Equilíbrio
q_t	Capacidade Adsorativa do adsorvente
k_1	Constante de taxa de adsorção de pseudo primeira-ordem
k_2	Constante de taxa de adsorção de pseudo segunda-ordem
k_{dif}	Taxa de difusão intrapartícula constante
K	Constante relacionada à resistência à difusão
R^2	Coefficiente de determinação
RQEM	Raiz quadrada do erro médio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	14
2.1 Objetivo geral	14
2.2 Objetivos específicos	14
3. REFERENCIAL TEÓRICO	15
3.1 Carvão ativado	15
3.1.1 Carvões ativados e suas aplicações	15
3.2 Proteínas	17
3.2.1 Proteínas e suas aplicações	17
3.2.2 Proteínas do soro de leite	17
3.3 Adsorção	19
3.4 Cinética de Adsorção	20
3.4.1 Modelo de Pseudo Primeira-Ordem	21
3.4.2 Modelo de Pseudo Segunda-Ordem	21
3.4.3 Difusão Intrapartícula	22
4. METODOLOGIA	24
4.1 Obtenção do Soro de leite	24
4.2 Preparo de Reagente Bradford	24
4.3 Preparação do Carvão Ativado	24
4.4 Caracterização dos carvões ativados	25
4.5 Cinética de Adsorção de Proteínas do Soro de Leite	25
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
5.1 Caracterização do material precursor	28
5.2 Caracterização do carvão ativado	28
5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	28
5.2.2 Determinação do ponto de carga zero (PCZ)	29

5.3	Cinética de adsorção das proteínas do soro de leite.....	30
6.	CONCLUSÃO	34
7.	REFERÊNCIAS	35

1. INTRODUÇÃO

O soro do leite, principal subproduto resultante da fabricação de queijos, era comumente descartado junto aos demais efluentes dos laticínios, resultando na contaminação de esgotos públicos e cursos hídricos por promover a elevação da demanda bioquímica de oxigênio nestes. Nos últimos anos, no entanto, o soro tornou-se um coproduto para indústrias processadoras de leite, em virtude do conhecimento e potencial de aproveitamento de suas proteínas de alto valor biológico (ANDRADE, 2015).

Sabe-se que o soro representa cerca de 90% do volume e 20% das proteínas totais do leite, sendo rico em proteínas como a α -lactoalbumina e a β -lactoglobulina, as quais apresentam elevado valor nutricional e versatilidade de propriedades funcionais (WALSTRA; WOUTERS & GEURTS, 2006; ALVES et al., 2014; ALCÂNTARA et al., 2011).

Vendo a necessidade de tratar esse efluente, a ascensão da aplicação das proteínas do soro de leite e os grandes volumes de soros produzidos, várias técnicas têm sido utilizadas com o intuito de minimizar o efeito poluidor e recuperar as proteínas do soro de leite. Dentre essas técnicas destaca-se a adsorção, técnica capaz de explorar os diferentes tipos de interação das biomoléculas com a superfície do material adsorvente (BORGES et al., 2015).

A adsorção é um processo de transferência de massa envolvendo um sólido (adsorvente) e um fluido (líquido ou gasoso), no qual moléculas de interesse (adsorbato) presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial mediante interações físicas ou químicas (MCCABE; SMITH & HARRIOTT, 1993). Esta técnica apresenta baixo custo quando utilizados adsorventes alternativos, como carvões ativados obtidos a partir de resíduos agroindustriais (BORGES et al., 2015).

O uso de adsorventes alternativos oriundos de resíduos agroindustriais possibilita uma disposição final adequada e redução dos impactos ambientais dos resíduos gerados pelo setor. Diferentes resíduos agroindustriais já foram utilizados para produção de carvão ativado, como os grãos defeituosos de café (RAMOS et al., 2009), endocarpo de coco (FERNANDES, 2010), casca de cacau e caroço de seriguela (PEREIRA, 2012), sabugo de milho (SALES et al., 2015), casca da castanha-do-Brasil (VALENÇA et al., 2017), casca de amendoim (SILVA et al., 2018), entre outros. Quanto maior o teor de material carbonáceo mais adequados é o resíduo para a produção de carvão ativado, visto que quando carbonizados resultarão em adsorventes com porosidade suficientes para adsorção de biomoléculas (RAMOS et al., 2009).

Além do desenvolvimento de adsorventes de baixo custo, é importante o conhecimento da cinética de adsorção, uma vez que através dos modelos cinéticos é possível a determinação do tempo necessário para que atinja o equilíbrio de adsorção (HO; WASE & FORSTER, 1996). Diferentes modelos cinéticos foram elaborados e são comumente empregados, em especial estão os modelos de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e difusão intrapartícula pela qualidade de ajustes aos dados (HO e MCKAY, 1999).

A fim de estudar o estudo da cinética de adsorção das proteínas do soro de leite em carvões ativados produzidos a partir de grãos defeituosos de café o presente trabalho foi realizado.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho teve por objetivo o estudo da cinética de adsorção das proteínas do soro de leite em carvões ativados produzidos a partir de grãos defeituosos do café.

2.2 Objetivos específicos

- I. Produzir um carvão ativado a partir de grãos defeituosos do café;
- II. Caracterizar morfologicamente os carvões produzidos utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- III. Determinar o ponto de carga zero (pH_{PCZ}) dos carvões obtidos;
- IV. Estudar a cinética de adsorção das proteínas do soro de leite em carvões ativados;
- V. Obter modelos matemáticos de predição do conteúdo de proteínas adsorvidas em função do tempo decorrido nos processos adsorptivos.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Carvão ativado

3.1.1 Carvões ativados e suas aplicações

O carvão ativado (CA) é um material carbonáceo, poroso, com elevada resistência mecânica e alta estabilidade química (SANTOS, 2018).

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada, os poros presentes na superfície interna do CA podem ser classificados em função do diâmetro como macroporo, mesoporo e microporo (Tabela 1) (ROUQUEROL; ROUQUEROL & SING, 1999; WANG et al., 2001; IUPAC, 1982; PEREIRA, 2012).

Tabela 1 – Classificação do tamanho do poro segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada.

Tipo de poro	Diâmetro do poro (ϕ)
Microporos	$\phi < 2 \text{ nm}$
Mesoporos	$2 \text{ nm} < \phi < 50 \text{ nm}$
Macroporos	$\phi > 50 \text{ nm}$

Fonte: IUPAC, 1982.

O potencial de adsorção do carvão ativado está comumente atribuído ao tamanho dos poros e espécies químicas presentes na superfície, influenciando na acomodação dos compostos e seletividade da adsorção (DI BERNARDO, 2005). A superfície do carvão ativado apresenta características químicas ácidas e básicas, associadas com a presença de grupos funcionais, decorrentes conforme o método de carbonização e ativação realizado (RAMÓN et al., 1999).

As grandes variedades de matérias-primas para fabricação de carvões ativados influenciam o seu formato final, que pode ser granular ou em pó. O carvão ativado granular (CAG) e o carvão ativado em pó (CAP) são utilizados com os mesmos propósitos, a diferença entre eles é o tamanho e velocidades de adsorção. O CAP permite velocidades de adsorção mais rápidas, em função de maior superfície de contato disponível para adsorção. São comumente utilizados na separação e concentração de produtos em áreas tão diversas, como alimentação, produtos farmacêuticos, químicos, petróleo, energia nuclear e indústrias automotivas. Os CAG, por vez, destacam-se como melhores adsorventes para a remoção de compostos, como solventes

clorados e compostos que causam problemas de sabor e odor em águas potáveis (CASTILLA, 2004; BANSAL e GOYAL, 2005; PEREIRA, 2012).

A produção do carvão ativado envolve dois processos para preparação: carbonização e ativação. A carbonização é normalmente realizada em atmosfera inerte, a temperaturas entre 500 °C a 800 °C (DI BERNARDO, 2005). O processo de ativação dos carvões pode ser realizado pela via química ou física. Na ativação física, o material é tratado termicamente em atmosfera suavemente reativa, com gás carbônico (CO₂) ou vapor de água. Já a química, o material é submetido a impregnação com alguns agentes químicos, como ácido fosfórico (H₃PO₄), cloreto de zinco (ZnCl₂), hidróxidos de metais alcalinos (hidróxido de potássio, KOH, e hidróxido de sódio, NaOH) e/ou ácido sulfúrico (H₂SO₄). Todos são agentes que a reação implica na perda de água e influenciam na carbonização do precursor, inibindo a liberação da matéria orgânica volátil e proporcionando maior fixação do carbono, retardando a queima do material e aumentando o rendimento do produto final (PEREIRA, 2012).

Ainda que os processos de produção do carvão ativado possam provocar alterações no produto final, a natureza do material precursor é determinante na estrutura e propriedades do mesmo. Materiais com alto teor de carbono são bons precursores para a produção de carvões ativados (PRAHAS et al., 2008).

Os carvões ativados têm sido frequentemente utilizados na adsorção de proteínas e no controle da poluição ambiental, para a remoção de compostos orgânicos e espécies tóxicas em efluentes industriais. Por esse motivo, muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos com a intenção de se obter os adsorventes de matéria-prima de baixo custo, originadas principalmente de resíduos agrícolas e rejeitos industriais (ROCHA, 2006).

Ramos et al. (2009) produziram um carvão ativado a partir de grãos defeituosos do café para remoção de compostos orgânicos em água. A área superficial final do carvão ativado produzido foi satisfatória e, conforme análise da distribuição do volume de poros em função do diâmetro, observou-se que este carvão ativado era predominantemente constituído por microporos. Sua capacidade de adsorção para os corantes testados foi superior às do carvão ativado comercial.

Valença et al. (2017) utilizaram casca de castanha-do-Brasil para produção de carvão ativado e testaram o mesmo na adsorção de fluoreto em solução aquosa e em água de abastecimento. Os resultados demonstraram o potencial do uso dos carvões ativados na desfluoretação de águas.

Silva et al. (2018) avaliaram a eficiência de um carvão ativado com CO₂ produzido a partir de casca de amendoim como adsorvente para remoção de fenol em solução aquosa. O

carvão obtido foi classificado como mesoporoso, predominantemente amorfo e os resultados apontaram viabilidade técnica do uso do carvão na remoção do fenol.

3.2 Proteínas

3.2.1 Proteínas e suas aplicações

As proteínas são polímeros complexos, compostos por diferentes aminoácidos. São formadas por ligações peptídicas entre um grupo amina ($-NH_2$) de um aminoácido e um grupo carboxila ($-COOH$) do outro, capazes de desempenhar um conjunto de funções no organismo, como a catálise de reações metabólicas através das enzimas, transporte de substâncias, fornecimento de energia para o corpo, capacidade de regeneração de tecidos, estruturação de células e organismos complexos, entre outras. As funções biológicas que uma proteína pode desempenhar só são possíveis devido à complexidade de sua composição, responsáveis por suas diversas formas estruturais tridimensionais (DAMODARAN; PARKIN & FENNEMA, 2010).

No cenário alimentício, as proteínas podem ser encontradas em uma ampla variedade de alimentos, especialmente em leite, carnes, ovos, cereais, leguminosas e oleaginosas. Entende-se por proteínas alimentares aquelas que apresentam fácil digestão, alto valor biológico, não são tóxicas ao organismo e com aplicabilidade em produtos alimentícios (DAMODARAN; PARKIN & FENNEMA, 2010).

O conhecimento das propriedades funcionais das proteínas são de extrema importância para as suas aplicações em alimentos, uma vez que estas atuam como agentes gelificantes, emulsificantes, estabilizantes, tensoativos e de hidratação, proporcionam a formação de espumas e fixação de aromas, maior viscosidade e melhoria da textura, além de auxílio na formação da massa. Todas essas funcionalidades são significativas para a obtenção de um produto final com qualidade e propriedades desejadas (DAMODARAN; PARKIN & FENNEMA, 2010).

Além do ramo alimentício, as proteínas possuem ainda aplicações em outros tantos setores biotecnológicos, como catalisadores enzimáticos e no âmbito da saúde, com aplicabilidade nos suplementos nutricionais (DAMODARAN; PARKIN & FENNEMA, 2010).

3.2.2 Proteínas do soro de leite

No passado, o soro era descartado por ser considerado um efluente das indústrias processadoras de leite. Nas últimas décadas ele tem sido utilizado como matéria-prima na produção de concentrados ou isolados proteicos de soro, devido à sua alta funcionalidade e

propriedades nutricionais (ALVES et al., 2014). Na Tabela 2 é apresentada a composição média das principais proteínas presentes no soro do leite, bem como suas concentrações e porcentagem aproximada.

Tabela 2 – Concentrações das proteínas do soro de leite

Proteína	Concentração (g/L)	% aproximado do total de proteínas	Massa Molar (kDa)	Ponto Isoelétrico (pI)
β -lactoglobulina	2-4	9,8	18,4-36,8	5,2
α -lactoalbumina	1-1,5	3,7	14,2	4,2-4,5
Albumina de Soro Bovino	0,1-0,4	1,2	66	4,7-4,9
Imunoglobulina	0,6-1,0	2,1	150-1000	5,5-8,3
Lactoferrina	0,1	0,3	80	8,0-9,0
Lactoperoxidase	0,02	0,1	89	9,5

Fonte: DAMODARAN; PARKIN & FENNEMA, 2010.

As proteínas do soro apresentam alto valor nutricional devido a sua excelente composição em aminoácidos, alta digestibilidade e biodisponibilidade de aminoácidos essenciais. Além disso, apresentam também excelentes propriedades funcionais, como solubilidade, ligação ou retenção de água, formação e estabilidade de espuma, emulsões e formações de géis (PEREIRA, 2012).

As potenciais importâncias das proteínas do soro de leite para a indústria de alimentos estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Aplicações das Proteínas do Soro de Leite

Proteína	Interesse Industrial
β -lactoglobulinas	Gelatinização, espuma, emulsificação
α -lactoalbumina	Fórmulas infantis, emulsificação
Albumina do Soro Bovino	Ligação de lipídios
Imunoglobulinas	Substituto de colostro
Lactoferrina	Inibidor microbiano
Outras	Vários papéis biológicos

Fonte: ANTUNES, 2003.

A β -lactoglobulina representa a proteína com maior concentração no soro de leite bovino e é qualificada como a proteína mais alergênica e antigênica do soro, sendo responsável por ocasionar alergia em segmentos mais sensíveis da população, especialmente em crianças. As demais proteínas, são caracterizadas como proteínas que propiciam uma maior proteção à saúde (SGARBIERI, 2005).

3.3 Adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico de superfície, por meio do qual ocorre a separação seletiva de um ou mais constituintes contidos em um fluido, seja ele líquido ou gasoso, sobre a superfície de um sólido. Os constituintes que se ligam e/ou interagem com a superfície do sólido são chamados de adsorbatos, enquanto que o material de fase sólida é caracterizado como o adsorvente. A remoção desses constituintes a partir da superfície sólida, é denominada de dessorção ou eluição (MASEL, 1996).

O processo de transferência de massa entre as moléculas do adsorbato para a superfície do adsorvente surge devido à presença de forças atrativas não compensadas na superfície do sólido. Desse modo, visando compensar o desequilíbrio da zona interfacial, os constituintes do adsorbato são atraídos para a superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984).

A transferência de massa do adsorbato pode ser influenciada pelo tipo de adsorvente e características do mesmo, como, por exemplo, o tamanho da área superficial, que quanto menor, menor também será a eficiência da adsorção. Outros fatores que também podem afetar o processo de adsorção são: velocidade da agitação, temperatura do processo, polaridade do solvente, relação sólido-líquido, tamanho das partículas do sólido, concentração inicial do

adsorbato, pH da solução, outras espécies competitivas e impurezas na superfície do adsorvente (HAGHSERESHT et al., 2002; PEREIRA, 2012; ANDRADE, 2015).

A natureza da atração entre constituintes do adsorbato e a superfície do adsorvente podem ocorrer das seguintes formas: adsorção física ou fisiossorção e adsorção química ou quimiossorção.

A adsorção física, característica de forças de Van der Waals, ocorre rapidamente e pode ser reversível, visto que constitui de forças de atração intermoleculares relativamente fracas entre o adsorvente e o adsorbato (FOUST et al., 1982). Há formação de multicamadas sobre a superfície do sólido e a quantidade de energia liberada durante esse processo varia de 4 a 40 kJ mol⁻¹ (CRITTENDEN et al., 2005). Em contrapartida, a adsorção química apresenta ligações fortes, consequência do compartilhamento e rearranjo dos elétrons do fluido entre o material adsorvido e a superfície do sólido. Nesse tipo de adsorção, o processo geralmente é irreversível e envolve uma quantidade significativa de energia, entre 80 e 450 kJ.mol⁻¹ (REYNOLDS & RICHARDS, 1995; FOUST et al., 1982; RUTHVEN, 1997).

De modo geral, a adsorção está presente em muitos sistemas naturais, físicos, biológicos e químicos e é amplamente utilizada em aplicações industriais, como para captação e uso de calor residual para fornecer água fria para ar condicionado e outros requisitos de processo, resinas sintéticas, purificação de água e outros (MEZZARI, 2002).

3.4 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorbato na fase fluida em relação ao tempo. Seu estudo é importante para determinação da eficácia da adsorção e pelo conhecimento dos mecanismos que controlam o processo adsorptivo.

Modelos cinéticos foram desenvolvidos e são empregados para verificar o mecanismo de adsorção e as etapas controladoras do processo que incluem transferência de massa e reações químicas, se for o caso. Dentre os modelos que se destacam pela quantidade de trabalhos publicados e qualidade dos ajustes estão os de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e de difusão intrapartícula (HO e MCKAY, 1999).

As informações cinéticas fornecidas permitem avaliar a natureza das etapas determinantes da velocidade, e embora muitas vezes uma equação de taxa satisfatória não forneça todas as informações necessárias para elucidar o mecanismo, os parâmetros calculados podem ser de grande valor prático e tecnológico no que se refere ao tempo e quantidade de material consumido nos experimentos (ANDIA, 2009).

3.4.1 Modelo de Pseudo Primeira-Ordem

O modelo cinético de pseudo primeira-ordem, ou equação cinética de Lagergren, foi uma das primeiras equações de taxa estabelecidas para adsorção em superfícies sólidas em um sistema de adsorção sólido-líquido. É baseado na capacidade de adsorção do sólido e representada pela Equação 1:

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

Onde k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo primeira-ordem (s^{-1}), e q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente ($mg\ g^{-1}$).

Após a integração da Equação 1 com as condições de contorno: $q_t = 0, t = 0$; quando $q_t = q_e, t = t$ obtêm-se a Equação 2.

$$\begin{aligned} \ln(q_e - q_t) &= \ln q_e - k_1 t \\ q_t &= q_e [1 - e^{-k_1 t}] \end{aligned} \quad (2)$$

Os valores de k_1 e q_e podem ser obtidos através do gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t .

A equação de Lagergren, em diversos casos, não se ajusta bem para toda faixa de tempo de contato, sendo geralmente aplicável apenas para estágios iniciais da adsorção (BANAT; AL-ASHEH & AL-MAKHADMEH, 2003; NCIBI; MAHJOUR & SEFFEN, 2008).

3.4.2 Modelo de Pseudo Segunda-Ordem

O modelo de pseudo segunda-ordem representa o comportamento do processo por toda a faixa de tempo de contato e também é baseado na capacidade de adsorção do sólido. A equação que descreve o modelo é expressa conforme 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 de pseudo segunda-ordem ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$), q_e e q_t são as quantidades de massa adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente ($mg\ g^{-1}$).

Reorganizando as variáveis e integrando a equação sob condições de contorno $t = 0$ a $t = t$ e $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, têm-se:

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

Linearizando a Equação 4, temos enfim:

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

A constante k_2 é utilizada para o cálculo a velocidade inicial de adsorção h (min^{-1}), para o $t \rightarrow 0$, de acordo com a Equação 6:

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

No caso de o modelo ser aplicável, a plotagem gráfica de (t/q_t) versus t deve apresentar uma relação linear, com coeficiente linear $(1/k_2 q_e^2)$ e coeficiente angular $(1/q_e)$. A partir do coeficiente linear da reta é possível, portanto, estimar a constante k_2 (HO e MCKAY, 1999).

3.4.3 Difusão Intrapartícula

A teoria de Difusão Intrapartícula, derivada da Lei de Fick, assume que a única taxa que controla as etapas do processo de adsorção é a difusão intrapartícula (HO e MCKAY, 1999; FEBRIANTO et al., 2009). A expressão matemática utilizada para estudo do método é a Equação 7.

$$q_t = k_{dif} t^{1/2} + k \quad (7)$$

Sendo k_{dif} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) a constante da velocidade de difusão intrapartícula e k o valor da intercessão da reta com o eixo q_t (KANNAN e SUNDARAM, 2001).

Se a difusão intrapartícula está envolvida, um gráfico de q_t versus $t^{1/2}$ resultaria em uma relação linear, tornando possível calcular o valor de k_{dif} a partir da inclinação da reta (ÖZCAN, 2004).

Em condições de gráficos não lineares em toda a faixa de tempo, ainda que a difusão intrapartícula seja significativa, entende-se que há mais de um fator que afeta a adsorção e opera simultaneamente, não justificando esse tipo de modelo (HO e MCKAY, 1999; FEBRIANTO et al., 2009).

4. METODOLOGIA

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Separações e Purificações de Biomoléculas - DCA 17, do Departamento de Ciências dos Alimentos (DCA) da Universidade Federal de Lavras – UFLA.

4.1 Obtenção do Soro de leite

O soro de leite foi obtido pela fabricação de queijo minas frescal e fornecido pelo Laboratório de Leites e Derivados, do DCA/UFLA. Inicialmente, o soro foi submetido à pasteurização lenta a 63°C, durante 30 minutos. Em seguida, foi realizada a diluição do soro com uma solução tampão fosfato de sódio 20 mmol L⁻¹, na proporção (1:4, v/v) em pH 2,5, a qual foi denominada de solução proteica inicial, cuja a concentração média de proteínas foi de 0,662 mg mL⁻¹.

4.2 Preparo de Reagente Bradford

A quantificação do teor de proteínas foi realizada por espectrofotometria a 595 nm, de acordo com o método de Bradford (1976). O reagente de Bradford foi preparado com 100 mg de azul brilhante de *coomassie* G-250, pesado com o auxílio de balança analítica e posteriormente solubilizado em 50 mL de etanol 95%, e 100 mL de ácido fosfórico 85% medido em balão volumétrico. O ácido e o corante solubilizado foram adicionados a um balão volumétrico de 1 L que, em seguida, teve seu volume completado com água destinada. A solução foi homogeneizada, filtrada com papel-filtro duas vezes e armazenada em frasco âmbar sob refrigeração (BRADFORD, 1976).

A curva analítica pôde ser desenvolvida utilizando como padrão a proteína de soro bovino albumina (BSA), variando-se a concentração de proteína de 0 mg mL⁻¹ a 1 mg mL⁻¹.

4.3 Preparação do Carvão Ativado

O material precursor de carbono para a produção do carvão ativado foram pallets de grãos defeituosos preto, verde e ardido (PVA) do café. Os pallets foram cedidos pelo Pólo de Excelência do Café da Universidade Federal de Lavras - UFLA e caracterizados em termos do teor de umidade, proteínas, lipídios, cinzas e carboidratos, segundo os métodos da Associação de Analistas Químicos Oficiais Internacional (AOAC, 2012).

Os grãos defeituosos de café foram impregnados com ácido fosfórico 85% (H₃PO₄), em proporção de 3:1 (PVA:H₃PO₄), e secos a 105 °C durante 24 horas. A carbonização foi realizada

utilizando forno mufla a 500 °C durante 30 minutos e atmosfera ambiente. Em seguida, o material foi imerso em 25 mL de solução de ácido clorídrico (HCl) 5,0 mol L⁻¹, por 30 minutos, para a desobstrução dos poros formados. Finalmente, os carvões foram lavados com água destilada até que o pH residual da água de lavagem alcançasse a neutralidade (pH ≈ 7,0). Os carvões ativados obtidos foram secos em estufa a 105 °C por 24 horas. Após a secagem, os carvões foram moídos, peneirados com peneira de abertura de 1 mm e armazenados em embalagem hermeticamente fechada.

4.4 Caracterização dos carvões ativados

A caracterização morfológica dos carvões foi avaliada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural, da Universidade Federal de Lavras - UFLA. As amostras foram secas em estufa a 105 °C por 24 h, e então manualmente fixadas em pequenos stubs. Para realização da análise as amostras foram revestidas com uma camada de ouro em um metalizador por 180 segundos e examinadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (Modelo LEO EVO 40 XVP, Zeiss, Jena, Alemanha).

O ponto de carga zero (PCZ) foi determinado pelo método conhecido como “experimento de 11 pontos” (VIEIRA et al., 2010). Em tubos de centrífuga de 50 mL foram pesados 0,02g de carvão e adicionados 20 mL de solução aquosa com diferentes valores de pH entre os tubos, variando de 1,0 a 12,0. Os 11 valores de pH de cada solução aquosa foram ajustados com cloreto de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl). Os tubos foram mantidos a 25 °C em banho com agitação de 50 rpm por 24 horas. Após as 24 horas, o pH de cada uma das soluções dos diferentes tubos foi avaliado e comparado com seu respectivo pH inicial. O pH_{PCZ} foi determinado como a condição experimental onde não houve variação entre o pH inicial e final da solução do tubo.

4.5 Cinética de Adsorção de Proteínas do Soro de Leite

Os ensaios de adsorção foram conduzidos no delineamento inteiramente casualizado (DIC), com 3 repetições, em modo batelada em tanques agitados. Para a execução dos ensaios pesou-se em tubos centrífuga 0,01 g do adsorvente e adicionou em seguida 10 mL da solução proteica de soro. As amostras foram mantidas em banho com agitação, a 50 rpm, a 25 °C durante 24 horas. Em intervalos de tempo de 1 h desde o início dos ensaios alíquotas do sobrenadante foram coletadas para realizar a quantificação de proteínas pelo método de Bradford (1976).

O conteúdo de proteína adsorvida (mg) no carvão ativado (g) após o tempo t foi determinado a partir da Equação 8.

$$q_t = \frac{(c_0 - c) \times V}{m} \quad (8)$$

Em que q_t é a quantidade de proteínas adsorvida no adsorvente ($\text{mg}_{\text{proteína}}/\text{g}_{\text{carvão}}$) após um tempo t ; c_0 e c são, respectivamente, as concentrações inicial e final de proteína em solução (mg mL^{-1}); V é o volume de solução tratada (mL) e m é a massa de adsorvente utilizado (g).

Os resultados experimentais obtidos nos ensaios de adsorção foram submetidos a uma regressão não linear utilizando o software SAS[®] University Edition (SAS UNIVERSITY EDITION, 2016). Os modelos cinéticos testados foram os de pseudo primeira-ordem (LAGERGREN, 1898), de pseudo segunda-ordem (HO; WASE & FORSTER, 1996) e de difusão intrapartícula (WEBER & MORRIS, 1963), conforme equações apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Modelos cinéticos de adsorção

Pseudo primeira-ordem	$q_t = q_e [1 - e^{-k_1 t}]$	(2)
Pseudo segunda-ordem	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$	(5)
Difusão intrapartícula	$q_t = k_{dif} t^{1/2} + k$	(7)

Onde que q_e é a capacidade adsorvida (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min), k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo primeira-ordem (min^{-1}), k_2 é a constante de taxa de adsorção de pseudo segunda-ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), k_{dif} é taxa de difusão intrapartícula constante ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{1/2}$) e k é uma constante relacionada à resistência à difusão (mg g^{-1}).

A escolha do melhor modelo cinético foi baseada no coeficiente de determinação (R^2) e na raiz quadrada do erro médio (RQEM), calculado conforme a Equação 9:

$$RQEM = \sqrt{\frac{\sum(\bar{Y} - Y)^2}{N}} \quad (9)$$

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

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do material precursor

Os resultados da caracterização físico-química dos pallets grãos defeituosos preto, verde e ardido (PVA) de café utilizados na produção do carvão ativado estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Composição centesimal do material precursor

Composição centesimal (g/100g)	
Umidade	9,59
Proteína bruta	13,10
Lipídios	5,90
Fibra bruta	9,52
Cinzas	3,51
Carboidratos	58,38

O baixo teor de cinzas do material precursor (3,51%) é favorável para a produção do carvão ativado, uma vez que a quantidade de minerais para adsorvem preferencialmente a água devido seu caráter hidrofílico é baixa. Caso após a ativação química e carbonização do precursor o teor de cinzas ainda se mantenha baixo, prevê-se que o carvão ativado terá uma boa capacidade adsortiva (RAMOS et al., 2009).

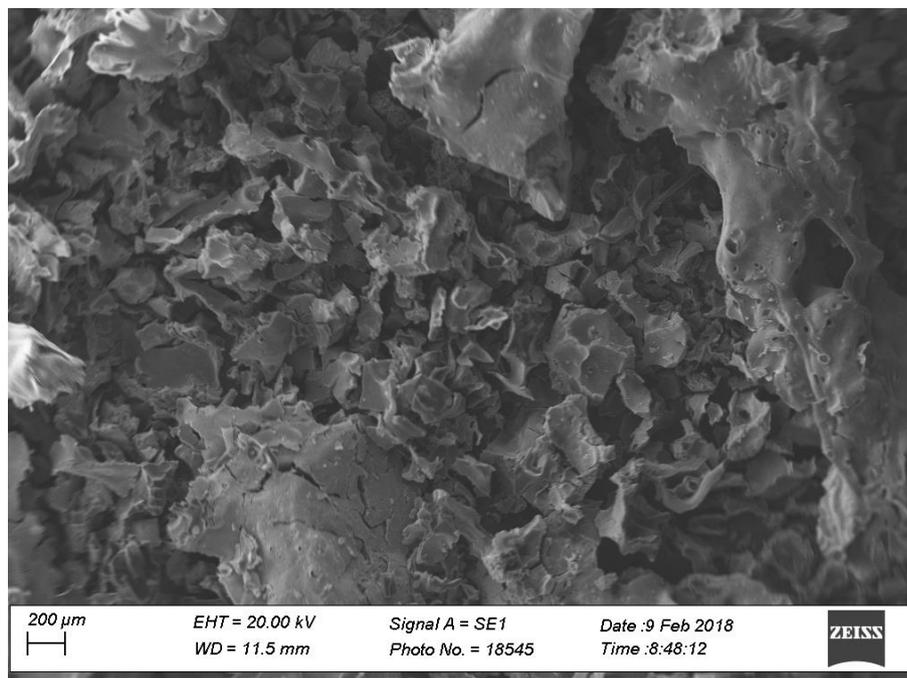
A elevada quantidade de carboidratos é também uma característica satisfatória para a produção do adsorvente, visto que, como dito anteriormente, o carboidrato como fonte de carbono contribui para a formação de carvões ativados (PRAHAS et al., 2008).

5.2 Caracterização do carvão ativado

5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A estrutura morfológica do carvão ativado produzido apresentou-se de forma irregular, com superfície rugosa e formação de poucos poros (Figura 1). Sabe-se que a quantidade de poros, seu tamanho e forma influenciam diretamente na seletividade da adsorção e quantidade de soluto adsorvido. A estrutura do carvão ativado é dependente ainda da metodologia de ativação utilizada, podendo resultar em melhores rendimentos adsortivos quando aplicada da melhor forma sob o material precursor (EL-SHEIKH et al., 2004).

Figura 1 – Micrografia do carvão ativado produzido a partir dos grãos defeituosos de café, empregando o H_3PO_4 como agente de ativação química.



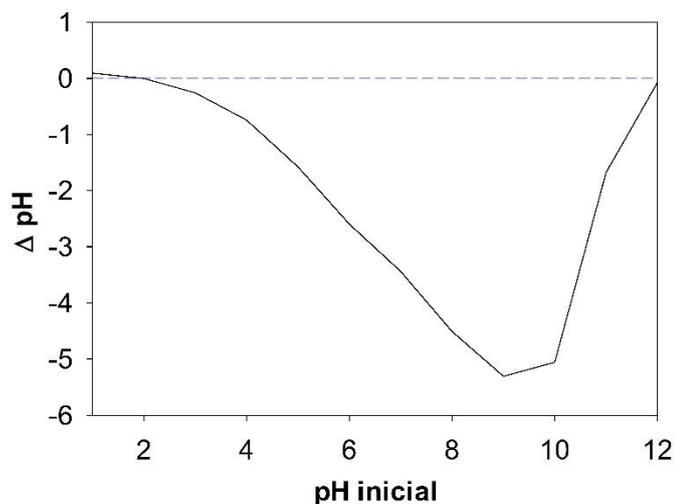
Ramos et al. (2009) ao avaliarem a estrutura de carvões ativados obtidos também a partir de grão defeituosos de café mas ativados com $ZnCl_2$ observaram uma estrutura porosa em forma de crateras uniformes (tipo colméia). As diferenças entre as estruturas apresentadas pelo carvão do estudo de Ramos et al. (2009) e o presente trabalho podem estar relacionadas com a diferença do agente químico utilizado na ativação, as condições operacionais e o método empregado no processo de carbonização.

5.2.2 Determinação do ponto de carga zero (PCZ)

O pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) informa o valor que a carga superficial do adsorvente é nula, sendo um parâmetro de extrema importância para a compreensão do comportamento da adsorção das moléculas. Em soluções com pH inferior ao pH_{PCZ} , a superfície do adsorvente apresenta um comportamento de cargas positivas e favorece a adsorção de moléculas negativas. Em valores de pH maiores que o pH_{PCZ} , o adsorvente exibe carga superficial negativa e tende a adsorver moléculas carregadas positivamente (VAKROS; KORDULIS & LYCOURGHOTIS, 2002).

A superfície do carvão ativado produzido neste trabalho resultou em pH_{PCZ} ácido, com valor igual a 2,0 (Figura 2). Essa acidez resultante para o pH_{PCZ} pode estar relacionada com o agente de ativação (H_3PO_4) impregnado no carvão durante o processo de produção.

Figura 2 – Determinação do ponto de carga zero (PCZ) do carvão ativado.



Souza et al. (2018), ao produzirem carvões ativados a partir de caroços de açaí e cascas de castanhas-do-Brasil também utilizaram o H_3PO_4 como agente de ativação química e assim como este trabalho seus resultados indicaram que os carvões produzidos apresentaram superfícies ácidas (pH_{PCZ} do carvão ativado de caroços de açaí = 3,6 e pH_{PCZ} do carvão ativado de cascas de castanhas-do-Brasil = 3,9).

O resultado do pH_{PCZ} está associado com o tipo de agente ativante impregnado no material, bem como com a temperatura de carbonização e a atmosfera presente durante a produção do carvão ativado. O uso de nitrogênio no processo é considerado, por exemplo, uma alternativa para o aumento do pH_{PCZ} (YUSO; RUBIO & IZQUIERDO 2014).

5.3 Cinética de adsorção das proteínas do soro de leite

Os resultados dos ensaios da cinética de adsorção das proteínas do soro de leite no carvão ativado produzido estão apresentados graficamente na Figura 3 e com o uso software SAS[®] University Edition foram ajustados nas equações dos modelos de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e difusão intrapartícula. Os valores dos parâmetros de cada modelo são apresentados na Tabela 6.

Figura 2 – Cinética de adsorção das proteínas do soro de leite empregando carvões ativados produzidos a partir de grãos defeituosos de café

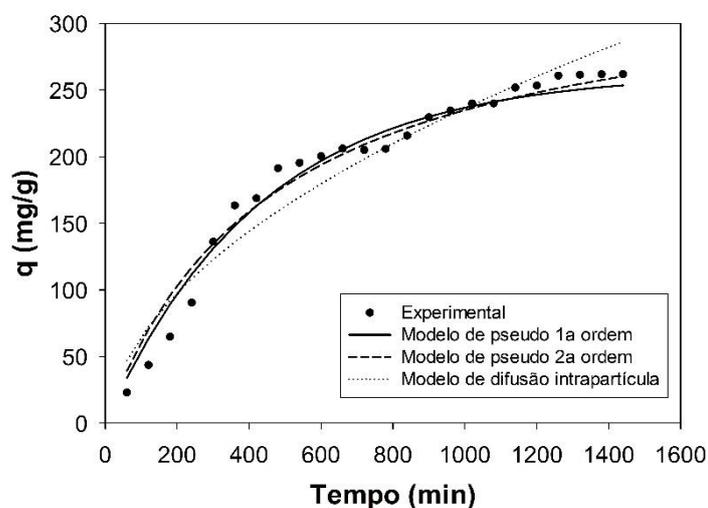


Tabela 6 – Modelos ajustados para a cinética de adsorção.

<i>Pseudo primeira ordem</i>					
k_1 (min^{-1})	Q_e calculado (mg g^{-1})	Q_e experimental (mg g^{-1})	R^2	RQEM	
0,0023	263,2353	261,9576	0,9969	11,2695	
<i>Pseudo segunda ordem</i>					
k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	H ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	Q_e calculated (mg g^{-1})	Q_e experimental (mg g^{-1})	R^2	RQEM
$3,385 \times 10^{-6}$	0,23228	344,1937	261,9576	0,9486	46,3003
<i>Modelo de difusão intrapartícula</i>					
K	k_{dif} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	Q_e calculated (mg g^{-1})	Q_e experimental (mg g^{-1})	R^2	RQEM
-14,4977	7,9324	286,5157	261,9576	0,9359	17,7096

Analisando a Figura 3, percebe-se que inicialmente o processo de adsorção ocorre rapidamente, em função do fácil acesso do adsorbato aos sítios de ligação disponíveis na superfície do carvão. Com o decorrer do tempo a taxa de adsorção tende a diminuir até alcançar o estado estacionário, devido à saturação dos sítios de ligação do adsorvente (TSANG et al., 2007). No momento em que a curva da cinética de adsorção começa a se apresentar constante é pressuposto que os sítios de ligação estejam saturados e indisponíveis para a adsorção de

novas moléculas, havendo, portanto, o equilíbrio de adsorção. No presente trabalho, o equilíbrio de adsorção das proteínas do soro de leite foi encontrado próximo aos 1.200 minutos (20 h) do início da análise.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 6 é possível verificar que os ajustes para a cinética de adsorção foram satisfatórios em todos os modelos testados, sendo que os coeficientes de determinação foram superiores a 0,93.

O valor da constante de resistência à difusão (k) obtido para o modelo de difusão intrapartícula sendo diferente de zero (-14,4977) indica que os gráficos q_t versus $t^{1/2}$ não passaram pela origem. Observando a curva do modelo na Figura 3, vê-se claramente que no início a transferência de massa é mais rápida, no entanto, não se mantêm ao longo do processo. Esse comportamento pode estar associado ao fato do coeficiente de determinação para a difusão intrapartícula ser inferior que os dos demais modelos ($R^2 = 0,93$). Como visto nos resultados acima, o carvão ativado produzido apresentou poucos poros, logo as proteínas realmente apresentariam dificuldades em difundir no adsorvente. Diante dessas condições, compreende-se que a difusão intrapartícula não é a força motriz dominante no processo, podendo outros fatores afetarem e operarem simultaneamente na adsorção (WEBER & MORRIS, 1963).

Considerando o comportamento dos modelos na Figura 3 junto aos dados obtidos após ajuste da Tabela 6, é possível sugerir que o modelo de pseudo primeira-ordem é o de melhor ajuste para a adsorção cinética em questão. O valor da capacidade adsortiva predito (q_e calculado) por este modelo foi o que mais se aproximou do resultado de capacidade adsortiva experimental (q_e experimental), o valor da raiz quadrada do erro médio foi o menor entre os modelos analisados e o coeficiente de determinação foi o maior entre os obtidos, podendo assim concluir que o modelo de pseudo primeira-ordem é o que descreve a adsorção das proteínas do soro de leite no carvão ativado produzido a partir de grãos defeituosos de café.

Estudos de cinética de adsorção de proteínas do soro foram realizados por outros autores. Silva (2017) estudou a adsorção α -lactoalbumina (α -la) e β -lactoglobulina (β -lg) em um adsorvente de hidroxiapatita e encontrou resultados máximos de capacidade adsortiva iguais a 39,06 mg g⁻¹ para α -la e 55,56 mg g⁻¹ para β -lg, em condições com pH 6,0 e 3,4, respectivamente. O modelo que melhor se ajustou para os dados foi o de pseudo segunda-ordem e a adsorção que a princípio ocorreu rapidamente, diminuiu a intensidade com o tempo, situação semelhante com a que ocorreu no presente trabalho.

Andrade (2015) avaliou a cinética de adsorção de β -lg em carvão mesoporoso obtido por moldagem sequencial e carvão ativado obtido a partir do endocarpo de coco. O modelo cinético que melhor descreveu a adsorção de β -lg no carvão ativado foi o de pseudo primeira-

ordem, enquanto que para o carvão mesoporoso por moldagem sequencial não foi possível nenhum ajuste dos dados experimentais com os modelos cinéticos avaliados. A capacidade adsortiva máxima do carvão ativado de endocarpo de coco foi equivalente a 100 mg g^{-1} , com pH igual a 3,0. Com relação ao tempo de equilíbrio, os carvões produzidos apresentaram tempos relativamente curtos, uma vez que a partir de 165 minutos a capacidade adsortiva se manteve constante.

Em pesquisa conduzida por Pereira (2012) utilizando, por vez, carvão ativado obtido a partir de caroço de siriguela para a adsorção de α -la, foi avaliado com os resultados que o modelo com melhor ajuste era o de pseudo segunda-ordem, a capacidade adsortiva máxima estava em torno de 100 mg g^{-1} e o tempo de equilíbrio foi alcançado aos 960 min (PEREIRA, 2012).

6. CONCLUSÃO

Os grãos defeituosos do café apresentaram potencial como precursor para a produção de carvão ativado na aplicação de adsorção das proteínas do soro de leite. Os carvões produzidos apresentaram superfície rugosa, heterogênea e pouco porosa, além de ponto de carga zero igual a 2,0.

Por meio dos ensaios cinéticos de adsorção, verificou-se que, embora todos os ajustes dos modelos testados tenham sido satisfatórios, o modelo de pseudo primeira-ordem é o mais adequado ($R^2 = 0,9968$) para explicar o mecanismo de adsorção, a capacidade adsortiva do carvão produzido é igual a $261,95 \text{ mg g}^{-1}$ e o tempo necessário para alcançar o equilíbrio do processo foi perto dos 1.200 minutos (20 h).

Diante do exposto, o estudo da cinética de adsorção pôde avaliar a taxa de adsorção das proteínas do soro de leite pelo adsorvente produzido e comprovou a viabilidade da utilização de grãos defeituosos de café como precursor para a síntese de carvões ativados.

7. REFERÊNCIAS

ALCÂNTARA, L. A. P.; MINIM, L. A.; MINIM, V. P. R.; BONOMO, R. C. F.; DA SILVA, L. H. M.; DA SILVA, M. D. C. H. Application of the response surface methodology for optimization of whey protein partitioning in PEG/phosphate aqueous two-phase system. **Journal of Chromatography B**, v. 879, n. 21, p. 1881-1885, 2011.

ALVES, M. P.; MOREIRA, R. O.; RODRIGUES JÚNIOR, P. H.; MARTINS, M. C. F.; PERRONE, Í. T.; CARVALHO, A. F. Soro de leite: Tecnologias para o processamento de coprodutos. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, Juiz de Fora, v. 69, n. 3, p. 212-226, mai/jun, 2014.

ANDIA, J. P. M. **Remoção de boro de águas e efluentes de petróleo por adsorção**. 2009. 138 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

ANDRADE, S. N. **Adsorção de proteínas do soro de leite em carvões ativado e mesoporoso**. 2015. 60 p. Dissertação (Mestranda em Engenharia de Processos de Alimentos) – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, 2015.

ANTUNES, A. J. **Funcionalidade de proteínas do soro de leite bovino**. São Paulo: Ed. Manole, p.142, 2003.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTRY INTERNACIONAL – AOAC International. Official methods of analysis of AOAC International. 19. ed. **AOAC International**, Gaithersburg, Maryland, USA. 2012.

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. e GOYAL, M. Activated Carbon Adsorption. **CRC Press**, Editora Taylor & Francis Group, 1ª Edição, Boca Raton, Flórida, 2005.

BORGES, J. F.; MONTEIRO, K. A.; OLIVEIRA, T. P. de; BRITO, M. J. P.; VELOSO, C. M.; SILVA, T. B.; "Adsorção de a-lactoglobulina do soro de leite em carvão ativado obtido a partir do caroço de cajá", p. 1240-1245. **Anais do XXXVII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados - ENEMP 2015 [Blucher Engineering Proceedings]. São Paulo: Blucher, 2015.** São Paulo: Blucher, 2015.

BRADFORD, M., A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding, **Analytical Biochemistry**, v. 72, n. 1, 248-254, 1976.

CASTILLA, M. C. **Eliminación de Contaminantes Orgânicos de las aguas mediante adsorción em materiales de carbón.** CEE Limencop, Capítulo 4, p.53-78, 2004.

CRITTENDEN, J.C.; TRUSSELL, R.R.; HAND, D.W.; HOWE, K.J.; TCHOBANOGLOUS, G. **Water treatment: principles and design.** 2. ed. Nova York: Wiley, p. 1968, 2005.

DAMORADAN, S.; PARKIN, K.L.; FENNEMA, O. **Química de Alimentos de Fennema.** 4 ed., Porto Alegre: Artmed, 900p, 2010.

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

EL-SHEIKH, A. H.; NEWMAN, A. P.; AL-DAFFACE, H. K.; PHULL, S.; CRESSWELL, N. Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian olive stones by chemical and physicochemical techniques. **J. Anal. Pyrol**, v. 71, p. 151-164, 2004.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y. H.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 616-645, 15 mar. 2009.

FERNANDES, K. A. D. Uso de carvão ativado de endocarpo de coco no tratamento de água. **Revista da graduação da PUCRS**, Porto Alegre, v. 3, n. 2, 2010. Disponível em: <<http://revistaseletronicas.pucrs.br/ojs/index.php/graduacao/article/viewFile/7906/5591>>. Acesso em: 01 de jun. 2018. 17p.

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

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

HO, Y. S.; WASE, D. A. J.; FORSTER, C. F. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. **Environmental Technology**, v. 17, 71-77, 1996.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.

IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada. **Reporting Physisorption data for gás/solid systems**. v.54, p. 2201-2218, 1982.

KANNAN, N.; SUNDARAM, M. M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. **Dyes and Pigments**, vol. 51, p; 25 – 40, 2001.

LAGERGREN, S. On the theory of so-called adsorption dissolved substances. **Handlingar Band**. 24, 1-39, 1898.

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

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5th ed. McGraw-Hill, Inc. 1993.

MEZZARI, I.A., **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. 2002. 117p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

NCIBI, M. C.; MAHJOUB, 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.

ÖZCAN, A. S. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid activated bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 276, p. 39-46, 2004.

PEREIRA, R. G. **Síntese de carvões ativados a partir de resíduos agroindustriais e sua aplicação na adsorção de proteínas do soro do leite**. 2011. 66 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos – Engenharia de Processos de Alimentos) – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, 2012.

PRAHAS, D.; KARTIKA, Y.; INDRASWATI, N.; ISMADAJI, 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.

RAMÓN, M. V. L.; STOECKLI, F.; CASTLLA, C. M.; MARÍN, F. C.; On the Characterization of Acid and Basic Surface Sites on Carbons by Various Techniques. **Carbon**, v. 37, p.1215–1221, 1999.

RAMOS, P. H.; GUERREIRO, M. C.; RESENTE, E. C. de; GONÇALVES, M. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde e ardido (PVA) do café. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1139-1143, 2009.

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

ROCHA, W. D. **Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos**. 2006. 126 p. Dissertação (Mestrado – Engenharia de Minas) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2006.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications**, 1^a ed., editora: Academic Press, Marseille – França 1999.

RUTHVEN, D. M. **Principle of Adsorption and Adsorption Processes**. 1ª edição, J. Wiley, 1984.

RUTHVEN, M. D. **Encyclopedia of Separation Technology**. 1ª edição, J. Wiley, 1997.

SALES, P. F.; BERTOLI, A. C.; PINTO, F. M.; MAGRIOTIS, Z. M. Produção, caracterização e aplicação do carvão ativado obtido a partir do sabugo de milho: a busca pelo reaproveitamento de um resíduo agroindustrial. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1174-1188, 2015.

SANTOS, M. P. F. **Influência das características químicas do precursor de carbono nas propriedades do carvão ativado e sua aplicação na imobilização enzimática**. 2018. 93 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos – Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, 2018.

SGARBIERI, V.C. Revisão: Propriedades Estruturais e Físico-Químicas das Proteínas do Leite. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.8, n.1, p. 43-56, 2005.

SILVA, G. M. **Processo integrado para fracionamento das proteínas α -lactoalbumina e β -lactoglobulina do soro de leite**. 2017. 115 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2017.

SILVA, T.; BARBOSA, C.; GAMA, B.; NASCIMENTO, G.; DUARTE, M. Agregação de valor à resíduo agroindustrial: remoção de fenol utilizando adsorvente preparado a partir de casca de amendoim. **Revista Materia**, v. 23, n. 1, 2018.

SOUZA, T. N. V.; VIEIRA, M. G. S.; BRASIL, D. S. B.; CARVALHO, S. M. L. **Sínteses de materiais carbonáceos de resíduos agroindustriais, ativação com H_3PO_4 : caracterização e adsorção de corante azul básico 26**. Anais do 12º Encontro Brasileiro de Adsorção – EBA, 2018.

TSANG, D. C. W.; HU, J.; LIU, M. Y.; ZHANG, W.; LAI, K. C. K.; LO, I. M. C.; **Water, Air, Soil Pollut.** Ed. 184, 141 p., 2007.

VAKROS, J.; KORDULIS, C.; LYCOURGHOTIS, A. Potentiometric mass titrations: a quick scan for determining the point of zero charge. **Chemistry Communications**, 17, p. 1980-1981, 2002.

VALENÇA, R. M.; MACÊDO, W. V.; RODRIGUES, C. C.; NÓBREGA, S. W.. Adsorção de Fluoreto em Solução Aquosa e em Água de Abastecimento em Carvão Ativado à Base de Casca de Castanha-do-Brasil. **Revista Engenharia Ambiental**, Espírito Santo do Pinhal, v. 14, n. 2, p. 44-54, jul/dez 2017.

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

WALSTRA, P.; WOUTERS, J. T. M.; GEURTS, T. J. **Dairy science and technology**. 2^a ed., Amsterdam: CRC Press Taylor & Francis Group, p. 768, 2006.

WANG, Z. M.; KANO, H.; KANEKO, K.; LU, G. Q.; DO, D. Structural and surface property changes of macadamia nut-shell char upon activation and high temperature treatment, **Carbon**. v.40, p.1231-1239, 2001.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of Sanitary Engineering**, Division ASCE. Ed. 89, p. 31 – 60, 1963.

YUSO, A.M., RUBIO, B.; IZQUIERDO, M. T. Influence of activation atmosphere used in the chemical activation of almond shell on the characteristics and adsorption performance of activated carbons, **Fuel Processing Technology**. v. 119, P. 74–80, 2014.