

Utilização de carvão ativado sintetizado a partir de resíduos agroindustriais e seu estudo na adsorção da β -lactoglobulina

Mateus Pereira Flores Santos^{*1}, Mylena Junqueiro Pinto Brito², Annie Nolasco Alves³, Cristiane Martins Veloso⁴, Evaldo Cardozo Souza Junior², Vandruck de Oliveira de Santana⁵, Juliana Laila Santos Lima³, Vanessa Santos Sampaio²

Resumo

Adsorção é um fenômeno, que consiste na transferência dos componentes de fases líquida ou gasosa para uma superfície sólida. A transferência pode ser física e/ou química. Entre os adsorventes mais utilizadas, destacam-se os carvões ativados, devido aos mesmos serem provenientes de resíduos agroindustriais, reduzindo os custos de produção. Os carvões ativados estão sendo bastante utilizados como adsorvente em indústrias, alimentícias e farmacêuticas, principalmente para separação e purificação de biomoléculas, como as proteínas do soro do leite, devido a sua complexa estrutura de poros e elevada área superficial. Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo a utilização de carvão ativado, sintetizado a partir do sabugo de milho, e estudá-lo no processo adsorptivo da β -lactoglobulina. O material precursor e o adsorvente sintetizado foram caracterizados em relação aos seus grupos de superfície. O carvão ativado ainda foi caracterizado em relação ao seu ponto de carga zero, e em relação a sua eficiência e capacidade adsorptiva, frente a variação do pH, massa e estudo cinético. O carvão ativado apresentou diferentes grupos funcionais quando comparado com seu material precursor, apresentando um pH_{pcz} de 4,7. Apresentou alta capacidade adsorptiva (98,36 mg.g⁻¹) e eficiência (98,87%), utilizando uma pequena massa (25 mg) num pequeno intervalo de tempo (120 min), utilizando pH próximo ao seu ponto de carga zero. Conclui-se que carvões ativados provenientes de resíduos agroindústrias podem ser considerados bons materiais adsorventes, com alta eficiência em processos adsorptivos.

Palavras-chave: Adsorvente. Fonte de carbono. Proteína.

Utilization of activated charcoal synthesized from agroindustrial waste and its study on the adsorption of β -lactoglobulin

Abstract

Adsorption is a phenomenon, which consists of transferring the liquid or gaseous phase components to a solid surface. The transfer may be physical and / or chemical. Among the most commonly used adsorbents, activated carbons stand out due to the fact that they come from agroindustrial waste, reducing production

¹Mestrando em Engenharia e Ciência de Alimentos - UESB

^{*}Autor para correspondência: mateuspfloress@outlook.com

²Doutoranda em Engenharia e Ciência de Alimentos - UESB

³Graduanda em Engenharia de Alimentos - UESB

⁴Professora Adjunta – Departamento de Ciências Naturais, UESB

⁵Graduando em Ciências Biológicas (Bacharelado) - UESB

Recebido para publicação em 15 de novembro de 2017

Aceito para publicação em 15 de dezembro de 2017

costs. Activated carbons are widely used as adsorbents in industries, food and pharmaceuticals, mainly for the separation and purification of biomolecules, such as whey proteins, due to their complex pore structure and high surface area. In view of the above, the objective of this work was the use of activated charcoal, synthesized from corn cob, and studied in the ad-hoc process of β -lactoglobulin. The precursor material and the synthesized adsorbent were characterized in relation to their surface groups. Activated carbon was still characterized in relation to its zero load point, and in relation to its efficiency and adsorptive capacity, against the variation of pH, mass and kinetic study. The activated carbon had different functional groups when compared to its precursor material, presenting a pH_{pzc} of 4.7. It presented high adsorptive capacity (98.36 mg.g⁻¹) and efficiency (98.87%), using a small mass (25 mg) in a short time (120 min), using pH near its zero load point. It is concluded that activated carbons from agroindustrial waste can be considered good adsorbent materials, with high efficiency in adsorptive processes.

Keywords: Adsorbent. Carbon source. Protein.

Introdução

A β -lactoglobulina (β -lg) é o principal componente proteico do soro de leite bovino, representando cerca de 10% da proteína total do leite, ou 50% das proteínas do soro. É uma proteína globular constituída de 162 resíduos aminoácidos com uma massa molar de 18,4 kDa (YADA, 2004). β -lg, apresenta uma estrutura particular do tipo lipocalina, que forma uma espécie de cálice de caráter hidrofóbico conferindo as propriedades funcionais de grande aplicação na indústria de alimentos, para a formação de espuma, geleificação, capacidade de emulsão e ligação do aroma e do sabor. Esta proteína apresenta seu ponto isoelétrico em pH 5,2, e sofre desnaturação em temperaturas superiores a 65°C e pH, em torno de 9,6 (ANDRADE, 2015). A β -lg pode ser separada do meio utilizando as técnicas de adsorção, que constitui um processo de separação seletiva de um ou mais constituintes contidos em uma fase fluida (líquida/gasosa) sobre superfícies sólidas (PEREIRA *et al.*, 2014).

Os processos adsorptivos, de transferência de massa podem ser afetados pelo tipo de adsorbente utilizado, e as condições presentes durante o processo de adsorção, como: velocidade da agitação, temperatura, 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 adsorbente (HAGHSERESHT *et al.*, 2002).

O carvão ativado, é um material rico em carbono, sendo o principal adsorbente utilizado nas indústrias devido a sua elevada área superficial e estrutura altamente porosa, utilizados na remoção de várias biomoléculas (YANG e QIU, 2011).

Para a sua síntese, são utilizados materiais precursores provenientes de resíduos agroindustriais, por serem proveniente de fontes renováveis com alto teor de carbono e baixo teor de compostos inorgânicos (PRAHAS *et al.*, 2008). Estes resíduos, vem sendo considerados insumos importantes para a preparação de carvões ativados, pois além de apresentarem em sua composição um elevado teor de matérias voláteis, característica essa que permite a obtenção de um adsorbente com uma estrutura altamente porosa, são matérias primas de baixo custo e renováveis. Esses materiais carbonáceos têm grande versatilidade industrial associados a um baixo custo de produção, sendo assim uma opção importante e mais vantajosa para uma extensa gama de aplicações, quando comparado com outros materiais adsorventes (DJILANI *et al.*, 2015). Estudos vem sendo feitos para a reutilização de resíduos agroindústrias, e utiliza-los como fonte para a produção destes materiais, reduzindo assim seus custos de produção (PEREIRA *et al.*, 2014).

Uma vez escolhido o precursor de carbono, a produção do carvão ativado envolve, basicamente, a ativação e a carbonização, para o desenvolvimento dos poros internos. A ativação consiste em alguma forma de ataque físico ou químico. A ativação física, o precursor é tratado termicamente em atmosfera suavemente reativa, como vapor de água ou gás carbônico, enquanto na ativação química consiste na impregnação do precursor com 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), seguida pela carbonização em temperaturas da que variam de 500-800°C (BRITO *et al.*, 2017).

Diante disto, este trabalho tem como objetivo a utilização de carvão ativado, produzindo de resíduos agroindustriais (sabugo de milho), no estudo do processo de adsorção da proteína β -lactoglobulina, presente no soro do leite.

Material e métodos

Os resíduos do sabugo de milho foram lavados e secos em estufa a 105°C. Posteriormente os mesmos foram triturados em moinho de facas para obtenção do material particulado e peneirados em uma peneira de 20mesh. O farelo obtido foi utilizado na síntese dos carvões. O resíduo foi impregnado com ácido fosfórico (85%) na razão mássica de impregnação de 1,5:1 (massa de ativante/massa do precursor) e seco em estufa a 105°C por 48h. Em seguida o material foi carbonizado em forno mufla, a temperatura de 500°C, por 1h. Os carvões obtidos foram lavados com água até a neutralidade da água de lavagem. Em seguida foram secos em estufa a 105°C por 24h e peneirados em uma peneira de 40mesh.

Os grupos funcionais do material precursor e do carvão ativado, foram avaliados pela técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As amostras avaliadas foram analisadas de forma direta utilizando a técnica de refletância total atenuada (ATR) na região infravermelha de 4000-500 cm^{-1} em espectrofotômetro Agilent, Cary 360 FTIR.

O carvão obtido foi caracterizado em relação ao ponto de carga zero. Para a determinação do ponto de carga zero 50 mg da amostra de carvão ativado foram misturadas com 50 mL de solução de NaCl 0,10 mol.L^{-1} em diferentes valores de pH (1-11) e deixados sobre agitação constante (em agitador orbital) durante 24h. O pH de cada solução foi ajustado com solução de HCl ou NaOH 0,50 mol.L^{-1} .

Os testes adsorptivos (estudo de pH, estudo de massa e estudo cinético) foram feitos utilizando 5ml da solução da beta-lactoglobulina, a uma concentração fixa de 500 mg.L^{-1} , sob agitação constante de 20 rpm, em rotador orbital, em um tempo máximo de adsorção de 4 horas em temperatura ambiente. A quantificação da proteína foi feita através da leitura direta do sobrenadante,

após a centrifugação, em espectrofotômetro no comprimento de onda de 280nm, de modo que todos os testes adsorptivos foram feitos em triplicata.

Para o estudo de pH, utilizou-se uma massa fixa de carvão ativado de 50 mg, de modo que foram feitos os ajustes dos pH's das soluções de tampão fosfato de potássio (20 mM), em: 3; 5 e 7. Após a determinação do pH ideal da solução, foi feito o estudo de massa do carvão, de modo a avaliar a sua influência na capacidade adsorptiva da proteína, variando a massa do adsorvente em: 25mg; 50mg e 75mg. Por fim foi feito o estudo de cinética, para determinar o tempo necessário para atingir o equilíbrio adsorptivo, utilizando o pH da solução e massa de adsorvente que forneceram a maior capacidade adsorptiva da proteína, determinadas nos estudos adsorptivos anteriores.

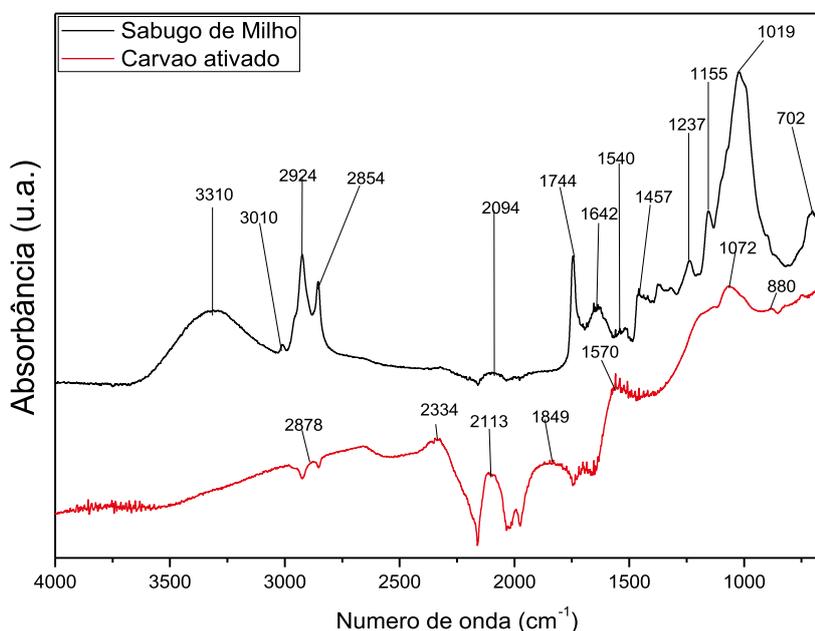
Resultados e discussão

A análise do espectro de FTIR foi utilizada como método de identificação direta dos grupos funcionais contidos nas superfícies do material precursor e do carvão ativado, possibilitando a obtenção de informações relativas às modificações desses grupos funcionais após o processo de ativação e carbonização do material precursor (YAKOUT e SHARAF, 2012).

Os espectros de absorção na região do infravermelho do material precursor e do carvão ativado, podem ser observados na figura 1.

Ao analisar o espectro do material precursor observa-se um pico em aproximadamente 3310 cm^{-1} que pode ser atribuído ao estiramento vibracional do grupo -OH originados da água e grupos fenólicos; o pico em 2924 cm^{-1} está associado ao estiramento simétrico e assimétrico do metileno -CH₂-. O comprimento observado em 2854 cm^{-1} é referente ao comprimento -C-H. O pico em 1237 cm^{-1} é referente à vibração do anel aromático da lignina (anéis guaiacílicos), já a banda pronunciada em 1019 cm^{-1} pode estar relacionada ao estiramento do grupo C-O da celulose, hemiceluloses e lignina ou C-O-C da celulose e hemicelulose (BRUM *et al.*, 2008; PEREIRA *et al.*, 2014; KAN *et al.*, 2016).

Figura 1 – Gráfico da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, do sabugo de milho e do carvão ativado com H_3PO_4



Fonte: Elaborada pelos autores, 2017.

Observa-se que os processos de ativação e carbonização, foram responsáveis por provocar mudanças nos grupos orgânicos dos materiais precursores, de forma que, os grupos orgânicos de maiores intensidades deixaram de existir, e novos grupos foram formados. Podendo observar a formação das bandas pronunciadas em 2334 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao grupo metil (C-H) e os picos 2113 cm^{-1} que está associado ao estiramento do grupo $C\equiv C$; As vibrações do esqueleto carbônico característico em carvões ativados foram observadas em 1570 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento simétrico da ligação C=C de anéis aromáticos, típicos de material carbonáceo que podem ser encontradas em ambos os carvões, por fim a banda pronunciada em 1072 cm^{-1} pode ser atribuída a ligação iônica P^+-O^- em ésteres de fosfato; Vibração simétrica na cadeia de P-O-P; (PRAHAS *et al.*, 2008; PEREIRA *et al.*, 2014; KAN *et al.*, 2016).

A partir da análise do pH do ponto de carga zero (pH_{pcz}) do carvão, constata-se que o carvão apresenta sua carga neutra em pH 4,7, podendo este estar relacionados com os grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado, observados anteriormente a partir da análise de FTIR. No pH_{pcz} considera-se que as cargas da superfície do material apresentam-se

neutras. Em soluções com pH abaixo do ponto de carga zero a superfície do carvão ativado é protonada, favorecendo a adsorção de compostos com carga negativa, e conseqüentemente é desprotonada em pH superior, favorecendo o comportamento oposto (VIEIRA *et al.*, 2010).

Segundo Yuso, Rubio e Izquierdo (2014) o ponto de carga zero do carvão está diretamente relacionado com o tipo de agente ativante, temperatura de carbonização e a atmosfera presente durante este processo, sem a utilização de atmosferas inertes, ocorre uma redução do PCZ, devido a menor formação de grupos oxigenado durante o processo de carbonização, em relação aos agentes ativantes utilizados, Yuso, Rubio e Izquierdo (2014), ainda constata que agentes ativantes ácidos geram carvões ativados com baixo pH de ponto de carga zero, devido a formação de grupos ácidos na superfície do material.

Os resultados obtidos para os testes adsorptivos da beta-lactoglobulina, em soluções com diferentes valores de pH, com massa fixa, são apresentados na tabela 1.

Tabela 1 – Capacidade adsortiva (Q) e eficiência adsortiva da β -lg em diferentes pH's

pH	Q (mg.g ⁻¹)	Eficiência (%)
3,0	27,0136	27,76%
5,0	92,4808	94,78%
7,0	15,9985	16,13%

Fonte: Elaborada pelos autores, 2017.

Através do estudo do efeito do pH na adsorção em carvão ativado foi possível observar que em pH 5,0 obteve-se os melhores valores para capacidade adsortiva (92,45mg/g) e eficiência (94,78%), indicando que este pH é o melhor entre os demais avaliados para a realização do teste de massa, seguinte. O pH da solução, juntamente com o ponto de carga zero do adsorvente são fatores de extrema importância no processo de adsorção de compostos orgânicos, pois permitem prever a carga superficial destes. Como o melhor pH (5,0) foi próximo do pH do ponto de carga zero (4,7), acredita-se que a adsorção ocorra exatamente pela atração de grupos aniônicos da proteína em relação à carga superficial positiva do material sólido.

O pH da solução (5,0) encontra-se próximo ao ponto isoelétrico da proteína β -lactoglobulina (5,2), onde as proteínas apresentam em sua cadeia polipeptídica aminoácidos distintos com caráter ácido, neutros ou básicos, apresentando assim cargas próximas à da superfície do carvão ativado, dessa forma, pode-se dizer que o processo adsortivo tem as interações hidrofóbicas como as principais responsáveis deste processo (ANDRADE, 2015).

Os resultados obtidos para estudo de massa na influência do processo adsortivo estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Capacidade adsortiva (q) da β -lg, em diferentes massas do carvão, em pH 5.

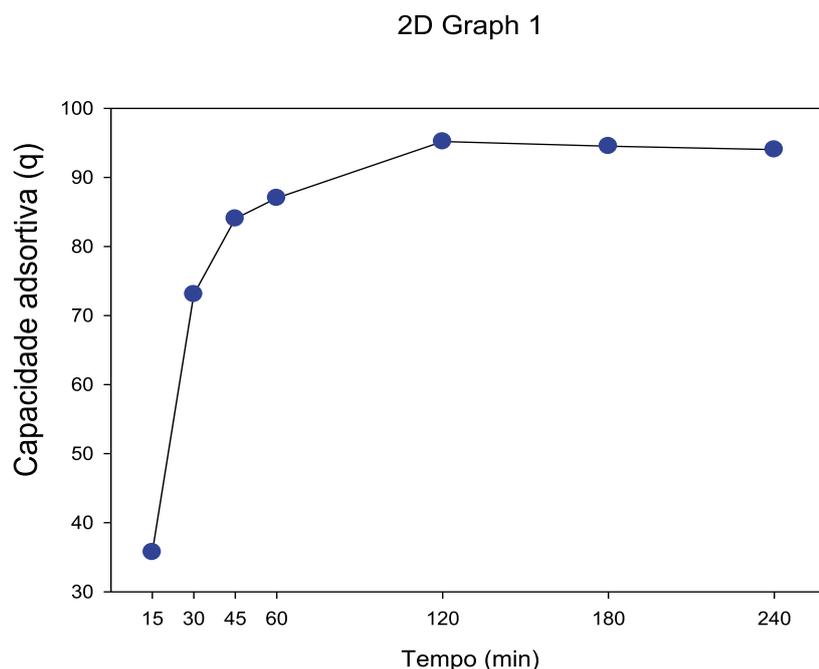
Massa (g)	q (mg.g ⁻¹)
0,025	98,3660
0,050	50,3262
0,0750	31,8320

Fonte: Elaborada pelos autores, 2017.

Verificou-se que com o aumento da massa do adsorvente, ocorreu uma redução acentuada da capacidade adsortiva (q), apontando que uma menor quantidade de carvão deve ser utilizada no processo de adsorção para que ocorra uma extração satisfatória da proteína.

A partir da variação da quantidade de proteína adsorvida por grama de carvão, em função do tempo, verificou-se graficamente que, para a beta-lactoglobulina (Figura 2), o tempo a partir do qual a capacidade adsortiva se mantém constante foi de 120 min (2 h), tendo uma capacidade adsortiva de 95,2 mg.g⁻¹.

Figura 2 – Gráfico do estudo cinético, do carvão ativado frente a adsorção da beta-lactoglobulina



Fonte: Elaborada pelos autores, 2017.

Conclusão

A partir dos testes adsorptivos, pode-se afirmar que o sabugo de milho pode ser considerado um ótimo material precursor, para a síntese de adsorventes de baixo custo e com alta eficiência adsorptiva, principalmente em pH mais ácido (pH 5), utilizando uma pequena massa (25mg), além de atingir o equilíbrio adsorptivo em tempos mais brandos (120 min), tendo estes parâmetros como ideais para a adsorção da beta-lactoglobulina, com uma elevada capacidade adsorptiva e eficiência do

processo, fazendo com que o sabugo de milho se torne uma fonte promissora na produção de materiais adsorventes de baixo custo.

Agradecimentos

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa e a Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (UESB), pela oportunidade oferecida.

Referências

ANDRADE, S.N. **Adsorção de proteínas do soro de leite em carvões ativado e mesoporoso**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Itapetinga, BA, 60 p. 2015.

BRITO, M.J.P.; VELOSO, C.M.; BONOMO, R.C.F.; FONTAN, R. DA C.I.; SANTOS, L.S. and MONTEIRO, K.A. **Activated carbons preparation from yellow mombin fruit stones for lipase immobilization**, Fuel Processing Technology. v. 156, p. 421–428, 2017.

BRUM, S.S.; BIANCHI, M.L.; DA SILVA, V.L.; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M.C. and DE OLIVEIRA, L.C.A. **Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café**, Química Nova, v. 31, n. 5, p. 1048–1052, 2008.

DJILANI, C.; ZAGHDOUDI, R.; DJAZI, F.; BOUCHEKIMA, B.; LALLAM, A.; MODARRESSI, A.; ROGALSKI, M. Adsorption of dyeson activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 53, p. 112–121, 2015.

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. **The Journal of Physical and Chemistry B**, v. 106, n. 42, p.10935 – 10943, 2002.

KAN, Y., YUE, Q., LI, D., WU, Y., GAO, B. Preparation and characterization of activated carbons from waste tea by H_3PO_4 activation in different atmospheres for oxytetracycline removal. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 71, p. 494–500, 2016.

PEREIRA, R. G., VELOSO, C. M., DA SILVA, N. M., DE SOUSA, L. F., BONOMO, R. C. F., DE SOUZA, A. O., DA GUARDA, M. O & FONTAN, R. D. C. I. Preparation of activated carbons from cocoa shells and siriguela seeds using H_3PO_4 and ZnCl as activating agents for BSA and α -lactalbumin adsorption. **Fuel Processing Technology**, 126, 476-486. 2014.

PRAHAS, D.; KARTIKA, Y.; INDRASWATI, N.; ISMADAJI, S. Activated carbon from jackfruit peel waste by H_3PO_4 chemical activation: pore structure and surface chemistry characterization. **Chemical Engineering Journal**, v. 140, p. 32-42, 2008.

VIEIRA, A. P., SANTANA, S. A., BEZERRA, C. W., SILVA, H. A., DE MELO, J. C., 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**, v. 161, p. 99-105, 2010.

YADA, R. Y. **Protein in Food Processing**. England: Woodhead Publishing, 2004.

YANG, J.; QIU, K. Development of high surface area mesoporous activated carbons from herb residues, **Chemical Engineering Journal**, v.167, p.148-154, 2011.

YUSO, A.M., RUBIO, B. AND 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.