



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Química

MARIA FERNANDA OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DA ARGILA VERDE-LODO CALCINADA COMO ADSORVENTE
NA REMOÇÃO DE CAFEÍNA**

**EVALUATION OF CALCINED VERDE-LODO CLAY AS ADSORBENT FOR
CAFFEINE REMOVAL**

CAMPINAS - SP

2018

MARIA FERNANDA OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DA ARGILA VERDE-LODO CALCINADA COMO ADSORVENTE
NA REMOÇÃO DE CAFEÍNA**

*Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia Química da Universidade
Estadual de Campinas como parte dos
requisitos exigidos para a obtenção do
título de Mestra em Engenharia Química.*

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Melissa Gurgel Adeodato Vieira

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA
ALUNA MARIA FERNANDA OLIVEIRA E
ORIENTADA PELA PROFA. DRA. MELISSA
GURGEL ADEODATO VIEIRA.

CAMPINAS - SP

2018

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES, 33003017034P8

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2802-1984>

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

OL4a Oliveira, Maria Fernanda, 1992-
Avaliação da argila Verde-lodo calcinada como adsorvente na remoção de cafeína / Maria Fernanda Oliveira. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: Melissa Gurgel Adeodato Vieira.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Adsorção. 2. Cafeína. 3. Contaminantes emergentes. 4. Argila. I. Vieira, Melissa Gurgel Adeodato, 1979-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Evaluation of calcined Verde-lodo clay as adsorbent for caffeine removal

Palavras-chave em inglês:

Adsorption

Caffeine

Emerging contaminants

Clay

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Melissa Gurgel Adeodato Vieira [Orientador]

Vieira, Melissa Gurgel Adeodato

Adriano Luiz Tonetti

Ambrósio Florêncio de Almeida Neto

Data de defesa: 26-02-2018

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Maria Fernanda Oliveira e aprovada em 26 de Fevereiro de 2018 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Profa. Dra. Melissa Gurgel Adeodato Vieira (Orientadora)

Prof. Dr. Adriano Luiz Tonetti

Prof. Dr. Ambrósio Florêncio de Almeida Neto

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros da banca examinadora encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

Dedico este trabalho a todos aqueles que, de alguma forma, me ajudaram durante essa jornada. Em especial, aos meus pais, Roberto e Lurdinha, que sempre me motivaram a seguir meus sonhos, enfrentar meus desafios e nunca desistir.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre me dar forças para enfrentar meus desafios.

À Professora Melissa Gurgel Adeodato Vieira, pela oportunidade de desenvolvimento deste estudo, pela orientação neste e em outros trabalhos, e pela confiança em mim depositada.

À minha família, em especial aos meus pais Roberto e Lurdinha, à minha irmã Vitória e à minha tia Roseli. Todas as minhas conquistas também pertencem a vocês.

Ao Thiago, que esteve ao meu lado em todos os momentos e sempre me apoiou. Eu, definitivamente, não teria conseguido chegar onde cheguei sem você.

A todos aqueles que o LEA/LEPA colocou em minha vida, especialmente aos amigos Camila, Elissandro, Manu, Gabi, Geo, Ieda, Júlia, Letícia, Nilza e Thiago. Obrigada pelos conselhos, pela orientação e, acima de tudo, pela companhia.

Aos meus amigos Daniel, Guilherme, Nadia e Natália. Os anos passam e vocês continuam sendo a melhor coisa que a Unicamp me proporcionou!

A todos os professores e funcionários da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp pela contribuição para a realização deste trabalho e para meu aprendizado ao longo desses anos.

Aos alunos de Iniciação Científica que contribuem para o desenvolvimento dos trabalhos do grupo de pesquisa do LEA/LEPA, em especial ao Victor, que me ajudou com muita dedicação.

A todos aqueles que me deram suporte emocional ao longo desses anos, em especial à Maria Cecília, que tanto se preocupa comigo.

À equipe do LRAC, pelo auxílio com as análises, à *Dolomil Industrial Ltda* pela doação da argila e à *MagisPharma* pela doação da cafeína.

À Capes, pela concessão da bolsa, e ao CNPq e à Fapesp (Proc. 2016/05007-1) pelo suporte financeiro.

E a todos aqueles que, embora não citados, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

A remoção de contaminantes emergentes de efluentes aquosos tem sido um assunto de interesse da comunidade científica nas últimas décadas. Dentre os milhares de contaminantes emergentes existentes, a cafeína se destaca por ser um composto farmacologicamente ativo e um indicador de atividade antrópica frequentemente detectado em corpos d'água, e por ser capaz de causar efeitos adversos à saúde de alguns animais, mesmo a baixas concentrações. Neste trabalho, foi investigada a adsorção de cafeína usando-se a argila Verde-lodo calcinada como material adsorvente. O estudo envolveu um planejamento experimental do tipo delineamento composto central rotacional para determinar, dentre as condições analisadas, os melhores valores dos parâmetros operacionais massa de argila por 100 mL de solução, pH, velocidade de agitação e concentração inicial de cafeína em solução. Os fatores pH e velocidade de agitação não foram significativos ($p > 0,05$) nos intervalos avaliados. No estudo cinético, realizado à pressão atmosférica e à temperatura de 25 °C, foi determinado um tempo de equilíbrio de adsorção de 40 horas e os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, resistência à transferência de massa em filme externo, Boyd e difusão intrapartícula foram ajustados às curvas experimentais obtidas para três concentrações iniciais de cafeína em solução, sendo que o modelo de pseudossegunda ordem foi o que apresentou melhor ajuste. A resistência à transferência de massa em filme externo foi a etapa controladora do processo. O estudo de equilíbrio foi realizado para as temperaturas de 15, 25, 40 e 60 °C, sendo que a capacidade máxima de adsorção de Langmuir, modelo ajustado aos dados, foi maior (0,7328 mmol.g⁻¹) para a temperatura de 60 °C. Os modelos de Freundlich e Dubinin-Radushkevich também foram ajustados às curvas experimentais, sendo que o primeiro apresentou o melhor ajuste para as temperaturas de 40 e 60 °C e o segundo, o melhor para as temperaturas de 15 e 25 °C. Os ensaios de adsorção em sistema de leito fixo avaliaram a influência da vazão de alimentação e da concentração da solução de cafeína na eficiência de remoção do composto. Os maiores tempos de ruptura e porcentagens de remoção foram obtidos para a vazão de 1 mL.min⁻¹ e concentração de 0,2 mmol.L⁻¹. Os modelos de Thomas, Yoon e Nelson e Yan e colaboradores foram ajustados às curvas de ruptura obtidas, sendo que os dois primeiros apresentaram os melhores ajustes para tempos de operação mais longos, e o último foi o que melhor se ajustou aos dados para tempos de operação mais curtos. A argila Verde-lodo calcinada antes e depois da adsorção da cafeína foi caracterizada pelas técnicas de termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG), análise térmica diferencial (DTA), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), porosimetria de mercúrio, picnometria a gás hélio, fisissorção de nitrogênio (BET), e determinação de carga superficial (pH_{zpc}). As mudanças verificadas na estrutura do material argiloso, como aumento da densidade aparente e diminuição da densidade real, da área superficial e do volume de mesoporos e microporos indicaram que o processo de remoção de cafeína estudado foi, de fato, um processo adsorptivo.

Palavras-chave: adsorção, cafeína, argila Verde-lodo.

ABSTRACT

Emerging contaminants removal from aqueous effluents has been a subject of interest to the scientific community in recent decades. Among thousands of emerging contaminants, caffeine stands out as a pharmaceutically active compound and an indicator of anthropic contamination frequently detected in water bodies, and as a substance capable of causing adverse effects to the health of some animals, even when present in low concentrations. In this work, the adsorption of caffeine was investigated using calcined Verde-lodo clay as adsorbent material. The study involved an experimental central composite rotatable design to determine, among the conditions analyzed, the best values of the operational parameters clay mass per 100 mL of solution, pH, agitation speed, and initial caffeine concentration. The factors pH and agitation speed were not significant ($p > 0.05$) at the evaluated intervals. The kinetic study was conducted at atmospheric pressure and 25 °C. The adsorption equilibrium time was 40 hours, and the models adjusted to experimental data were pseudo-first order, pseudo-second order, resistance to external film mass transfer, Boyd and intraparticle diffusion and the pseudo-second model showed the best fit. The resistance to external film was the mass transfer limiting step of adsorption. The equilibrium study was performed at temperatures of 15, 25, 40 and 60 °C. The Langmuir model was adjusted to data and the highest adsorption capacity was obtained at 60 °C (0.7328 mmol.g⁻¹). The Freundlich and Dubinin-Radushkevich models were also fitted to the experimental curves. The first one showed the best fit for temperatures of 40 and 60 °C and the second one was better for temperatures of 15 and 25 °C. Adsorption tests on fixed-bed system were performed to evaluate the inlet flow rate and caffeine concentration influences on the compound efficiency removal. The highest rupture times and percentages of removal were obtained for the flow rate of 1 mL.min⁻¹ and concentration of 0.2 mmol.L⁻¹. The models of Thomas, Yoon and Nelson and modified dose-response (Yan and co-workers) were fitted to the rupture curves data, with the first two showing the best adjustments for longer operating times, and the last one showing best fit to the data for shorter operating times. The adsorbent Verde-lodo clay was analyzed before and after caffeine adsorption using the characterization techniques of thermal gravimetric (TG), analysis derivative thermogravimetric (DTG), differential thermal analysis (DTA), scanning electron microscopy (MEV), mercury porosimetry, helium gas pycnometry, nitrogen physisorption (BET), spectroscopy in the infrared region (FT-IR) and surface charge determination (pH_{zpc}). The verified changes on the clay structure, such as increase on the bulk density and reduction on skeletal density, superficial area and micropores and mesopores volume indicated that the caffeine removal process studied was, in fact, adsorption.

Keywords: adsorption, caffeine, Verde-lodo clay.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura da molécula da cafeína	27
Figura 2. Vias de transporte de cafeína no ambiente.....	29
Figura 3. Faixa média de concentração de cafeína encontrada na água das capitais brasileiras estudadas e as instituições responsáveis pelas coletas.....	31
Figura 4. Representação do fenômeno de adsorção	35
Figura 5. Influência da temperatura no processo de adsorção.....	38
Figura 6. Classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC.....	52
Figura 7. Classificação das isotermas de adsorção segundo McCabe, Smith e Harriot (2004)	54
Figura 8. Ilustração de curva de ruptura	59
Figura 9. Argila Verde-lodo <i>in natura</i> (a), em partículas (b) e em sua forma calcinada (c)....	75
Figura 10. Esquema simplificado do sistema de leito fixo.....	83
Figura 11. Diagrama de Pareto para experimentos com controle de pH.....	89
Figura 12. Valores preditos versus valores experimentais para o modelo referente ao controle de pH	91
Figura 13. Superfície de contorno do modelo matemático para controle de pH.....	92
Figura 14. Superfície de resposta do modelo matemático para controle de pH	92
Figura 15. Diagrama de Pareto para experimentos com controle de velocidade de agitação ..	95
Figura 16. Valores preditos versus valores experimentais para o modelo referente ao controle de velocidade de agitação	97
Figura 17. Superfície de contorno do modelo matemático para controle de velocidade de agitação.....	98
Figura 18. Superfície de resposta do modelo matemático para controle de velocidade de agitação.....	98
Figura 19. Quantidade de cafeína removida nos estudos cinéticos	100
Figura 20. Porcentagem de cafeína removida nos estudos cinéticos.....	101
Figura 21. Ajuste dos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e resistência à transferência de massa em filme externo (a), Boyd (b) e difusão intrapartícula (c) à curva cinética na concentração inicial de 0,184 mmol.L ⁻¹	102
Figura 22. Ajuste dos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e resistência à transferência de massa em filme externo (a), Boyd (b) e difusão intrapartícula (c) à curva cinética na concentração inicial de 0,460 mmol.L ⁻¹	103

Figura 23. Ajuste dos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e resistência à transferência de massa em filme externo (a), Boyd (b) e difusão intrapartícula (c) à curva cinética na concentração inicial de 0,736 mmol.L ⁻¹	104
Figura 24. Isotermas de equilíbrio de adsorção de cafeína em argila Verde-lodo calcinada nas temperaturas de 15, 25, 40 e 60 °C	107
Figura 25. Ajuste dos modelos de equilíbrio de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich à isoterma de 15 °C.....	108
Figura 26. Ajuste dos modelos de equilíbrio de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich à isoterma de 25 °C.....	108
Figura 27. Ajuste dos modelos de equilíbrio de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich à isoterma de 40 °C.....	109
Figura 28. Ajuste dos modelos de equilíbrio de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich à isoterma de 60 °C.....	109
Figura 29. Influência da temperatura no processo de adsorção de cafeína pela argila Verde-lodo calcinada	111
Figura 30. Curvas de ruptura obtidas no estudo de variação de vazão de alimentação.....	113
Figura 31. Curvas de ruptura obtidas no estudo de variação de concentração de cafeína na entrada do leito	115
Figura 32. Ajustes dos modelos matemáticos de Thomas, Yoon e Nelson e Yan e colaboradores para a curva de ruptura com vazão de 5 mL.min ⁻¹ e concentração na entrada do leito de 1,0 mmol.L ⁻¹	116
Figura 33. Ajustes dos modelos matemáticos de Thomas, Yoon e Nelson e Yan e colaboradores para a curva de ruptura com vazão de 3 mL.min ⁻¹ e concentração na entrada do leito de 1,0 mmol.L ⁻¹	117
Figura 34. Ajustes dos modelos matemáticos de Thomas, Yoon e Nelson e Yan e colaboradores para a curva de ruptura com vazão de 1 mL.min ⁻¹ e concentração na entrada do leito de 1,0 mmol.L ⁻¹	117
Figura 35. Ajustes dos modelos matemáticos de Thomas, Yoon e Nelson e Yan e colaboradores para a curva de ruptura com vazão de 1 mL.min ⁻¹ e concentração na entrada do leito de 0,6 mmol.L ⁻¹	118
Figura 36. Ajustes dos modelos matemáticos de Thomas, Yoon e Nelson e Yan e colaboradores para a curva de ruptura com vazão de 1 mL.min ⁻¹ e concentração na entrada do leito de 0,2 mmol.L ⁻¹	118
Figura 37. Curvas das análises térmicas para a argila Verde-lodo calcinada.....	123

Figura 38. Curvas das análises térmicas para a argila Verde-lodo calcinada com cafeína adsorvida.....	123
Figura 39. Espectros da análise de DRX obtidos para a argila Verde-lodo calcinada antes e depois da adsorção de cafeína	125
Figura 40. Espectroscopias de FT-IR para a cafeína pura, e para a argila Verde-lodo calcinada antes e após a adsorção de cafeína.....	126
Figura 41. Micrografias da argila Verde-lodo calcinada sem cafeína adsorvida em ampliações de 45x (A), 150x (B), 1000x (C) e 3000x (D).....	128
Figura 42. Micrografias da argila Verde-lodo calcinada com cafeína adsorvida em ampliações de 45x (A), 150x (B), 1000x (C) e 3000x (D).....	129
Figura 43. Micrografias da cafeína anidra em ampliações de 45x (A), 150x (B), 1000x (C) e 3000x (D).....	130
Figura 44. Distribuição de tamanho de poros para as argilas Verde-lodo calcinada sem (A) e com cafeína adsorvida (B).....	131
Figura 45. Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para a argila Verde-lodo calcinada antes (VLC) e depois da adsorção de cafeína (VLC+CAF)	132
Figura 46. Curva de densidade de carga em função do pH para argila Verde-lodo calcinada sem cafeína adsorvida.	133

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais propriedades da cafeína anidra	28
Tabela 2. Concentrações de cafeína em águas tratadas de diferentes países.....	29
Tabela 3. Concentrações de cafeína em mananciais de diferentes países	30
Tabela 4. Diferenças entre adsorção física e química	37
Tabela 5. Argilas mais comuns encontradas	43
Tabela 6. Resultados do planejamento experimental com controle de pH.....	87
Tabela 7. Efeitos dos fatores x_1 , x_2 e x_3 no estudo de controle de pH	88
Tabela 8. ANOVA para modelo de obtenção de Y_{24pred} no caso de controle de pH	90
Tabela 9. Resultados do planejamento experimental com controle de velocidade de agitação	93
Tabela 10. Efeitos dos fatores x_1 , x_3 e x_4 no estudo de controle de velocidade de agitação	94
Tabela 11. ANOVA para modelo de obtenção de Y_{24pred} no caso de controle de velocidade de agitação.....	96
Tabela 12. Resultados dos ensaios de remoção.....	100
Tabela 13. Parâmetros dos ajustes dos modelos cinéticos.....	106
Tabela 14. Parâmetros dos ajustes dos modelos matemáticos de equilíbrio	110
Tabela 15. Capacidades máximas de Langmuir por temperatura para remoção de cafeína por diferentes adsorventes.....	112
Tabela 16. Dados de eficiência de remoção de cafeína do estudo de variação de vazão para concentração de $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$	114
Tabela 17. Dados de eficiência de remoção de cafeína do estudo de variação de concentração para vazão de 1 mL.min^{-1}	115
Tabela 18. Parâmetros dos ajustes dos modelos matemáticos de leito fixo	119
Tabela 19. Valores experimentais e calculados de t^*	121
Tabela 20. Resultados de estudos de adsorção de cafeína em leito fixo	122
Tabela 21. Grupos funcionais referentes aos principais picos encontrados no FT-IR para as argilas Verde-lodo calcinada antes e depois da adsorção de cafeína	127
Tabela 22. Dados de densidade e porosidade das argilas Verde-lodo calcinada sem e com cafeína adsorvida	131
Tabela 23. Resultados das análises de BET	133

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de variância
BET	Brunauer, Emmett e Teller
CAF	Cafeína
DCCR	Delineamento composto central rotacional
D-R	Dubinin-Radushkevich
DRX	Difração de raios X
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
ETA	Estação de tratamento de água
ETE	Estação de tratamento de esgoto
FEQ	Faculdade de Engenharia Química
FT-IR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
LEA	Laboratório de Engenharia Ambiental
LEPA	Laboratório de Engenharia e Processos Ambientais
LRAC	Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
OMS	Organização Mundial da Saúde
PTFE	Politetrafluoretileno
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
TG	Termogravimetria
TRVN	Tempo de retenção do vermelho neutro
Unicamp	Universidade Estadual de Campinas
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
UV-vis	Ultravioleta visível
VLC	Argila Verde-lodo calcinada
VLC+CAF	Argila Verde-lodo calcinada com cafeína adsorvida
ZTM	Zona de transferência de massa

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado	Unidade
$[H^+]$	Concentração de íons H^+	mol.L^{-1}
$[OH^-]$	Concentração de íons OH^-	mol.L^{-1}
\bar{X}_i	Valor médio de X_i entre os valores referentes aos níveis $-I$ e $+I$	
\bar{X}_i	Valor médio de X_i entre os valores referentes aos níveis $-I$ e $+I$	
\hat{Y}_i	Valor estimado pelo modelo	
h_{ZTM}	Altura da ZTM	cm
A_{BET}	Área superficial específica calculada na análise de BET	$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$
C_0	Concentração inicial de soluto em solução	mmol.L^{-1}
C_A	Concentração de ácido corrigida	mol.L^{-1}
C_B	Concentração de ácido corrigida	mol.L^{-1}
C_e	Concentração de soluto em solução no	mmol.L^{-1}
$C_i(t)$	Concentração de soluto na interface entre o líquido e o adsorvente em um tempo t	mmol.L^{-1}
C_m	Concentração de sólido em suspensão	g.L^{-1}
C_s	Solubilidade do composto em água	mmol.L^{-1}
$C_{z=L}$	Concentração de cafeína na saída do leito no instante t	mmol.L^{-1}
D_{ef}	Coefficiente de difusão efetivo do adsorbato no adsorvente	$\text{m}^2.\text{h}^{-1}$
$F_{x/y}$	Teste F que relaciona as médias quadráticas das grandezas x e y	
H_L	Altura do leito	cm
K_1	Constante da taxa de adsorção de pseudoprimera ordem	h^{-1}
K_2	Constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem	$\text{g.mmol}^{-1}.\text{h}^{-1}$
K_{DR}	Constante associada à energia de adsorção	$\text{mol}^2.\text{J}^{-2}$
K_F	Constante de Freundlich para capacidade de adsorção do adsorvente	$(\text{mmol.g}^{-1}).(\text{L.mmol}^{-1})^{-n}$
K_L	Constante da Isotherma de Langmuir	L.mmol^{-1}
K_{YN}	Constante da taxa de velocidade de Yoon e Nelson	h^{-1}
K_i	Constante da taxa de difusão intrapartícula	$\text{mmol.g}^{-1}.\text{h}^{-0,5}$
K_{tm}	Coefficiente de transferência de massa em filme externo	h^{-1}

Q_c	Densidade de carga	$C.m^{-2}$
REM_e	Porcentagem de remoção até o ponto de exaustão	%
REM_r	Porcentagem de remoção até o ponto de ruptura	%
V_{ads}	Volume específico adsorvido a uma pressão relativa	$cm^3.g^{-1}$
V_{mes}	Volume específico de mesoporos	$cm^3.g^{-1}$
V_{mic}	Volume específico de microporos	$cm^3.g^{-1}$
X_1	Massa de argila por volume de solução	$g/100 mL$
X_2	pH do meio	
X_3	Concentração inicial de cafeína em solução	$mmol.L^{-1}$
X_4	Velocidade de agitação do meio	rpm
X_i	Valor da variável original i referente a um nível l	
X_m	Capacidade de adsorção relacionada ao volume de microporos	$mmol.g^{-1}$
\bar{Y}	Média dos valores observados	
Y_{24}	Quantidade de cafeína removida por massa de argila após 24 horas	$\mu mol.g^{-1}$
Y_{24pred}	Quantidade predita de cafeína removida por massa de argila após 24 horas	$\mu mol.g^{-1}$
Y_i	Valor observado	
d_i	Distância interplanar	nm
k_{Th}	Constante cinética de Thomas	$L.mmol^{-1}.h^{-1}$
q_{Th}	Máxima de adsorção do soluto por massa de adsorvente	$mmol.g^{-1}$
q_Y	Máxima de adsorção do soluto por massa de adsorvente	$mmol.g^{-1}$
q_e	Quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio	$mmol.g^{-1}$
q_{max}	Capacidade máxima de adsorção de Langmuir	$mmol.g^{-1}$
q_t	Quantidade de adsorbato retida até o ponto de exaustão	$mmol.g^{-1}$
q_u	Quantidade de adsorbato retida até o ponto de ruptura	$mmol.g^{-1}$
t^*	Tempo necessário reduzir a concentração de um soluto em 50%	h
t_e	Tempo de exaustão	h
t_r	Tempo de ruptura	h
ε_p	Porosidade da partícula	%
$\rho_{aparente}$	Densidade aparente	$g.cm^{-3}$

ρ_{real}	Densidade real	g.cm^{-3}
m	Massa de adsorvente	g
R^2	Coeficiente de determinação	
V	Volume de solução	L
AIC	Critério de informação de Akaike	
$AICc$	Critério de informação de Akaike corrigido	
$C(t)$	Concentração de soluto em solução em um instante t	mmol.L^{-1}
E	Energia livre de sorção	J.mol^{-1}
F	Constante de Faraday	C.mol^{-1}
I	Coeficiente linear referente ao modelo de difusão intrapartícula	mmol.g^{-1}
L	Função de máxima verossimilhança	
MQ	Média quadrática	
Q	Vazão do sistema	L.h^{-1}
R	Constante universal dos gases ideais	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
T	Temperatura	K
Y	Quantidade de cafeína adsorvida por massa de argila	$\mu\text{mol.g}^{-1}$
a	Parâmetro adimensional do modelo de Yan e colaboradores	
i	Índice da variável do planejamento experimental	
k	Número de fatores envolvidos no planejamento experimental	
n	Número inteiro	
n	Constante empírica adimensional que mede a intensidade da adsorção;	
p	Número de parâmetros do modelo + 1	
$q(t)$	Quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente em um tempo t	mmol.g^{-1}
r	Raio médio da partícula	m
rem	Porcentagem de remoção obtida	
t	Tempo	h
x	Fração molar de cafeína na água	
α	Nível dos pontos axiais no planejamento experimental	
ε	Potencial de Polanyi	J.mol^{-1}

θ	Ângulo de difração	°
λ	Comprimento de onda dos raios X incidentes	nm

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	- 6 -
RESUMO	- 7 -
ABSTRACT	- 8 -
LISTA DE FIGURAS	- 9 -
LISTA DE TABELAS	- 12 -
LISTA DE SIGLAS	- 13 -
LISTA DE SÍMBOLOS	- 14 -
SUMÁRIO	- 18 -
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	21
1.1 MOTIVAÇÕES À PESQUISA	21
1.2 OBJETIVOS	24
1.2.1 Objetivos específicos	24
CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1 CONTAMINAÇÃO DE EFLUENTES POR CONTAMINANTES EMERGENTES	25
2.2 EFLUENTES CONTAMINADOS COM CAFEÍNA	27
2.3 ECOTOXICIDADE DA CAFEÍNA	32
2.4 MÉTODOS DE REMOÇÃO DE COMPOSTOS FARMACÊUTICOS EM EFLUENTES	34
2.5 ADSORÇÃO: ASPECTOS GERAIS E ADSORVENTES	35
2.5.1 Aspectos gerais da adsorção	35
2.5.2 Características do sistema que interferem no processo de adsorção	37
2.5.3 Características do material adsorvente que interferem no processo de adsorção	39
2.5.4 Adsorventes usuais	40
2.5.5 Uso de argilas como material adsorvente	42
2.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO E MODELOS CINÉTICOS	45
2.6.1 Modelo de pseudoprimeira ordem	45
2.6.2 Modelo de pseudossegunda ordem	46
2.6.3 Modelo de resistência à transferência de massa em filme externo	47
2.6.4 Modelo de Boyd	49
2.6.5 Modelo de difusão intrapartícula (Weber e Morris)	50
2.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E MODELOS DE EQUILÍBRIO	51
2.7.1 Classificação das isotermas de adsorção	51
2.7.2 Modelo de Langmuir	54
2.7.3 Modelo de Freundlich	55
2.7.4 Modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R)	55
2.8 ADSORÇÃO EM SISTEMA DINÂMICO E MODELOS DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO	57
2.8.1 Aspectos da operação em sistemas de leito fixo	57
2.8.2 Curva de ruptura	58
2.8.3 Modelo de Thomas	61

2.8.4	Modelo de Yoon e Nelson	61
2.8.5	Modelo de Yan e colaboradores	62
2.9	TÉCNICAS E ANÁLISES PARA CARACTERIZAÇÃO DE ADSORVENTES	63
2.9.1	Análises térmicas	63
2.9.2	Cristalinidade	63
2.9.3	Determinação de grupos funcionais	64
2.9.4	Análise morfológica de superfície	64
2.9.5	Densidade e porosidade	64
2.9.6	Fisissorção de nitrogênio	65
2.9.7	Análise de carga elétrica superficial	66
2.10	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	66
2.10.1	Definição do planejamento e codificação dos fatores	66
2.10.2	Validação do modelo obtido	67
2.11	AVALIAÇÃO DOS AJUSTES MATEMÁTICOS	68
2.12	ESTADO DA ARTE: REMOÇÃO DE CAFEÍNA POR PROCESSOS ADSORTIVOS	69
2.13	CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO DA LITERATURA	72
CAPÍTULO 3. MATERIAL E MÉTODOS.....		74
3.1	ENSAIOS DE ADSORÇÃO: MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	74
3.1.1	Adsorbato: Cafeína	74
3.1.2	Adsorvente: argila Verde-lodo calcinada.....	74
3.1.3	Lista de equipamentos utilizados nos ensaios de adsorção	75
3.2	ENSAIOS DE ADSORÇÃO: METODOLOGIA EXPERIMENTAL	75
3.2.1	Análise dos parâmetros operacionais por meio de planejamento experimental	75
3.2.2	Estudo cinético de remoção em banho finito	79
3.2.3	Estudo das isotermas de equilíbrio	81
3.2.4	Estudo de adsorção em sistema de leito fixo	82
3.3	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ARGILOSO.....	84
3.3.1	Análises térmicas	84
3.3.2	Cristalinidade.....	84
3.3.3	Determinação de grupos funcionais.....	85
3.3.4	Análise morfológica de superfície	85
3.3.5	Densidade e porosidade	85
3.3.6	Fisissorção de nitrogênio	85
3.3.7	Análise de carga elétrica superficial	85
3.4	CONSIDERAÇÕES SOBRE O MATERIAL E OS MÉTODOS.....	86
CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO		87
4.1	ANÁLISE DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS POR MEIO DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	87
4.1.1	Ensaio com controle de pH	87
4.1.2	Ensaio com controle de velocidade de agitação	93
4.1.3	Determinação das condições operacionais das etapas posteriores	98

4.2	ESTUDO CINÉTICO DE REMOÇÃO EM BANHO FINITO	100
4.2.1	Resultados dos ensaios de remoção em banho finito	100
4.2.2	Ajuste dos modelos matemáticos às curvas cinéticas	102
4.3	ESTUDO DAS ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO.....	107
4.3.1	Resultados dos ensaios de ensaios de remoção em banho finito	107
4.3.2	Ajuste dos modelos matemáticos às curvas de equilíbrio	108
4.4	ESTUDO DE ADSORÇÃO EM SISTEMA DE LEITO FIXO	113
4.4.1	Avaliação da influência da vazão de alimentação	113
4.4.2	Avaliação da influência da concentração de cafeína na entrada do leito	114
4.4.3	Ajuste dos modelos matemáticos às curvas de ruptura.....	116
4.5	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ARGILOSO.....	123
4.5.1	Análises térmicas	123
4.5.2	Cristalinidade.....	124
4.5.3	Determinação de grupos funcionais.....	125
4.5.4	Análise morfológica de superfície	127
4.5.5	Densidade e porosidade	130
4.5.6	Fisissorção de nitrogênio	132
4.5.7	Análise de carga elétrica superficial	133
4.6	CONSIDERAÇÕES SOBRE OS RESULTADOS APRESENTADOS	134
CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....		135
5.1	CONCLUSÕES	135
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	136
CAPÍTULO 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		138

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Neste capítulo são apresentadas as motivações para o desenvolvimento deste trabalho e os objetivos gerais e específicos do estudo.

1.1 Motivações à pesquisa

O monitoramento da presença de microcontaminantes no ambiente é um assunto que recebe atenção da comunidade científica desde a década de 1970. A partir do início do século XXI esse interesse tem aumentado, uma vez que muitas dessas substâncias têm sido frequentemente encontradas nos efluentes de Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs), nas Estações de Tratamento de Água (ETAs) e em águas naturais. A preocupação em relação à contaminação das águas é ainda maior quando esta é utilizada para o consumo humano (BILA; DEZOTTI, 2003; DORES; DE-LAMONICA-FREIRE, 2001; TRAPIDO et al., 2014).

Dentre os microcontaminantes farmacologicamente ativos, destacam-se os contaminantes emergentes; micro-organismos ou substâncias que ainda não foram inseridos em nenhum programa de monitoramento oficial, mas que já são estudados como potenciais produtores de efeitos adversos em seres vivos. No grupo dos contaminantes emergentes, tem-se a cafeína, a substância psicoativa mais consumida no mundo (CANELA et al., 2014).

O tratamento dado pelas ETEs às águas é completo e eficiente no sentido de remover os indícios de contaminação fecal proveniente do esgoto doméstico, mas a cafeína é um composto resistente a tratamentos e continua presente na água, alcançando águas subterrâneas e superficiais. Embora nas concentrações normalmente encontradas no ambiente a cafeína não seja tóxica aos seres humanos, sua presença em água para consumo pode indicar existência de substâncias químicas e/ou micro-organismos patogênicos nocivos à saúde humana (CANELA et al., 2014; CHEN et al., 2002; TUBBS; FREIRE; YOSHINAGA, 2004). Dessa forma, a cafeína atua, segundo da Silveira (2015), como uma “impressão digital química”, indicando contaminação antrópica; sua presença em mananciais é considerada uma prova inquestionável da mistura destes com águas contaminadas por esgoto.

A cafeína, de origem doméstica, industrial ou hospitalar, é eliminada pelo esgoto e chega aos corpos d'água, podendo impactar negativamente a comunidade aquática. Quando presente nas águas naturais, o composto é capaz de provocar efeitos adversos, às vezes letais, em diferentes espécies de peixes, anfíbios, répteis, além de insetos e crustáceos. Além disso, estudos indicam que a cafeína pode interagir com outros microcontaminantes, potencializando os efeitos destes nos seres vivos. Torna-se necessário, portanto, estudar técnicas para removê-

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

la da água de forma eficiente (CANELA et al., 2014; FRAKER; SMITH, 2004; TAVARES; SAKATA, 2012).

Processos convencionais utilizados para tratamento de água, tais como coagulação, floculação e decantação não são capazes de remover contaminantes como a cafeína. Já processos oxidativos, como a cloração, fotoxidação e ozonização mostraram-se capazes de reduzir sua concentração, mas apresentam um alto custo (CANELA et al., 2014).

A adsorção é um fenômeno que ocorre quando a superfície de um sólido é exposta a um fluido e ocorre transferência de massa entre essas fases, principalmente na parede dos poros do sólido ou nos sítios ativos. É uma opção para remoção de compostos orgânicos da água e apresenta como vantagem em relação aos demais tratamentos conhecidos como terciários (polimento) o baixo custo, a simplicidade de projeto, a alta eficiência em concentrações diluídas e a simplicidade na operação (GRASSI et al., 2012; MCCABE; SMITH; HARRIOT, 2004; ROUQUEROL et al., 2013).

O tratamento por adsorção que usa carvão ativado como adsorvente foi citado como alternativa para remoção de microcontaminantes da água por Canela et al. (2014), Joss et al. (2004) e estudado por Couto Junior (2014), Sotelo et al. (2012a, 2014) e Fernandes (2016) especificamente para remoção de cafeína. Porém, esse processo tem como restrição o alto custo desse adsorvente (GRASSI et al., 2012). Torna-se interessante, portanto, encontrar adsorventes com custo inferior ao do carvão ativado, mas com eficiência semelhante.

O presente trabalho é parte de um projeto do grupo de pesquisa dos Laboratórios de Engenharia Ambiental e de Engenharia e Processos Ambientais (LEA/LEPA), da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), que visa ao estudo de adsorção de compostos farmacêuticos por adsorventes não convencionais e de baixo custo.

A utilização de uma argila como adsorvente tem como vantagens o baixo custo, a elevada área superficial, a alta porosidade e sua abundância na natureza. Argilas bentoníticas já são utilizadas na indústria para mais de 130 aplicações diferentes, entre elas como material adsorvente (SILVA; FERREIRA, 2008a).

A argila Verde-lodo é um adsorvente alternativo ao carvão ativado, sendo um produto natural, abundante e de baixo custo. Suas formas organofilizadas com sais quaternários de amônio já foram estudadas na remoção de derivados de petróleo como benzeno, tolueno e xileno (BERTAGNOLLI; KLEINÜBING; SILVA, 2009), e sua forma calcinada já foi utilizada como adsorvente de metais tóxicos como prata (CANTUARIA et al., 2014; FREITAS, 2016), cobre (ALMEIDA NETO, 2011; FREITAS, 2016) e mercúrio (ALMEIDA NETO, 2011). O

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

material foi apontado, após estudos de afinidade realizados pelo grupo de pesquisa, como um adsorvente promissor para a cafeína (MAIA et al., 2017), o que fez com que houvesse o interesse em avaliar esse potencial em estudos mais detalhados.

O foco deste trabalho é o estudo da adsorção por argila Verde-lodo calcinada da cafeína, considerando-a um contaminante emergente farmacologicamente ativo capaz de causar efeitos adversos aos seres vivos no ambiente em que ela ocorre. Uma vez que a substância atua como um identificador de contaminação antrópica, grande parte dos sistemas reais que serão estudados futuramente, terão a cafeína como componente. Dessa forma, este trabalho poderá auxiliar estudos futuros sobre remoção de outros contaminantes emergentes presentes em águas que contêm cafeína e de remoção de cafeína em sistemas reais multicomponentes.

Este trabalho poderá, futuramente, atuar como suporte ao desenvolvimento de novas metodologias de estudo sobre a adsorção de contaminantes emergentes por adsorventes alternativos.

1.2 Objetivos

O objetivo do presente trabalho foi investigar o processo de adsorção de cafeína em solução aquosa pela argila bentonítica Verde-lodo calcinada.

1.2.1 Objetivos específicos

- Realizar um planejamento experimental do tipo delineamento composto central rotacional (DCCR) a fim de avaliar como a adsorção é afetada pelos parâmetros operacionais:
 - Massa de adsorvente por volume de solução;
 - pH;
 - Concentração inicial de cafeína em solução;
 - Velocidade de agitação.
- Realizar o estudo cinético de remoção de cafeína em banho finito;
- Efetuar o estudo termodinâmico de remoção de cafeína em banho finito;
- Remover cafeína em sistema de leito fixo e avaliar os efeitos de vazão e concentração do composto em solução;
- Caracterizar o material adsorvente antes e depois do processo de adsorção pelas técnicas:
 - Análises térmicas (TG, DTG e DTA), para avaliar como efeitos da temperatura sobre o material;
 - Difração de raios X (DRX), para avaliação da estrutura cristalina;
 - Espectroscopia no infravermelho transformada de Fourier (FT-IR), para avaliar os grupos funcionais presentes;
 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV), a fim de obter imagens de alta resolução da morfologia da argila;
 - Porosimetria de mercúrio, a fim de avaliar a estrutura porosa;
 - Picnometria a gás hélio, para obtenção da densidade real;
 - Fisissorção de nitrogênio (BET), para determinação da área superficial específica;
 - Determinação do ponto de carga zero (pH_{ZPC}), para determinar em qual pH a carga da superfície do material adsorvente está nula.

CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo consiste em uma revisão da Literatura sobre os conteúdos discutidos neste trabalho. É apresentado um breve histórico da contaminação de efluentes por contaminantes emergentes, dando foco à cafeína e à sua ecotoxicidade. São discutidas algumas técnicas de remoção de contaminantes emergentes em solução aquosa, aspectos gerais da adsorção, adsorventes tradicionais e alternativos, em especial a argila Verde-lodo. É feita uma apresentação dos modelos matemáticos cinéticos, de equilíbrio e de curvas de ruptura em sistema de leito fixo; das técnicas de caracterização de sólidos utilizadas neste trabalho; da metodologia de planejamento experimental; e da avaliação dos ajustes matemáticos. Por fim, é discutido o estado da arte acerca da remoção de cafeína por processos adsortivos.

2.1 Contaminação de efluentes por contaminantes emergentes

Até o fim do século XIX, não existiam métodos de medição da qualidade da água para consumo humano, havendo apenas uma aferição pela análise da aparência física. Com o aumento do número de doenças de veiculação hídrica surgiu, no século XX, a necessidade de estabelecer as características que a água deveria apresentar para ser considerada potável e de desenvolver técnicas para medir essas características. Assim, a qualidade da água começou a ser medida com base em valores máximos permitidos para diversos contaminantes, também chamados de indicadores de qualidade da água (PÁDUA, 2009).

Historicamente, as primeiras iniciativas promovidas pela Organização Mundial da Saúde (OMS) com o objetivo de estabelecer diretrizes para o estabelecimento dos padrões de qualidade da água ocorreram na década de 1950. Esses padrões foram reformulados ao longo dos anos, sendo apresentados no *Guidelines for Drinking Water Quality*. Nesse contexto, ao longo dos anos, foi feita uma série de estudos analisando os riscos ao meio ambiente e aos seres humanos oferecidos por diversos tipos de contaminantes que podem estar presentes na água, tais como defensivos agrícolas, fertilizantes, solventes, além de agentes patogênicos, como bactérias e protozoários. Esses estudos só foram realizados devido ao fato de que a alta toxicidade desses compostos aos organismos vivos é amplamente conhecida. Porém, para alguns compostos orgânicos cuja toxicidade é menor, não existem muitas informações sobre suas ocorrências, formas de transporte, destinos e impactos na natureza. Dessa forma, muitas substâncias ainda não têm seus efeitos à saúde humana e aos ecossistemas aquáticos claramente entendidos (PÁDUA, 2009; PALENSKE, 2009).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A partir do final da década de 1970 começou a surgir a preocupação da comunidade científica com a contaminação de ambientes aquáticos por microcontaminantes, que recebem esse nome devido ao fato de ocorrerem no meio ambiente em concentrações da ordem de microgramas por litro ($\mu\text{g.L}^{-1}$) ou ainda menores. Dentre esses compostos, destacam-se os compostos farmacologicamente ativos, que são substâncias químicas, fármacos, drogas ou matérias primas que possuem propriedades farmacológicas empregadas em benefício da pessoa na qual se administra (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013; FARMACOPEIA BRASILEIRA, 2010).

Ainda não existe legislação que regulariza a presença de muitos microcontaminantes em corpos d'água, fazendo com que esses possam ser classificados como contaminantes emergentes. No Brasil, existem apenas normas que estabelecem padrões de qualidade da água para consumo humano, mas que não regulam a presença de substâncias classificadas como desreguladores endócrinos, farmacologicamente ativas, plastificantes, tensoativas e outros microcontaminantes. A Portaria nº 518/2004 e a Resolução CONAMA nº 357/2005 são as principais normas que tratam da qualidade das águas no Brasil (BRANDT, 2012; PÁDUA, 2009).

Primeiramente, foi criada a Portaria do Ministério da Saúde nº 518, de 25 de março de 2004 (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2004), que se baseou em diretrizes definidas pela Organização Mundial da Saúde (OMS) para estabelecer limites na concentração de substâncias inorgânicas e orgânicas na água (PÁDUA, 2009; PINTO, 2006).

A Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011 (CONAMA, 2011), que complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005 (CONAMA, 2005), classifica os copos d'água e estabelece que estes apresentem padrões de qualidade de acordo com o uso previsto. Esses padrões levam em conta o uso mais restritivo previsto para cada classificação e estabelece limites de concentração para 54 substâncias e compostos químicos, entre eles agroquímicos e solventes, havendo possibilidade de incluir novas substâncias que possam comprometer o uso da água para fins previstos (PÁDUA, 2009; PINTO, 2006).

O controle de alguns tipos de contaminantes emergentes e suas quantidades no meio ambiente ainda não é uma realidade comum; as análises ocorrem apenas para alguns locais e não costumam ser repetidas. Existem poucos estudos que informam a origem dos compostos, o processo de contaminação das águas e suas consequências ao meio ambiente (BILA; DEZOTTI, 2003; HEBERER; REDDERSEN, 2002).

A ocorrência de microcontaminantes em corpos d'água poder ser atribuída ao descarte de esgoto *in natura* e efluentes de ETEs sem tratamento eficaz. Os processos de

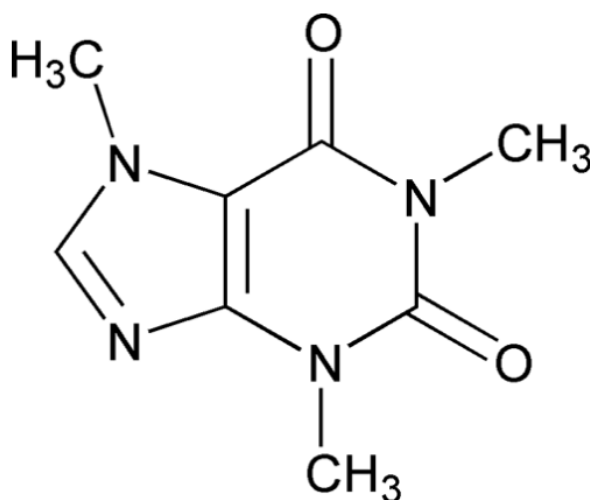
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

tratamento de esgoto atuais não são capazes de eliminar contaminantes emergentes em sua totalidade, pois normalmente são projetadas especificamente para reduzir a carga de poluentes orgânicos, nutrientes e micro-organismos patogênicos da água (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013; BRANDT, 2012; HEBERER; REDDERSEN, 2002).

2.2 Efluentes contaminados com cafeína

A cafeína (1,3,7-trimetilxantina), de fórmula $C_8H_{10}N_4O_2$ (Figura 1), é um alcaloide natural pertencente ao grupo de compostos químicos conhecidos como metilxantinas, que atuam como diuréticos e estimulantes do sistema nervoso central. Ela pode ser encontrada em alimentos contendo cacau, guaraná ou chocolate; bebidas como cafés e chás; condimentos; tabaco; e produtos farmacêuticos, como medicamentos analgésicos, antigripais e inibidores de apetite. Seu consumo é completamente legalizado e ocorre sem nenhum tipo de controle por parte de órgãos governamentais reguladores, uma vez que não apresenta riscos à saúde humana, exceto em casos especiais como gravidez, problemas gastrointestinais ou cardíacos. A presença dessa substância em tantos produtos diferentes faz com que, mundialmente, a média de consumo de cafeína por pessoa seja de 70 mg por dia, sendo a média de consumo no Brasil mais de 115 mg por dia (CANELA et al., 2014; CHEN et al., 2002; MENEZES et al., 1999; NAWROT et al., 2003; U.S. PHARMACOPEIA, 2007). A Tabela 1 resume algumas das principais propriedades da cafeína.

Figura 1. Estrutura da molécula da cafeína



(U.S. PHARMACOPEIA, 2007)

Tabela 1. Principais propriedades da cafeína anidra

Cafeína	
Fórmula molecular	$C_8H_{10}N_4O_2$
Número CAS	58-08-2
Massa molar ($g \cdot mol^{-1}$)	194,20
Faixa de fusão a 1 atm ($^{\circ}C$)	235-239
Ponto de sublimação a 1 atm ($^{\circ}C$)	178
Ponto de fusão a 1 atm ($^{\circ}C$)	235
Solubilidade em água a 20 $^{\circ}C$ e 1 atm ($g \cdot L^{-1}$)	20
Densidade a 21 $^{\circ}C$ ($g \cdot cm^{-3}$)	1,23
pK _a a 19 $^{\circ}C$	14,2

(CANELA et al., 2014; FARMACOPEIA BRASILEIRA, 2010; SPILLER, 1997; U.S. PHARMACOPEIA, 2007)

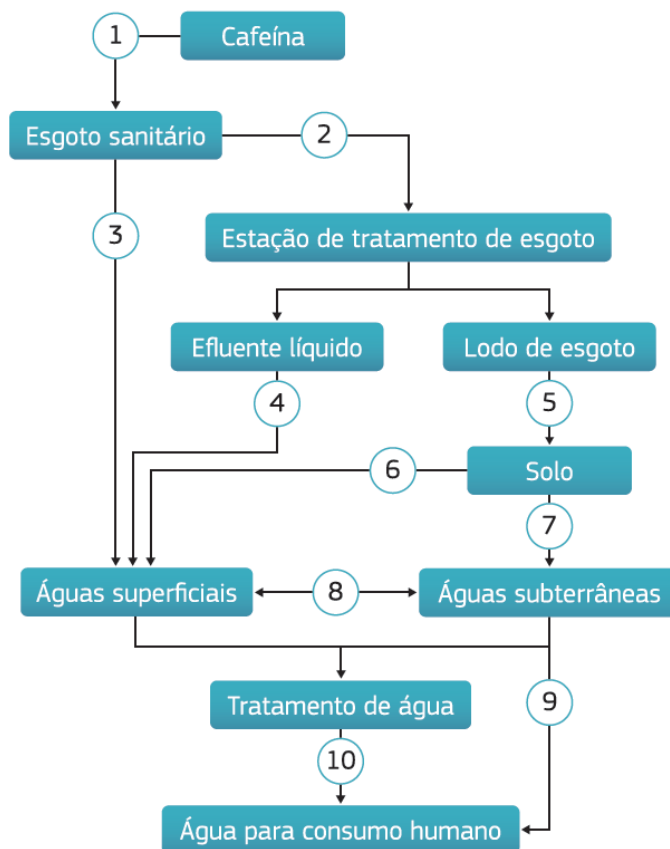
Após o consumo, a cafeína é metabolizada rapidamente, sendo que a concentração plasmática máxima ocorre entre 30 minutos e 2 horas. Ela é absorvida pelo trato intestinal e distribuída na corrente sanguínea. A excreção da porção não metabolizada, que varia entre 1% e 10% da quantidade consumida, ocorre pela urina em até 48 horas. Além da cafeína excretada há também uma grande quantidade da substância descartada na forma de alimentos não consumidos e lavagem de utensílios domésticos, fazendo com que o esgoto sanitário bruto receba cafeína diariamente (CANELA et al., 2014; NAWROT et al., 2003; TAVARES; SAKATA, 2012; TUBBS; FREIRE; YOSHINAGA, 2004).

A Figura 2 ilustra os possíveis caminhos da cafeína após esta ser descartada no esgoto sanitário e até chegar novamente aos seres humanos para consumo. Observa-se que a cafeína é descartada no esgoto bruto (1) e pode seguir dois caminhos diferentes; ou chega às ETEs (2), ou é afastado da população e chega aos corpos d'água sem tratamento algum (3). Nas ETEs, o esgoto é tratado e separado em efluente líquido (4), descartado em águas superficiais, e lodo (5), que pode lixiviar para águas superficiais (6) ou subterrâneas (7). A interface entre os sistemas aquáticos (8) pode permitir o transporte da substância pelos corpos d'água de modo que as águas destinadas a consumo humano, tanto as subterrâneas consumidas sem tratamento (9) quanto as que passam por tratamento (10), possam conter cafeína (CANELA et al., 2014). Palenske (2009) afirma que a cafeína é um dos 5 compostos mais frequentemente detectados em ambientes aquáticos, estando presente em 70% de amostras coletadas em um estudo nos

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Estados Unidos. A Tabela 2 mostra concentrações de cafeína para as águas tratadas de diferentes países, ocorrendo na ordem de nanogramas por litro.

Figura 2. Vias de transporte de cafeína no ambiente



(CANELA et al., 2014)

Tabela 2. Concentrações de cafeína em águas tratadas de diferentes países

Concentração máxima ou faixa de concentração (ng.L ⁻¹)	País	Referência
10,5-53	Itália	(LOOS et al., 2007)
22,9	França	(TOGOLA; BUDZINSKI, 2008)
50-396	Espanha	(BOLEDA et al., 2011)
1,2-180,8	EUA	(WANG et al., 2011)
6,8-108	Canadá	(CHEN et al., 2006)
24,4*	China	(LEUNG et al., 2013)
47-5845	Brasil	(RAIMUNDO, 2011)

(CANELA et al., 2014) - Adaptada

* Concentração média

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

É possível observar na Tabela 3 que a cafeína é um composto resistente a tratamentos e permanece na água mesmo após passar pelas ETEs e ETAs. Nas ETEs comuns, cerca de 70% da cafeína é removida e a substância restante tende a se concentrar mais no efluente líquido do que no lodo. Esse fato se justifica pelas propriedades físico-químicas do composto: alta solubilidade em água (Tabela 1), alta pressão de vapor a temperatura ambiente (cerca de $4,07 \cdot 10^6$ Pa) e coeficiente de partição entre octanol e água de 0,81 que, por ser um valor menor que 2,5 é indicativo de um composto hidrossolúvel (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013; CANELA et al., 2014). Dessa forma a grande tendência da cafeína residual das ETEs, conforme mostrado na Figura 2, é de se acumular nos corpos d'água. A Tabela 3 mostra a concentração de cafeína em mananciais de alguns países:

Tabela 3. Concentrações de cafeína em mananciais de diferentes países

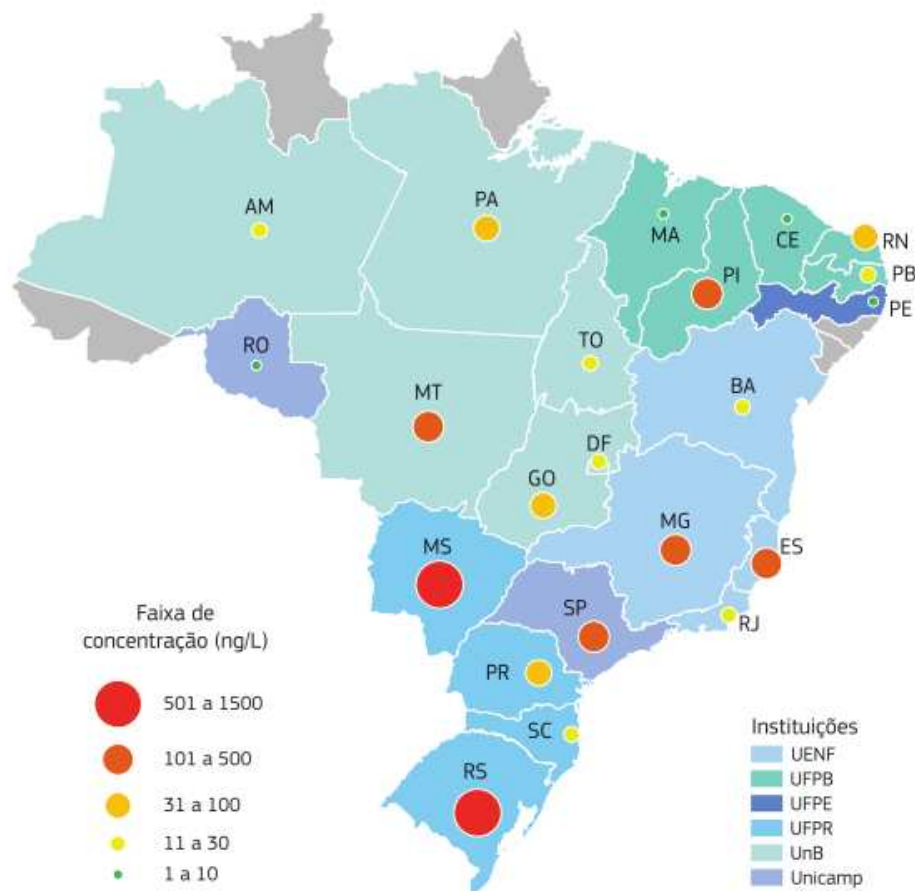
Concentração máxima ou faixa de concentração (ng.L⁻¹)	País	Referência
1467	Itália	(LOOS; LOCORO; CONTINI, 2010)
10-152	França	(VYSTAVNA et al., 2012)
675-13167	Espanha	(VALCÁRCEL et al., 2011)
1,6-224,8	EUA	(WANG et al., 2011)
781	Canadá	(DANESHVAR et al., 2012)
23,8-625,5	China	(ZHU; CHEN; LI, 2013)
1410-753500	Brasil	(FROEHNER et al., 2010)

(CANELA et al., 2014) - Adaptada

Observa-se, pela Tabela 3, que a concentração de cafeína em alguns mananciais é muito maior que a concentração na água tratada descartada nesses corpos d'água. Esse dado evidencia descarte de esgoto sem tratamento, de forma clandestina ou não, e eventuais vazamentos. No Brasil, a concentração de cafeína detectada foi de uma ordem de grandeza cinco vezes maior que nos Estados Unidos, o que indica que, no país, ainda existe um grande descarte de esgoto sem tratamento em corpos d'água. Além disso, os valores apresentados também indicam a possível presença de outros microcontaminantes em águas naturais, uma vez que a cafeína atua como um indicador de contaminação antrópica (CANELA et al., 2014).

A Figura 3 apresenta a média de concentração de cafeína detectada em água para consumo em diferentes capitais do Brasil.

Figura 3. Faixa média de concentração de cafeína encontrada na água para consumo humano das capitais brasileiras estudadas e as instituições responsáveis pelas coletas



(CANELA et al., 2014)

É possível observar pela Figura 3 que as concentrações de cafeína detectadas em águas de abastecimento de algumas capitais no Brasil são até mil vezes maiores que as encontradas em capitais de países Europa e nos EUA. Esse dado é preocupante pois, segundo Canela et al. (2014), “quanto maior a concentração de cafeína, maior a probabilidade de que uma dada amostra de água apresente atividade estrogênica”.

O valor do tempo de meia-vida da cafeína no meio ambiente apresentado por Lam et al. (2004) é de 1,5 dias e, segundo Chen et al. (2002), esse tempo pode variar de 1 a 6 dias. Esses valores, no entanto, não contradizem os dados apresentados nas Tabelas 2 e 3, que mostram que a cafeína é persistente no meio ambiente. O fato de a substância ser amplamente consumida e, conseqüentemente, descartada faz com que a cafeína apresente a tendência de estar presente na água constantemente (LAM et al., 2004; PALENSKE, 2009), e de ser detectada em diferentes pontos de coleta em um mesmo corpo d’água (CHEN et al., 2002).

2.3 Ecotoxicidade da cafeína

As baixas concentrações em que a cafeína ocorre no meio ambiente, exemplificadas na Tabela 3, permitem classificá-la como um microcontaminante. Por ser um microcontaminante farmacologicamente ativo e que não possui um monitoramento oficial em relação à sua quantificação e ao estudo de seus efeitos adversos aos seres vivos, a cafeína pode ser classificada também como um contaminante emergente (CANELA et al., 2014).

Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), os desreguladores (interferentes) endócrinos são “agentes exógenos que interferem na síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação de hormônios naturais no corpo no qual estes são responsáveis pela manutenção da homeostase, reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento” (USEPA, 1997). Como a cafeína prejudica a recepção de adenosina, inibindo a atividade neuronal e proporcionando a liberação de adrenalina, o que promove alterações comportamentais como vigilância, atenção, humor e excitação, alguns autores a classificam também como um desregulador (interferente) endócrino (FISONE; BORGKVIST; USIELLO, 2004; NAWROT et al., 2003; ROSA et al., 2015).

Para seres humanos, o consumo diário de até 400 mg de cafeína é considerado seguro para a saúde, sendo que uma quantidade letal é de aproximadamente 10 g por dia. Essa quantidade de cafeína é impossível de ser consumida apenas por meio de água potável contaminada pelo composto. Porém, estudos indicam que concentrações de cafeína muito menores são capazes de provocar efeitos adversos em algumas espécies de peixes e anfíbios (CANELA et al., 2014; CHEN et al., 2002; MENEZES et al., 1999).

Fraker e Smith (2004) analisaram os efeitos da cafeína na espécie de rã *Rana pipiens* e concluíram que, mesmo não sendo letal à espécie, a substância afeta o crescimento dos girinos mesmo em concentrações extremamente baixas, tais como as detectadas no meio ambiente. Os autores ainda relataram efeitos sinérgicos entre a cafeína e o acetaminofeno (paracetamol) e afirmaram que a cafeína pode potencializar os efeitos adversos de outros contaminantes, e vice-versa.

Aguirre-Martínez et al. (2013) estudaram os efeitos de compostos farmacologicamente ativos, entre eles a cafeína, na membrana lisossomal de ameijoas japonesas (*Ruditapes philippinarum*), uma espécie de molusco bivalve. Os animais foram expostos a concentrações que variaram entre 0,1 e 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Após 35 dias, as ameijoas expostas a 15 $\mu\text{g.L}^{-1}$ tiveram uma redução significativa da estabilidade da membrana lisossomal e do tempo de retenção do vermelho neutro (TRVN) dos indivíduos analisados. O

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

EC₅₀ da cafeína foi de 2,37 µg.L⁻¹ para redução do TRVN para um valor inferior a 45 min. Os autores indicam a necessidade de realizar mais estudos sobre a toxicidade da cafeína, mas afirmam que a concentrações no meio ambiente na ordem de microgramas por litro (µg.L⁻¹) a cafeína já pode ser considerada tóxica às membranas lisossomais das ameijoas japonesas.

A exposição crônica a ambientes com concentrações de 1 mg.L⁻¹ de cafeína foi descrita por Palenske (2009) como capaz de alterar significativamente a frequência cardíaca de girinos da espécie rã-de-unhas-africana (*Xenopus laevis*). Estudos sobre efeitos crônicos e agudos da cafeína mostram que o composto pode ter um efeito letal em algumas espécies. A concentração letal para a rã-de-unhas-africana é de 100 mg.L⁻¹ para um tempo de exposição de 96 horas. Para o crustáceo *Ceriodaphnia dubia*, da ordem dos cladoceras, essa concentração é de 50 mg.L⁻¹ e o tempo de exposição é ainda menor, 48 horas. Também para o tempo de exposição de 48 horas, o peixe *Pimephales promelas* e o mosquito *Chironomus dilutus*, apresentam concentrações letais de cafeína de 80 mg.L⁻¹ e 970 mg.L⁻¹, respectivamente (PALENSKE, 2009).

Outra espécie estudada como prejudicada pela cafeína é o peixe zebra, bandeirinha ou paulistinha (*Danio rerio*). O animal apresenta diminuição na sua capacidade de locomoção devido à consequência de má formação de embriões, no caso de concentrações da ordem de 150 mg.L⁻¹, alterações nos receptores adenosinérgicos, para concentrações acima de 200 mg.L⁻¹, ou até mesmo a morte desses embriões, no caso de concentrações superiores a 300 mg.L⁻¹ (CANELA et al., 2014; NAZARIO et al., 2010).

É descrita na Literatura científica a capacidade da cafeína de interagir com diferentes fármacos, que também podem estar presentes nas águas naturais como consequência de uma remoção incompleta nas ETEs. Além disso, existe a possibilidade de a cafeína reagir com outros compostos ou de se decompor e gerar poluentes secundários, como, por exemplo, a sarcosina na sua forma derivatizada, que é um composto intermediário na síntese de agentes antienzimáticos (GHISELLI, 2006). Teofilina, teobromina e 1,7-dimetilxantina (paraxantina) são subprodutos da metabolização da cafeína no organismo humano e têm sido frequentemente detectados em águas naturais (SOTELO et al., 2014).

Com o aumento da quantidade de estudos sobre microcontaminantes e poluentes emergentes, espera-se encontrar ainda mais evidências sobre a toxicidade da cafeína aos seres vivos, a concentrações ainda menores. Torna-se necessário, portanto, investigar técnicas de remoção deste composto da água, a fim de evitar danos ambientais. O fato de a cafeína indicar contaminação antrópica indica também que muitos estudos sobre remoção de contaminantes

emergentes da água podem incluir a investigação sobre a remoção de cafeína, de modo que se obtenham situações de estudo (sintéticas) mais próximas de situações reais.

2.4 Métodos de remoção de compostos farmacêuticos em efluentes

Diferentes técnicas de remoção de compostos farmacêuticos presentes em água já foram estudadas. Métodos convencionais como coagulação, flotação, sedimentação, filtração, biodegradação, volatilização, entre outros, são economicamente viáveis, mas pouco eficientes para eliminar esses tipos de compostos (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013; DE ANDRADE et al., 2018).

Algumas das tecnologias avançadas para remoção de compostos farmacêuticos do meio hídrico mais discutidas na Literatura são os processos oxidativos avançados, a separação por membranas e os métodos de sorção.

Processos oxidativos avançados são descritos como métodos de oxidação em fase aquosa baseados na alta reatividade de uma espécie química, geralmente íons hidroxila, que acarreta na destruição do poluente. As fontes oxidativas mais comuns são a radiação ultravioleta (UV), a luz visível, a eletrólise, a ozonização, e o ar úmido. São métodos eficientes, porém de custo elevado (BRITO; ARAÚJO; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015; COMNINELLIS et al., 2008).

O uso de membranas de filtração ou ultrafiltração não é suficiente para remoção de microcontaminantes da água. Outra forma de separação por membranas é a eletrodialise, indicada para remoção de íons da água, recuperação de sais valiosos e processos de dessalinização para produção de água potável (BOND et al., 2011). É um dos tratamentos usuais para água descritos por Gama (2012) como “incapazes de remover alguns contaminantes orgânicos persistentes”. Já as membranas de nanofiltração ou de osmose reversa são descritas por Fatta-Kassinos, Dionysiou e Kümmerer (2016) como promissoras para uso em tratamento de águas residuais municipais com microcontaminantes. Porém, mesmo eficiente, esse método possui alto custo de operação caso seja utilizado para tratar grandes volumes de água.

A sorção é o fenômeno de transferência de massa no qual moléculas de um composto passam de uma fase fluida (líquida ou vapor), para uma fase sólida ou líquida. O fenômeno ocorre dependendo da afinidade do composto com as fases envolvidas e da concentração deste em cada uma das fases (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013). Na adsorção, as moléculas são transferidas do seio da fase fluida para a superfície de um sólido. Já na absorção, as moléculas são transferidas para o seio da fase sólida ou líquida, penetrando além da interface (BRANDT, 2012; RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 2002)

2.5 Adsorção: aspectos gerais e adsorventes

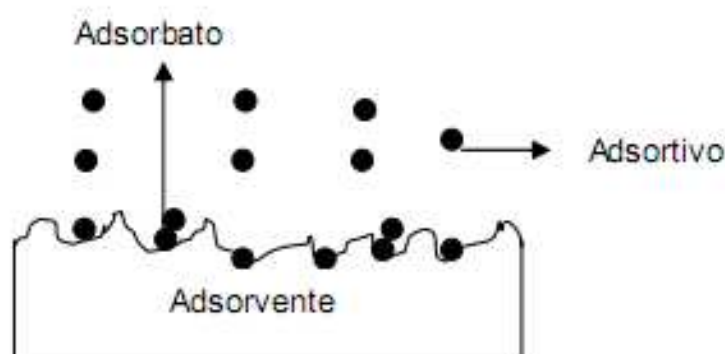
Na Antiguidade, egípcios, gregos e romanos utilizavam materiais argilosos, areia e carvão proveniente de madeira na dessalinização de água, clarificação de gorduras e óleos e no tratamento de doenças. Atualmente, sabe-se que esses processos eram possíveis devido às propriedades adsorptivas dos materiais empregados (ROUQUEROL et al., 2013).

Os estudos formais sobre adsorção existem desde o século XVIII, quando cientistas notaram a capacidade de sólidos porosos de adsorver grandes volumes de vapor, em processos reversíveis. A utilização da adsorção em processos industriais é relativamente recente e teve início a partir da segunda metade do século XX, com o uso de colunas de adsorção em leito fixo para retirar água de correntes líquidas ou gasosas, ou ainda remoção de impurezas, como o H_2S de gás natural, ou contaminantes de água (RUTHVEN, 1984).

2.5.1 Aspectos gerais da adsorção

A adsorção é um fenômeno de transferência de massa que envolve o enriquecimento de um ou mais componentes em uma região entre duas fases denominada camada interfacial. Uma das fases é necessariamente um sólido e a outra um fluido. Com o objetivo de indicar a direção em que ocorre a transferência de massa, o termo adsorção é utilizado quando as moléculas passam de uma fase fluida para uma fase sólida. No caso contrário, quando a transferência de massa acontece da fase sólida para a fase fluida, o fenômeno recebe o nome de dessorção (ROUQUEROL et al., 2013). A Figura 4 ilustra de forma simplificada o processo de adsorção:

Figura 4. Representação do fenômeno de adsorção



(BUTT; GRAF; KAPPL, 2006) - Adaptada

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Observa-se na Figura 4 que o adsorbato é a substância inicialmente na fase fluida e que já se encontra no estado adsorvido. O adsortivo é a substância que está presente na fase fluida. Já o adsorvente é o material sólido no qual acontece o fenômeno da adsorção (ROUQUEROL et al., 2013).

A adsorção ocorre na superfície do adsorvente e na de seus poros. Essas regiões recebem o nome de sítios ativos. Por se tratar de um fenômeno de superfície, apenas sólidos que possuem áreas superficiais relativamente grandes e alta porosidade são visados para uso comercial em processos adsorptivos (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 2004; RUTHVEN, 1984).

O processo de adsorção pode ser dividido em três fases, que podem ocorrer simultaneamente em diferentes partes do adsorvente, uma vez que as propriedades deste não são uniformes. Primeiramente, por conta da diferença de concentração entre as fases, mais especificamente de potencial químico, uma camada única de moléculas se adere à superfície do adsorvente. Essa etapa da adsorção pode ser de natureza física ou química. Depois, há a formação de novas camadas adsorvidas fisicamente nos sítios ativos disponíveis na superfície externa do sólido, sendo que o número camadas formadas é limitada pela estrutura porosa do adsorvente. Há também a migração de moléculas do adsorbato para sítios ativos disponíveis na superfície interna do adsorvente. Finalmente, para casos de adsorção de gases ou vapores, é possível haver condensação do adsorbato nos poros do sólido, até que a pressão parcial desse atinja um valor crítico, também relacionado com a estrutura porosa do adsorvente (RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 2002; RUTHVEN, 1984).

A adsorção física, ou fisissorção, envolve forças intermoleculares relativamente fracas (forças de van der Waals), já a adsorção química, também chamada de quimissorção, envolve a formação de uma ligação química entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente (FOUST; CLUMP, 1982). Nem sempre é simples distinguir esses dois processos, sendo necessária uma avaliação mais profunda. As diferenças entre esses dois tipos de adsorção foram descritas por Ruthven (1984) e são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Diferenças entre adsorção física e química

	Adsorção física	Adsorção química
Faixa de temperatura de adsorção	Estável até cerca de 150 °C	Possível em uma larga escala de temperaturas
Especificidade	Pouco específica	Muito específica
Camadas envolvidas	Monocamada ou multicamada	Apenas monocamada
Dissociação	Não há dissociação das espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação das espécies envolvidas
Velocidade e reversibilidade	Rápida	Velocidade varia, podendo ser muito lenta
Estabilidade	Reversível	Irreversível
Transferência de elétrons	Sem transferência de elétrons. Pode haver polarização do adsorbato	Transferência de elétrons que acarretam em ligação química entre o adsorbato e a superfície do adsorvente
Entalpia	Sempre exotérmica	Endotérmica ou exotérmica

(KELLER; STAUDT, 2005; RUTHVEN, 1984)

2.5.2 Características do sistema que interferem no processo de adsorção

- **Temperatura**

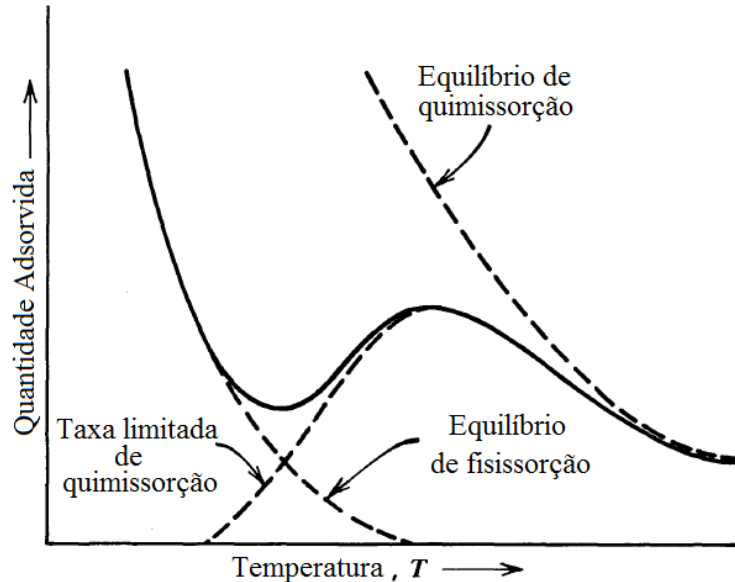
A variação da temperatura pode influenciar o processo de adsorção de forma positiva ou negativa. De maneira geral, quando a adsorção de um composto é favorecida pelo aumento ou diminuição da temperatura, a dessorção é desfavorecida e vice-versa. O aumento ou diminuição das taxas de adsorção ou dessorção em função da temperatura é relacionado à energia envolvida no processo e com o fato de este ser de natureza química ou física (CALVET, 1989; ROUQUEROL et al., 2013; RUTHVEN, 1984; SALIHI; MAHRAMANLIOGLU, 2014).

A baixas temperaturas, é comum que o processo dominante seja o de fisissorção e que a quimissorção não seja significativa. Nesse caso, a quantidade de material adsorvido diminui com o aumento da temperatura. Em algumas faixas de temperaturas, no entanto, o aumento do parâmetro pode favorecer a quimissorção, aumentando também a quantidade de

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

soluto adsorvido (HILLS JR., 1977). A Figura 5 mostra como a adsorção química e física pode ser influenciada pela temperatura:

Figura 5. Influência da temperatura no processo de adsorção



(HILLS JR., 1977) – Adaptada

- **pH**

Uma vez que a adsorção ocorre devido a forças intermoleculares, o pH do sistema também pode influenciar a adsorção. Íons hidrogênio (H^+) e hidróxido (OH^-) são fortemente adsorvidos e podem competir com outros íons que se desejam adsorver (CALVET, 1989; GRASSI et al., 2012; RUTHVEN, 1984; SALIHI; MAHRAMANLIOGLU, 2014).

- **Presença de outros componentes**

A presença de diferentes solutos no sistema pode interferir no processo de adsorção, uma vez que estes podem interagir entre si ou com o adsorvente, tornando a adsorção favorável para ambos, desfavorável para ambos ou favorável para apenas alguns solutos. Além disso, conhecer a solubilidade desses compostos é de grande importância, uma vez que o aumento desta diminui a capacidade de adsorção do sistema. Como exemplo, tem-se a dificuldade de atração do adsorvente por substâncias polares quando estas estão em soluções aquosas, pelas quais possuem grande afinidade (RUTHVEN, 1984; SALIHI; MAHRAMANLIOGLU, 2014).

- **Agitação**

A velocidade de agitação interfere na espessura da camada limite e, conseqüentemente, na dispersão das partículas no adsorvente. Sabe-se que uma espessura menor da camada limite formada e que um meio mais homogêneo favorecem a taxa de transferência de massa (CALVET, 1989; RUTHVEN, 1984).

Um aumento na velocidade de agitação pode reduzir a espessura da camada limite ao redor da superfície do adsorvente e facilitar a adsorção (DEMIRBAŞ et al., 2002). Por outro lado, uma agitação muito rápida pode não permitir um tempo de contato suficiente entre o adsorvente e o soluto para que ocorra a adsorção. A agitação, portanto, deve ser suficiente para garantir que todos os sítios adsorventes possam entrar em contato com o material a ser adsorvido (ANWAR et al., 2010).

2.5.3 Características do material adsorvente que interferem no processo de adsorção

- **Seletividade**

A seletividade entre dois componentes A e B de um sistema é avaliada de acordo com um fator de separação que relaciona a proporção entre componentes de fases em equilíbrio. No caso de um processo de adsorção que ocorre em um meio contendo diferentes substâncias, é importante que seja utilizado um adsorvente com alta seletividade para o composto que se deseja adsorver.

- **Diâmetro da partícula**

Os materiais adsorventes normalmente são utilizados na forma granular, podendo possuir diâmetros que variam entre 12 mm e 50 μm . Os sólidos precisam possuir características que os tornem viáveis para os processos os quais eles serão aplicados. No caso de um sistema de adsorção em leito fixo, por exemplo, o material utilizado não pode estar associado a grandes quedas de pressão no meio e nem ser facilmente carregado pelo fluido que atravessa o sistema. As partículas do adsorvente precisam apresentar dureza e resistência mecânicas para que não sejam destruídas pelo fluxo do fluido e nem pelo próprio peso ou atrito entre elas (TREYBAL, 1980).

- **Tamanho dos poros**

De acordo com a classificação da IUPAC, de 2001, os poros são classificados de acordo com seu tamanho. Poros com larguras superiores a 50 nm são denominados macroporos.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Se a largura do poro é um valor entre 2 e 50 nm, este é denominado mesoporo. Já microporos são poros com larguras menores que 2 nm. Os microporos podem, ainda, ser classificados em supermicroporos, com larguras entre 0,7 e 2 nm e ultramicroporos, com largura menor que 0,7 nm. Há também a denominação nanoporo, que se refere a poros com largura menor que 100 nm, englobando as categorias anteriores (IUPAC, 2001; THOMMES et al., 2015).

Nos microporos, considera-se que existe uma única fase, a de moléculas adsorvidas. Já nos mesoporos e macroporos, pode-se assumir que existem duas fases no seu interior, a de material adsorvido e a de fluido livre na região central do poro, uma vez que as moléculas no centro do poro não sofrem os efeitos de campo de força da superfície. A função dos macroporos, que possuem área superficial reduzida, é facilitar o transporte do adsorbato do interior do adsorvente até o sítio adsorptivo. De modo geral, macroporos não contribuem de maneira significativa na capacidade de adsorção (SCHIRMER, 2007).

- **Área superficial específica**

A área superficial específica e o tamanho dos poros são dois fatores que precisam ser analisados juntamente para entender os efeitos desses sobre o fenômeno da adsorção. Se por um lado uma área superficial grande é associada a um aumento da capacidade de adsorção, esse fator pode acarretar no aparecimento de poros de tamanho menor e, conseqüentemente, dificultar a adsorção de algumas moléculas maiores (CALVET, 1989; RUTHVEN, 1984).

2.5.4 Adsorventes usuais

Existem diversos tipos de materiais sólidos que possuem as propriedades de um bom material adsorvente, entre os mais usados comercialmente, destacam-se:

- **Carvão ativado**

Pioneiro dentre os materiais adsorventes, o carvão ativado tem sido amplamente utilizado desde o século XIX, mas existem relatos de seu uso anteriores a 2000 a.C. Papiros do Egito Antigo e documentos Sâncritos encontrados, relatam que um carvão preparado a partir de madeira carbonizada era indicado para filtrar água (GRASSI et al., 2012).

O carvão ativado é normalmente proveniente da queima de materiais carbonáceos e ativado a altas temperaturas (700 a 1100 °C) por meio de vapor ou dióxido de carbono. Essa ativação torna o material poroso, mas este ainda pode ter sua estrutura química modificada para melhorar sua seletividade e suas propriedades adsorventes (RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 2002). Possui grande volume de microporos e mesoporos, o que resulta em

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

uma grande área superficial (YANG, 2003). Sua superfície é normalmente hidrofóbica e organofílica, o que faz com que este material seja amplamente utilizado para a adsorção de compostos orgânicos e seja muito aplicado em processos da indústria de açúcar, purificação de água, entre outros (RUTHVEN, 1984).

- **Sílica-gel, MCM**

Sílica-gel é o material mais utilizado em secagens devido à sua capacidade de adsorver água em cerca de 40% de seu peso, e sua regeneração a temperaturas da ordem de 150 °C, menores que das zeólitas, que regeneram a temperaturas de aproximadamente 350 °C (YANG, 2003). É um produto granular duro obtido por meio de reações entre silicato de sódio e substâncias ácidas, o que gera um composto parcialmente desidratado e com propriedades adsorventes (RUTHVEN, 1984).

A sílica mesoporosa MCM, sigla para *Mobil Composition of Matter*, é um material à base de silicatos e aluminossilicatos preparado a partir formação hidrotermal de sílica-gel na presença de surfactantes. Seu uso é recente, sendo datado na década de 1990 e tem sido apontado como adequado para diferentes usos (YANG, 2003). São estruturas tubulares com poros de aspecto hexagonal e canais de tamanho controlado, cerca de 4 nm de diâmetro (ROUQUEROL et al., 2013).

- **Alumina ativada**

Diferentemente da sílica gel, que é amorfa, a alumina ativada é cristalina. Este material apresenta vacâncias de oxigênio, um defeito que o torna capaz de adsorver compostos. Sua estrutura pode ser facilmente modificada por tratamentos ácidos ou alcalinos, tornando a alumina mais versátil para fins de adsorção do que a sílica (YANG, 2003). É geralmente produzida através da desidratação e recristalização a altas temperaturas da bauxita e apresenta uma superfície majoritariamente polar, com características ácidas e básicas. É um material encontrado na forma granular ou em pó, de alta porosidade e afinidade por água e grupos hidrofílicos, o que permite seu uso na secagem de líquidos e gases (RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 2002; RUTHVEN, 1984).

- **Zeólitas e peneiras moleculares**

Existem diversos materiais denominados zeólitos e cada um é classificado de acordo com sua estrutura. De modo geral, são minerais aluminossilicatos cristalinos e porosos constituídos por unidades tetraédricas de SiO₄ e AlO₄ que apresentam a estrutura molecular da

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

forma $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot zH_2O$ (YANG, 2003). Em que x e y são números inteiros com y/x maior ou igual a 1, n é a valência do cátion M e z é o número de moléculas de água em cada cela unitária (YANG, 2003). O que difere as zeólitas dos demais adsorventes é o fato de estas terem estrutura uniforme, o que faz com que suas estruturas sejam conhecidas e não exista uma distribuição do tamanho dos poros (RUTHVEN, 1984).

A substituição do alumínio ou da sílica nas zeólitas pode formar as peneiras moleculares, que formalmente não são zeólitas. O grande interesse em produzir esses materiais está em obter um material com canais com poros grandes e sítios catalíticos. Este tipo de composto pode ser aplicado em processos de separação e purificação por meio da exclusão de tamanho, como por exemplo, a secagem de gases (YANG, 2003).

- **Argilas**

Argila é um termo utilizado para designar um grupo de materiais que possuem partículas de tamanho menor que 2 μm . Nesse grupo, encaixa-se grande parte dos argilominerais. As argilas são aluminossilicatos de estrutura semelhante às zeólitas, sendo a principal diferença o fato de que as argilas possuem estruturas heterogêneas, sendo composta por folhas tetraédricas de sílica e octaédricas de alumina alternadas, além de outros minerais, como ferro e magnésio. A presença de minerais e íons é o que permite que as argilas realizem troca iônica (SANTOS, 1975).

- **Bioadsorventes**

Bioadsorventes são adsorventes cuja origem é um produto natural biológico, como por exemplo, resíduos agrícolas. Já existem estudos que apontaram a viabilidade do uso de mesocarpo do coco verde, serragem de madeira, bagaço de cana-de-açúcar, sabugo de milho, palha e casca de café, casca de banana, entre outros adsorventes (BELISÁRIO et al., 2009). Outros materiais de origem natural também podem ser utilizados como bioadsorventes, como por exemplo, macrófitas, algas e cortiças (GASPAR, 2003; LIMA, 2015; RUTHVEN, 1984).

2.5.5 Uso de argilas como material adsorvente

- **Variedades de argila**

Argilas são materiais constituídos de aluminossilicatos de baixa cristalinidade, conhecidos como argilominerais, além de materiais e minerais como sais solúveis, partículas de quartzo, pirina, mica, calcina, dolomita, matéria orgânica, materiais não-cristalinos ou

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

amorfos. São materiais de granulação fina, apresentando partículas de diâmetro inferior a 2 μm , e que possuem capacidade de se deformar sob tensão (plasticidade) (SANTOS, 1975).

Os diferentes argilominerais são classificados em grupos de acordo com a composição química e a estrutura cristalina que possuem. Alguns grupos de argilas com propriedades adsorventes são as sepiolitas, atapulgita (paligorsquita), vermiculitas, e esmectitas. (COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007; RUTHVEN, 1984; SOUZA SANTOS, 1992). A Tabela 5 mostra a classificação de algumas variedades de argila de acordo com a proporção entre tetraedros de sílica e octaedros de alumina, juntamente com propriedades como troca catiônica, distância interatômica e capacidade de hidratação e expansão.

Tabela 5. Argilas mais comuns encontradas

Grupo	Estrutura Sílica:Alumina	Troca Catiônica	Distância Interatômica (Å)	Hidratação / Expansão
Caulunita	1:1	Nenhuma	7.2	Nenhum
Esmectita	2:1	Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+}	11-15	Variável
Vermiculita	2:1	K^+ , Mg^{2+}	14-15	Variável
Ilita	2:1	K^+	10	Nenhum
Sepiolita	2:1	Nenhuma	12	Nenhum

(ALMEIDA NETO, 2011)

Para argilas do grupo das esmectitas, o argilomineral mais abundante é a montmorilonita, cuja fórmula química geral é $\text{M}_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$. É um dos argilominerais com maior capacidade de troca iônica e seu valor de mercado é de cerca de 20 vezes menor que o do carvão ativado (BABEL; KURNIAWAN, 2003). São argilas hidrofílicas que podem ser tratadas com produtos como tensoativos e adquirir propriedades organofílicas, apresentando capacidade de adsorção (SILVA; FERREIRA, 2008b).

- **Argilas bentoníticas**

As argilas bentoníticas (ou bentonitas) são um material rochoso constituído essencialmente por um argilomineral montmorilonítico (esmectítico). Recebem esse nome devido à localização do primeiro depósito comercial de uma argila plástica, o *Fort Benton*, nos Estados Unidos. Bentonitas são argilas industrializadas, facilmente hidratáveis e que podem aumentar várias vezes o seu volume inicial na presença de umidade (MOORE; REYNOLDS JR., 1997; SILVA; FERREIRA, 2008a, 2008b).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os primeiros estudos que buscaram usos industriais para as bentonitas organofílicas ocorreram na década de 1920 e visavam seu uso na fabricação de graxas industriais para uso acima de 70 °C. Atualmente, essas argilas são usadas em tintas a óleo, tintas para impressão, cosméticos, adsorventes seletivos para poluentes e biocidas e na preparação de nanocompósitos polímero-bentonita organofílicas. Estudos mais atuais realizados nos estados de Roraima, Paraíba e São Paulo, no Brasil, buscam aplicações de argilas bentonitas organofílicas como adsorventes de poluentes em efluentes industriais, nanocargas poliméricas e fluidos de perfuração à base de óleo (SILVA; FERREIRA, 2008b).

Argilas bentoníticas são materiais abundantes com produção mundial na ordem das 12 milhões de toneladas anuais, sendo o maior produtor os Estados Unidos, responsáveis por mais de 40% dessa produção. Estima-se que em 2004 o Brasil possuía uma reserva de 47 milhões de toneladas de bentonita, sendo que 47,7% destas se encontravam no estado do Paraná. A Paraíba, por sua vez, é a maior produtora desse material no país, responsável por 87% da produção nacional. Após mais de 40 anos de exploração, algumas variedades de argilas encontram-se esgotadas ou escassas, mas algumas, como a argila Verde-lodo, de cor verde escura, ainda existem em grande quantidade e são facilmente encontradas em território brasileiro (GRASSI et al., 2012; SILVA; FERREIRA, 2008a).

- **Argila Verde-lodo**

A argila bentonítica Verde-lodo, encontrada em abundância na região de Boa-Vista - PB, é um esmectita natural composta essencialmente pelo argilomineral montmorilonita e é descrita como um material com elevada capacidade de troca catiônica e características estruturais que facilitam a intercalação de compostos orgânicos (SILVA; FERREIRA, 2008a).

A argila Verde-lodo pode passar por diferentes tratamentos para melhorar sua capacidade de troca iônica, adquirir caráter organofílico, diminuir sua expansão em água, aumentar sua resistência mecânica e apresentar melhor desempenho em processos adsorptivos (ALMEIDA NETO, 2011; BERTAGNOLLI; KLEINÜBING; SILVA, 2009).

Essa argila já foi modificada com os sais quaternários de amônio cloreto de benzalcônio e cloreto de cetil piridínio para remover benzeno, tolueno e xileno de gasolina (BERTAGNOLLI; GURGEL, 2012).

Outra possível modificação para essa argila é o tratamento térmico denominado calcinação, sendo que diferentes trabalhos já utilizaram a argila Verde-lodo calcinada como material adsorvente. Almeida Neto (2011) utilizou a argila para adsorver íons cobre e mercúrio; Cantuaria (2014) adsorveu prata iônica monovalente; Freitas (2016) analisou a adsorção

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

competitiva entre íons prata e cobre. Outros estudos, também sobre adsorção de íons metálicos, relatam o uso da argila Verde-lodo calcinada como adsorvente (ALMEIDA NETO; VIEIRA; SILVA, 2012; CANTUARIA et al., 2014, 2016; FREITAS et al., 2015).

Apesar de a maioria dos estudos que envolvem o uso da argila Verde-lodo calcinada como material adsorvente visarem à remoção de íons metálicos, o material já teve sua afinidade com os compostos farmacêuticos amoxicilina, cafeína, propranolol e diclofenaco de sódio avaliada por estudos do grupo de pesquisa LEA/LEPA da FEQ/UNICAMP (MAIA et al., 2017).

2.6 Cinética de adsorção e modelos cinéticos

O estudo cinético de um processo de adsorção permite investigar o mecanismo de sorção e as etapas que controlam a transferência de massa durante a adsorção de um composto. Para estudos em banho finito em que o volume de solução não varia significativamente, a quantidade de soluto adsorvida em cada instante t pode ser calculada de acordo com a Equação 1:

$$q(t) = \frac{V}{m} (C_0 - C(t)) \quad (1)$$

Em que:

$q(t)$ - Quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente em um tempo t (mmol.g⁻¹);

t - Tempo (h);

V - Volume de solução (L);

m - Massa de adsorvente (g);

C_0 - Concentração inicial de soluto em solução em um tempo t (mmol.L⁻¹);

$C(t)$ - Concentração de soluto em solução em um tempo t (mmol.L⁻¹).

Para que essa investigação desse mecanismo ocorra, modelos matemáticos podem ser usados para analisar dados experimentais (HO; MCKAY, 1998). Nesta seção, são apresentados alguns modelos matemáticos comumente utilizados para descrever uma cinética de adsorção.

2.6.1 Modelo de pseudoprimeira ordem

O modelo da cinética de pseudoprimeira ordem, proposto por Lagergren (1898), é apresentado na Equação 2:

$$\frac{\partial q(t)}{\partial t} = K_1 (q_e - q(t)) \quad (2)$$

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Em que:

$q(t)$ - Quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente em um tempo t (mmol.g⁻¹);

q_e - Quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio (mmol.g⁻¹);

t - Tempo (h);

K_1 - Constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (h⁻¹).

Sabe-se que no tempo inicial não há concentração de adsorbato no adsorvente, o que permite aplicar à Equação 2 a condição de contorno $t=0$ e $q=0$ e obter a Equação 3 (LAGERGREN, 1898):

$$q(t) = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (3)$$

Segundo Ho (2004), o modelo cinético de Lagergren foi, possivelmente, o primeiro a descrever a adsorção de sistemas líquido-sólidos com base na capacidade de adsorção do sólido e é o mais utilizado em adsorções em que o material a ser adsorvido se encontra em solução aquosa. Dentre os processos de adsorção em solução aquosa citados pelo autor como passíveis de uma boa descrição pelo modelo de pseudoprimeira ordem está a adsorção de contaminantes orgânicos.

Em muitos casos apresentados na Literatura, o modelo de pseudoprimeira ordem não ajusta bem dados referentes a tempos longos, descrevendo melhor o processo de sorção em seus 20 ou 30 minutos iniciais. Para processos de quimissorção muito lentos, por exemplo, a determinação do parâmetro q_e torna-se inviável e o valor deste acaba sendo muito maior que $q(t)$, acarretando em imprecisões no cálculo de K_1 (HO; MCKAY, 1998).

2.6.2 Modelo de pseudossegunda ordem

A Equação 4 descreve o modelo de pseudossegunda ordem (HO; MCKAY, 1998):

$$\frac{\partial q(t)}{\partial t} = K_2(q_e - q(t))^2 \quad (4)$$

Em que:

$q(t)$ - Quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente em um tempo t (mmol.g⁻¹);

q_e - Quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio (mmol.g⁻¹);

t - Tempo (h);

K_2 - Constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem (g.mmol⁻¹.h⁻¹).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Pode-se aplicar as mesmas condições de contorno utilizadas no modelo de pseudoprimeira ordem ($t=0$ e $q(t)=0$) e obter a Equação 5 (SIMONIN, 2016):

$$q(t) = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad (5)$$

A vantagem deste modelo em relação ao modelo de pseudoprimeira ordem é que este permite a avaliação da capacidade de sorção, taxa inicial de sorção e a constante de taxa de pseudossegunda ordem (K_2) sem necessidade de se determinar nenhum outro parâmetro (HO; OFOMAJA, 2006).

2.6.3 Modelo de resistência à transferência de massa em filme externo

O modelo de resistência à transferência de massa em filme externo é um balanço de massa que considera que a taxa de variação de concentração no seio do fluido é proporcional à força motriz necessária para que ocorra a adsorção na superfície da partícula e obedece à Equação 6 (PURANIK; MODAK; PAKNIKAR, 1999).

$$\frac{\partial C(t)}{\partial t} = -K_{tm}(C(t) - C_i(t)) \quad (6)$$

Em que:

K_{tm} - Coeficiente de transferência de massa em filme externo (h^{-1});

t - Tempo (h);

$C(t)$ - Concentração de soluto em solução em um tempo t (mmol.L^{-1});

$C_i(t)$ - Concentração de soluto na interface entre o líquido e o adsorvente (mmol.L^{-1}).

Este modelo assume que (PONNUSAMI; RAJAN; SRIVASTAVA, 2010):

- As partículas de adsorvente são esféricas;
- A concentração no seio da solução é uniforme (mistura perfeita);
- Na fase inicial de adsorção, a difusão intrapartícula não é significativa e apenas a resistência à difusão externa é a etapa controladora do processo;
- A taxa de remoção do adsorbato na solução é igual à taxa de adsorção deste na parte externa da partícula;
- Uma equação de taxa de primeira ordem é aplicável.

Assumindo que existe uma condição de equilíbrio de concentrações na interface entre a partícula e a solução, a Equação 1, pode ser derivada em relação ao tempo (t) e ter o termo $\frac{\partial q(t)}{\partial t}$ substituído na Equação 6 (PURANIK; MODAK; PAKNIKAR, 1999), de modo que seja possível obter a Equação 7:

$$\frac{\partial q(t)}{\partial t} = \frac{K_{tm}V}{m}(C(t) - C_i(t)) \quad (7)$$

Em que:

K_{tm} - Coeficiente de transferência de massa em filme externo (h^{-1});

t - Tempo (h);

$q(t)$ - Quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente em um tempo t (mmol.g^{-1});

V - Volume de solução (L);

m - Massa de adsorvente (g);

$C(t)$ - Concentração de soluto em solução em um tempo t (mmol.L^{-1});

$C_i(t)$ - Concentração de soluto na interface entre o líquido e o adsorvente (mmol.L^{-1}).

Outra equação que pode ser derivada em relação ao tempo (t) é a Equação 14, que descreve a isoterma de Langmuir e é apresentada na Seção 2.7.2 deste trabalho. Ao substituir o termo $\frac{\partial q(t)}{\partial t}$ obtido na Equação 7, obtém-se a Equação 8, abaixo apresentada, que descreve a cinética de adsorção em filme externo, segundo Puranik, Modak e Paknikar (1999).

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{K_{tm}V}{mq_{\max}K_L}(1 + K_L C_i(t))^2(C(t) - C_i(t)) \quad (8)$$

Em que:

$C_i(t)$ - Concentração de soluto na interface entre o líquido e o adsorvente (mmol.L^{-1}).

t - Tempo (h);

K_{tm} - Coeficiente de transferência de massa em filme externo (h^{-1});

V - Volume de solução (L);

m - Massa de adsorvente (g);

q_{\max} - Capacidade máxima de adsorção de Langmuir (mmol.g^{-1});

K_L - Constante da Isoterma de Langmuir ou constante de equilíbrio de adsorção (L.mmol^{-1});

$q(t)$ - Quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente em um tempo t (mmol.g^{-1});

$C(t)$ - Concentração de soluto em solução em um tempo t (mmol.L^{-1}).

As Equações 6 e 8, que descrevem o modelo, podem ser resolvidas numericamente, considerando que no tempo inicial, $C(t) = C_0$ e $C_i(t) = 0$.

2.6.4 Modelo de Boyd

O modelo de Boyd (BOYD; ADAMSON; MYERS JR., 1947) é capaz de indicar se a adsorção tem como etapa limitante à transferência de massa a difusão intrapartícula ou o transporte difusivo de matéria envolvendo na camada de filme externo à partícula. Essa determinação é feita pelo cálculo do coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}) do adsorbato no adsorvente, uma simplificação matemática para descrever todo o processo de transferência de massa.

Segundo Boyd, Adamson e Myers Jr. (1947), a fração de soluto adsorvido até o instante de tempo t , ($F(t)$), é calculada pela Equação 9:

$$F(t) = \frac{q(t)}{q_e} \quad (9)$$

A variável $F(t)$ pode ser calculada também pela Equação 10:

$$F(t) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 Bt) \quad (10)$$

O parâmetro B , expresso em h^{-1} , é dado pela Equação 11:

$$B = \frac{D_{ef}\pi^2}{r^2} \quad (11)$$

Em que

$q(t)$ - Quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente em um tempo t (mmol.g^{-1});

q_e - Quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio (mmol.g^{-1});

t - Tempo (h);

D_{ef} - Coeficiente de difusão efetivo do adsorbato no adsorvente ($\text{m}^2.\text{h}^{-1}$);

r - Tamanho médio da partícula (m).

A Equação 10, por conta de sua complexidade, não permite uma comparação direta entre os parâmetros $F(t)$ e Bt . No entanto é possível utilizar transformada de Fourier e integração numérica de modo que a Equação 10 pudesse ser simplificada matematicamente nas Equações 12 e 13, a seguir apresentadas (REICHENBERG, 1953).

Se $F > 0,85$:

$$Bt = -\ln\left(\frac{\pi^2}{6}(1-F)\right) \quad (12)$$

Se $F \leq 0,85$:

$$Bt = 2\pi - \frac{\pi^2 F}{3} - 2\pi \sqrt{1 - \frac{\pi F}{3}} \quad (13)$$

Se a plotagem dos valores de Bt calculados versus t experimentais permitir obter uma linha reta passando pela origem, a transferência de massa terá como etapa controladora a difusão intrapartícula. A baixas concentrações, a reta pode não passar pela origem, indicando que a etapa controladora é a difusão no filme externo à partícula. O cálculo do coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}) pode ser feito por meio da Equação 11 acima apresentada, desde que conhecido o valor de r . O valor de B será o coeficiente angular da reta (GUPTA; ALI, 2001; REICHENBERG, 1953).

2.6.5 Modelo de difusão intrapartícula (Weber e Morris)

O modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris é apresentado na Equação 14 (WEBER; MORRIS, 1963):

$$q(t) = K_i t^{0,5} + I \quad (14)$$

Em que:

$q(t)$ - Quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente em um tempo t (mmol.g⁻¹);

t - Tempo (h);

K_i - Constante da taxa de difusão intrapartícula (mmol.g⁻¹.h^{-0,5});

I - Coeficiente linear referente ao modelo (mmol.g⁻¹).

O valor de K_i pode ser determinado graficamente como o coeficiente angular de um gráfico de $q(t)$ versus $t^{0,5}$. Se a difusão intrapartícula for a etapa predominante na transferência de massa, o valor de I será igual a zero e a reta do gráfico passará pela origem. Caso contrário, existe outro processo paralelo acontecendo que limita a transferência de massa, além da difusão intrapartícula. O valor de I também está diretamente ligado à espessura da camada limite; quanto maior o seu valor, maior será a espessura da camada (DAS; DASH, 2017).

O gráfico de $q(t)$ versus $t^{0,5}$ tende a apresentar multilinearidade, formando três regiões. A primeira delas representa a difusão do seio do fluido até a camada limite sobre a superfície do sólido (transferência de massa externa). A segunda região representa a difusão intrapartícula; é nessa etapa em que são calculados os coeficientes angular e linear referentes ao modelo matemático. A terceira região corresponde à saturação do fenômeno de sorção, etapa final do equilíbrio em que a difusão intrapartícula decresce lentamente (DAS; DASH, 2017).

2.7 Isotermas de adsorção e modelos de equilíbrio

Em um processo de adsorção, o soluto passa da fase fluida para uma fase sólida, acumulando na superfície do adsorvente até o ponto em que se atinge um estado de equilíbrio dinâmico (GRASSI et al., 2012). Para uma determinada massa de adsorvente, a quantidade de matéria adsorvida no equilíbrio é função apenas da pressão final e da temperatura. A uma temperatura fixa, portanto, o equilíbrio de adsorção é influenciado apenas pela pressão. Nesse caso, a representação gráfica da quantidade adsorvida em função da pressão recebe o nome de isoterma. O monitoramento da pressão pode ser substituído pela avaliação da concentração dos compostos em análise, também denominada densidade molar do adsorbato (BRUNAUER, 2008). Dessa forma, a quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio pode ser calculada de acordo com a Equação 15:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (15)$$

Em que:

q_e - Quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio (mmol.g⁻¹);

C_0 - Concentração inicial de soluto em solução em um tempo t (mmol.L⁻¹);

C_e - Concentração de soluto em solução no equilíbrio (mmol.L⁻¹);

V - Volume de solução (L);

m - Massa de adsorvente (g).

Modelos de isotermas de equilíbrio, especialmente para sistemas monocompostos, já são desenvolvidos há mais de 100 anos. Por meio desses modelos, é possível obter informações como as características dos sólidos porosos, distribuição dos poros e informações relacionadas à termodinâmica do processo, como a entalpia de adsorção, por exemplo (GRASSI et al., 2012; KELLER; STAUDT, 2005). Nesta seção, são apresentadas algumas das principais classificações das isotermas de adsorção e os modelos matemáticos ajustados aos resultados obtidos neste trabalho.

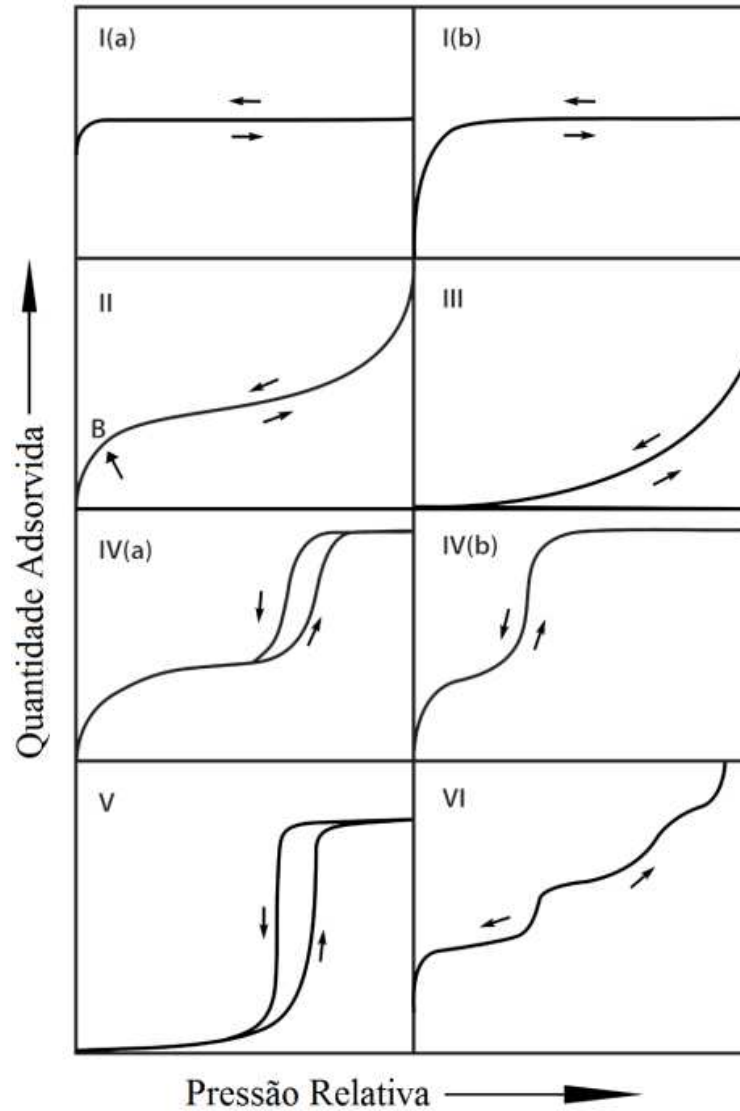
2.7.1 Classificação das isotermas de adsorção

- IUPAC

Em 1985, a IUPAC classificou as isotermas de adsorção em seis grupos distintos. Ao longo dos anos seguintes, alguns desses grupos foram divididos em subgrupos, com o intuito de representar melhor algumas particularidades verificadas em alguns processos. Em 2015, um

relatório técnico da IUPAC publicado por Thommes et al. apresentou as novas classificações das isotermas, que são mostradas na Figura 6:

Figura 6. Classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC



(THOMMES et al., 2015) – Adaptada

O comportamento da isoterma pode ser relacionado ao tipo de adsorvente utilizado. As isotermas do tipo I são reversíveis. Curvas nos formatos mostrados são obtidas quando um sólido microporoso com baixo valor de superfície externa é utilizado. O tipo I(a) indica que o material utilizado possui múltiplos microporos de tamanho igual ou menor que 1 nm. Já o tipo I(b) indica que a distribuição de tamanho de poros é mais ampla, havendo a possibilidade de existência de mesoporos, com tamanho igual ou menor a 2,5 nm. As isotermas do tipo II são reversíveis e são resultado da fisissorção de gases em materiais não porosos ou macroporosos. O ponto B na Figura 6 está relacionado com a adsorção em mono ou multicamadas. Na isoterma

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

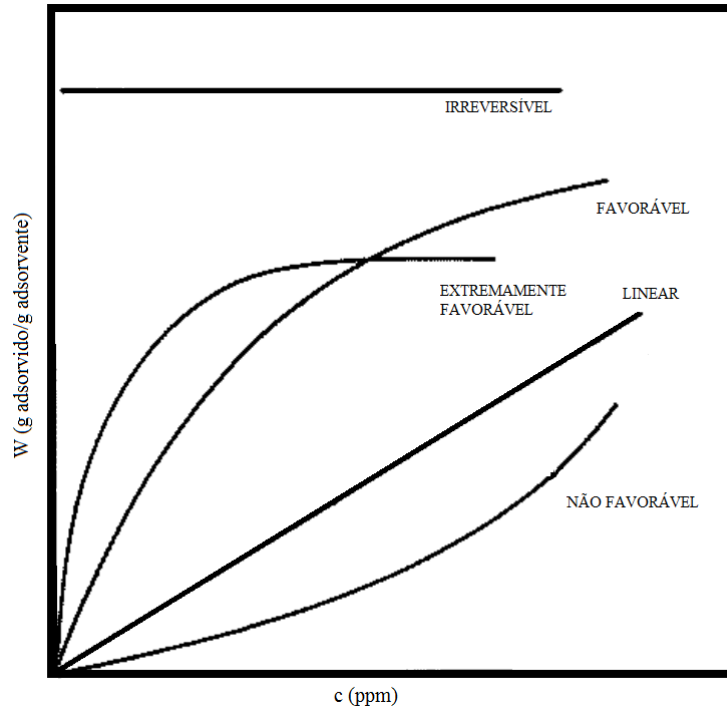
de tipo III, não há esse ponto B, o que significa que não há uma monocamada identificável e que as interações entre adsorbato e adsorvente são fracas. Diferentemente da isoterma tipo II, a tipo III possui uma quantidade adsorvida finita a pressões relativas maiores. As isotermas de tipo IV são obtidas quando se usa um adsorvente mesoporoso. O comportamento da curva vai depender da interação entre adsorbato e adsorvente, podendo ou não ocorrer o fenômeno de histerese durante a adsorção e dessorção. A isoterma tipo V possui comportamento semelhante ao da tipo III em pressões relativas mais baixas, devido à relativamente baixa interação adsorbato adsorvente. Também é observada a histerese. A isoterma do tipo VI representa uma adsorção reversível e “camada por camada” em uma superfície uniforme e não porosa (ALOTHMAN, 2012; THOMMES et al., 2015).

A histerese, representada nas isotermas de tipo IV(a) e V da Figura 6, acontece quando a curva de adsorção não coincide com a curva de dessorção. Uma das possíveis explicações para o fenômeno é que a adsorção ocorre em monocamada sobre a parede do poro em baixas pressões e em multicamadas com o aumento da pressão. A geometria da interface do adsorvente durante a dessorção não é a mesma que durante a adsorção porque a pressão nos poros durante a evaporação do menisco é diferente à pressão de saturação de vapor (AMGARTEN, 2006).

- **McCabe, Smith e Harriot**

A Figura 7 apresenta um esboço de curvas de isotermas de adsorção descritas por McCabe, Smith e Harriot (2004). De acordo com a Figura 7, a isoterma do tipo favorável indica que a capacidade de adsorção do sólido é alta, mesmo quando a concentração de soluto é baixa. A isoterma extremamente favorável é um caso similar, porém a adsorção ocorre ainda de forma mais independente da concentração de soluto. Quando a curva é não favorável, existe a necessidade de uma concentração alta de soluto para ocorrer adsorção. A isoterma linear indica que a capacidade de adsorção do sistema é proporcional à concentração em equilíbrio e não existe um limite máximo para a capacidade do adsorvente. Já as isotermas irreversíveis não dependem da concentração de soluto e podem ser consideradas um caso limite das isotermas favoráveis (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 2004).

Figura 7. Classificação das isotermas de adsorção segundo McCabe, Smith e Harriot (2004)



(MCCABE; SMITH; HARRIOT, 2004) – Adaptada

2.7.2 Modelo de Langmuir

O modelo matemático de Langmuir, proposto em 1918, foi o primeiro a explicar de forma coerente o que acontece, no ponto de vista cinético, no processo de adsorção em uma superfície. Esse modelo assume três hipóteses básicas (DUONG, 1998; RUTHVEN, 1984):

- A superfície é homogênea, a energia de adsorção é constante em todos os sítios de adsorção e cada sítio adsorve apenas uma molécula;
- A adsorção ocorre de modo que não ocorre interação entre átomos adsorvidos e os sítios vizinhos;
- Cada sítio acomoda apenas uma molécula ou átomo.

O modelo é apresentado na Equação 16 (LANGMUIR, 1918).

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (16)$$

Em que:

q_e - Quantidade de soluto adsorvido na fase sólida no equilíbrio (mmol.g^{-1});

q_{max} - Capacidade máxima de adsorção de Langmuir (mmol.g^{-1});

K_L - Constante da Isoterma de Langmuir ou constante de equilíbrio de adsorção (L.mmol^{-1});

C_e - Concentração de soluto em solução no equilíbrio (mmol.L^{-1}).

2.7.3 Modelo de Freundlich

Também conhecida como equação de Freundlich-Ostwald-Boedecker (FOB), a equação de Freundlich foi uma das primeiras equações empíricas utilizadas para ajustar dados de equilíbrio e a mais utilizada para avaliar dados de adsorção monocomponente. Trata-se de um modelo popular para descrever adsorção de compostos orgânicos em meio aquoso por carvão ativado (DUONG, 1998; KELLER; STAUDT, 2005; NG et al., 2002)

A isoterma de Freundlich é adequada para descrever processos heterogêneos de adsorção que ocorrem em multicamadas. No entanto, o modelo, mostrado na Equação 17 (FREUNDLICH; HATFIELD, 1926), usualmente não descreve bem dados obtidos para baixas temperaturas e altas pressões (concentrações), sendo mais preciso para descrever dados a concentrações intermediárias (ROUQUEROL et al., 2013).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (17)$$

Em que:

q_e - Quantidade de soluto adsorvido na fase sólida no equilíbrio (mmol.g⁻¹);

K_F - Constante de Freundlich para capacidade de adsorção do adsorvente [(mmol.g⁻¹). (L.mmol⁻¹)^{1/n}];

n - Constante empírica adimensional que mede a intensidade da adsorção;

C_e - Concentração de cafeína em solução no equilíbrio (mmol.L⁻¹).

Normalmente, para valores de n entre 2 e 10, a adsorção é considerada satisfatória, para n entre 1 e 2 é moderadamente difícil e se n é menor que 1, a adsorção é inadequada. A forma da isoterma também é relacionada ao valor de n . A isoterma é uma reta, para valores de n iguais a 1, convexa para n maiores que 1 e côncava se n é menor que 1 (TREYBAL, 1980). Observa-se, pela Equação 17, que o modelo não se torna linear a baixas concentrações, permanecendo sempre côncava.

Apesar de se tratar de um modelo empírico, os parâmetros K_F e n da equação de Freundlich não são independentes. Deve haver uma relação linear entre $\ln(K_F)$ e $1/n$ obtidos para cada temperatura. Com o aumento da temperatura, no entanto, o valor de n tende a 1 e essa relação linear não se torna mais válida (DUONG, 1998).

2.7.4 Modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R)

A isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) é utilizada para descrever as curvas isotérmicas de adsorção de solutos monocompostos em casos em que os modelos de Langmuir e Freundlich não descrevem satisfatoriamente o processo de adsorção (VELI; ALYÜZ, 2007).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este modelo já foi utilizado anteriormente para descrever processos de adsorção de compostos orgânicos por argilas bentoníticas e apresenta como diferencial, em relação aos dois modelos anteriormente citados, o fato de considerar o processo heterogêneo e o potencial de adsorção variável. A isoterma é apresentada na Equação 18 (DUBININ; RADUSHKEVICH, 1947):

$$q_e = X_m \exp(-K_{DR} \varepsilon^2) \quad (18)$$

Em que:

q_e - Quantidade de soluto adsorvido na fase sólida no equilíbrio (mmol.g⁻¹);

X_m - Capacidade de adsorção relacionada ao volume de microporos (mmol.g⁻¹);

K_{DR} - Constante associada à energia de adsorção (E) (mol².J⁻²);

ε - Potencial de Polanyi (J.mol⁻¹).

O potencial de Polanyi para líquidos pode ser calculado pela Equação 19 (YANG; XING, 2010):

$$\varepsilon = -RT \cdot \ln \left(\frac{C_e}{C_s} \right) \quad (19)$$

Em que:

R - Constante universal dos gases ideais (J.mol⁻¹.K⁻¹);

T - Temperatura (K);

C_e - Concentração do soluto em equilíbrio (mmol.L⁻¹);

C_s - Solubilidade do composto em água (mmol.L⁻¹).

Para o cálculo da solubilidade da cafeína em água, pode-se utilizar uma correlação proposta por (SHALMASHI; GOLMOHAMMAD, 2010) e apresentada na Equação 20:

$$\ln(x) = A + B \cdot T \quad (20)$$

Em que:

x - Fração molar de cafeína na água;

T - Temperatura (K).

Na Equação 20, os parâmetros A e B são tabelados e variam para cada solvente. Para o caso da água, $A = -25,952$ e $B = 0,066$ (K⁻¹) (SHALMASHI; GOLMOHAMMAD, 2010).

A constante K_{DR} , por sua vez, é relacionada à energia livre de sorção (E), calculada de acordo com a Equação 21 (HOBSON, 1969).

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (21)$$

O valor de E , em J/mol, tem relação com o tipo de adsorção estudada e com a reversibilidade do processo. Valores entre 1 e 8 kJ.mol⁻¹ indicam uma energia baixa e uma

adsorção de natureza física; valores entre 8 e 16 kJ.mol⁻¹ indicam adsorção química e troca iônica; e valores entre 20 e 40 kJ.mol⁻¹ indicam adsorção química com força superior à troca iônica (MOBASHERPOUR; SALAHI; EBRAHIMI, 2014; TAHIR; RAUF, 2006).

2.8 Adsorção em sistema dinâmico e modelos de adsorção em leito fixo

2.8.1 Aspectos da operação em sistemas de leito fixo

A avaliação da eficiência de um processo adsorvivo, além dos estudos cinéticos e de equilíbrio, deve envolver também testes dinâmicos de fluxo contínuo, uma vez que o dimensionamento de um equipamento de adsorção depende de parâmetros determinados nesses estudos (VOLESKY; HOLAN, 1995). Quando a adsorção ocorre como parte de um processo comercial, normalmente esta é realizada em colunas de leito e, embora existam aplicações para leitos móveis, o leito fixo é o tipo de sistema mais amplamente utilizado (RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 2002). A maioria dos estudos sobre adsorção de cafeína, no entanto, se restringe a um estudo de remoção em sistema estático e não avalia a remoção do composto em leito fixo (SOTELO et al., 2012a).

Na adsorção em leito fixo, os sólidos adsorventes são empacotados e ficam imóveis em uma coluna pela qual um fluido é escoado. Esse fluido entra na coluna com determinada concentração de um soluto que se deseja remover ou recuperar e este deve atravessar a coluna de recheio de modo que esteja sempre homoganeamente distribuído em qualquer seção transversal desta. Ao longo da coluna, o soluto passa a ser adsorvido até que o adsorvente alcance um determinado estado de saturação (RUTHVEN, 1984).

A vazão de operação em leito fixo deve ser constante e suficientemente baixa de modo a impedir que as partículas sólidas do adsorvente dentro dele não se movimentem. Normalmente, o fluido entra na coluna pela parte inferior e escoar em fluxo ascendente. Neste caso, a força de arraste sobre as partículas não deve ultrapassar a força da gravidade para que não ocorra fluidização do leito (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 2004).

Os parâmetros que influenciam o funcionamento de um sistema de adsorção em leito fixo são a queda de pressão, a dispersão axial e radial de massa e calor, a resistência à transferência de massa e energia nas partículas adsorventes e trocas de calor entre a coluna e o meio. Dessa forma, o cálculo adequado das dimensões do leito, do diâmetro da partícula adsorvente e da velocidade de escoamento do fluido tem impacto direto sobre os custos de operação do sistema, em especial aos de bombeamento (RUTHVEN, 1984).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Em operações contínuas, quando a coluna atinge um determinado ponto de saturação, o fluido passa a escoar por outra coluna de características iguais às da primeira. Na primeira coluna, então, é iniciado o processo de regeneração do adsorvente. Por essa razão, sistemas de adsorção em leito fixo são formados por pelo menos duas colunas e, enquanto uma opera adsorvendo compostos, as demais têm seu adsorvente regenerado, continuamente (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 2004; RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 2002).

Para a adsorção em fase líquida, a regeneração pode ser térmica, com fluido quente ou frio, ou então por extração por solvente, que pode ser um ácido, uma base, uma solução salina ou ainda um solvente não aquoso. No primeiro caso, obtém-se um dessorbato com alto grau de pureza, no segundo, evita-se o envelhecimento térmico do adsorvente, mas a pureza do dessorbato é menor (RUTHVEN, 1984; YANG, 2003).

2.8.2 Curva de ruptura

Para avaliar os perfis de adsorção de um soluto em uma determinada coluna, é construída uma curva de ruptura. Trata-se de um gráfico cujo eixo vertical fornece o valor da razão entre a concentração de soluto na saída da coluna e a concentração na entrada (C/C_0) e o eixo horizontal fornece o tempo de fluxo da solução pela coluna (t) (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 2004).

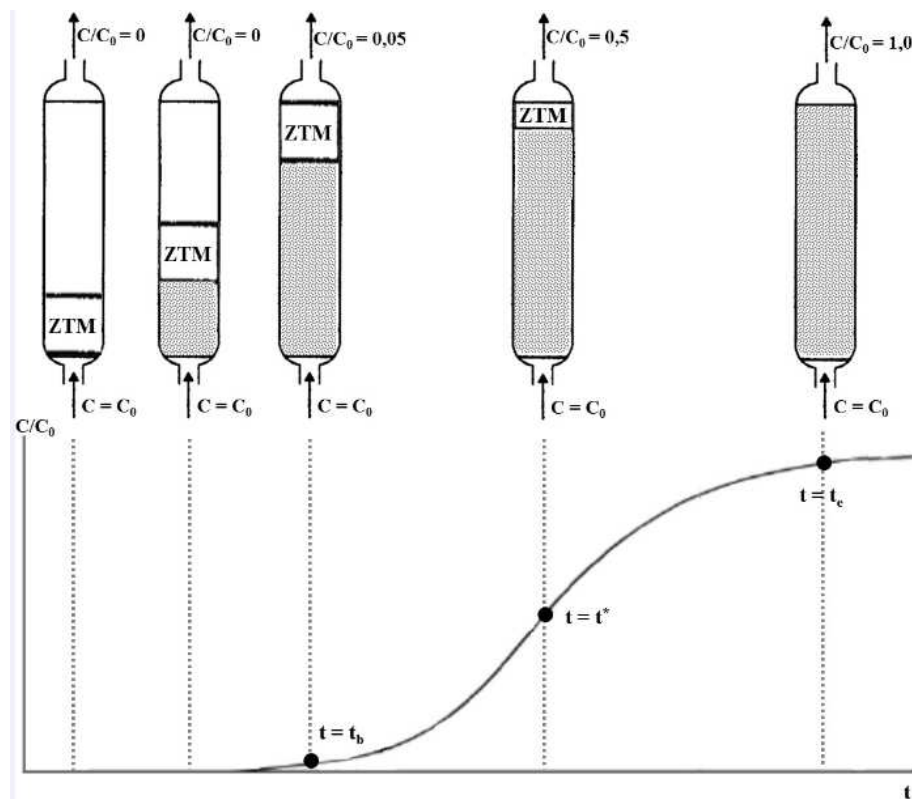
Durante o processo de adsorção em leito fixo, por um determinado tempo, a concentração de saída de um soluto na coluna pode ser igual a zero. Em um determinado momento, porém, essa concentração atinge um valor limite na operação que, por muitos autores, é considerada como 5% do valor da concentração de alimentação. O momento em que $C/C_0 = 0,05$ é denominado tempo de ruptura (t_r) e é nesse momento, em que a porcentagem de soluto removida é de aproximadamente 99%, que a operação na coluna é suspensa e esta começa o processo de regeneração do adsorvente (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 2004).

Caso o processo de adsorção na coluna não fosse interrompido após sua ruptura, as concentrações de saída continuariam aumentando e alcançariam valores de $C/C_0 = 1$ (ponto de exaustão). Quando a razão entre a concentração de saída e a de entrada é igual a 0,5, em um tempo t^* , a quantidade de um soluto adsorvida pela coluna é proporcional à área retangular à esquerda do ponto t^* na curva de ruptura. Essa mesma quantidade pode ser obtida pelo cálculo da área sob a curva de ruptura quando a razão entre as concentrações de saída e de entrada atinge o valor máximo de 1, no tempo de exaustão (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 2004).

Outro importante parâmetro que pode ser obtido com a análise da curva de ruptura de um sistema é a zona de transferência de massa (ZTM), que é a região ativa do leito onde ocorre a adsorção. A ZTM se desloca no sentido do escoamento do fluido com velocidade constante. Em um primeiro momento, ocorre uma rápida remoção do soluto pelo adsorvente e adsorção continua ocorrendo ao longo de toda a coluna até que ela fique completamente saturada. Quando menor é a altura da ZTM, mais a curva de ruptura do leito se assemelha a uma função degrau e maior é a capacidade de remoção do sólido aproveitada até o tempo de ruptura e menor será o gasto energético com a regeneração do adsorvente. Já se a altura da ZTM é um valor grande, em relação ao tamanho do leito, a curva de ruptura terá um formato alongado na horizontal e a capacidade de remoção do leito será menos aproveitada (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 2004).

A Figura 8 ilustra um modelo genérico para uma curva de ruptura.

Figura 8. Ilustração de curva de ruptura



ADAPTADO DE (THOMAS; CRITTENDEN, 1998)

É possível relacionar a quantidade de adsorbato retida até o ponto de ruptura (q_u) e a retida até o ponto de exaustão (q_t), ambos em unidades de $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, com a curva de ruptura de um leito por meio das Equações 22 e 23:

$$q_u = \frac{C_0 Q}{m} \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{C_{z=L}}{C_0}\right) dt \quad (22)$$

$$q_t = \frac{C_0 Q}{m} \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C_{z=L}}{C_0}\right) dt \quad (23)$$

Em que:

q_u - Quantidade de adsorbato retida até o ponto de ruptura (mmol.g^{-1});

q_t - Quantidade de adsorbato retida até o ponto de exaustão (mmol.g^{-1});

C_0 - Concentração de soluto na alimentação do leito (mmol.L^{-1});

Q - Vazão do sistema (L.h^{-1});

m - Massa de adsorvente na coluna (g);

$C_{z=L}$ - Concentração de cafeína na saída do leito no instante t (mmol.L^{-1});

t_r - Tempo de ruptura da curva obtido experimentalmente (h).

As porcentagens de remoção obtidas até o ponto de ruptura (REM_r) e até o ponto de exaustão (REM_e) podem ser calculadas pelas Equações 24 e 25, respectivamente:

$$REM_r(\%) = 100 \left(\frac{q_u m}{C_0 Q t_r} \right) \quad (24)$$

$$REM_e(\%) = 100 \left(\frac{q_t m}{C_0 Q t_e} \right) \quad (25)$$

Em que:

q_u - Quantidade de adsorbato retida até o ponto de ruptura (mmol.g^{-1});

q_t - Quantidade de adsorbato retida até o ponto de exaustão (mmol.g^{-1});

C_0 - Concentração de soluto na alimentação do leito (mmol.L^{-1});

Q - Vazão do sistema (L.h^{-1});

m - Massa de adsorvente na coluna (g);

t_r - Tempo de ruptura da curva obtido experimentalmente (h);

t_e - Tempo de exaustão da curva obtido experimentalmente (h).

A altura da ZTM, h_{ZTM} (cm), por sua vez, pode ser calculada pela Equação 26:

$$h_{ZTM} = \left(1 - \frac{q_u}{q_t}\right) H_L \quad (26)$$

Em que:

H_L - Altura do leito (cm).

Quanto menor o valor de ZTM, mais a quantidade útil removida (q_u) se aproxima da quantidade total removida (q_t), o que indica que melhor é o processo de remoção. Em casos ideais, o valor de ZTM é igual a zero.

2.8.3 Modelo de Thomas

O modelo de Thomas foi proposto em 1944 como uma série de equações diferenciais, que poderiam ter seus termos simplificados para descrever o comportamento de curvas de saturação ou eluição (THOMAS, 1944). Trata-se de um modelo frequentemente utilizado para estimar a capacidade adsorptiva de um material e prever o comportamento da curva de ruptura de um sistema, assumindo que (XU; CAI; PAN, 2013):

- A resistência externa à transferência de massa externa e a difusão intrapartícula são desprezíveis;
- A dispersão axial e radial na coluna são desprezíveis;
- A adsorção segue o modelo de Langmuir;
- A cinética é de segunda ordem e reversível.

A forma simplificada do modelo para curvas de saturação é apresentada na Equação 27 (THOMAS, 1948):

$$\frac{C(t)}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{\frac{K_{Th}}{Q}(q_{Th}m - C_0Qt)}} \quad (27)$$

Em que:

$C(t)$ - Concentração de soluto na saída do leito (mmol.L⁻¹);

C_0 - Concentração de soluto na entrada do leito (mmol.L⁻¹);

K_{Th} - Constante cinética de Thomas (L.mmol⁻¹.h⁻¹);

Q - Vazão do fluido (L.h⁻¹);

q_{Th} - Máxima de adsorção do soluto por massa de adsorvente (mmol.g⁻¹);

m - Massa de material adsorvente (g);

t - Tempo de operação (h).

O modelo de Thomas é adequado para descrever o comportamento de sistemas de adsorção em que a difusão interna e externa não são a etapa de maior resistência à transferência de massa (AHMAD; HAMEED, 2010).

2.8.4 Modelo de Yoon e Nelson

O modelo de Yoon e Nelson, de 1984, não utiliza as propriedades físicas do leito de adsorção e nem dados do adsorbato e do adsorvente. Ele assume que a diminuição na probabilidade de cada adsorbato ser adsorvido é proporcional à probabilidade do adsorbato ser adsorvido e à probabilidade de ruptura do adsorvente (XU; CAI; PAN, 2013).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este modelo, mais simples que os demais, permite a determinação do tempo necessário para que o adsorvente chegue a 50% da sua saturação (t^*) e a constante cinética do processo (k_{YN}) e pode ser representado pela Equação 28 (YOON; NELSON, 1984).

$$\frac{C(t)}{C_0 - C(t)} = e^{K_{YN}(t-t^*)} \quad (28)$$

Em que:

K_{YN} - Constante da taxa de velocidade de Yoon e Nelson (h^{-1});

$C(t)$ - Concentração de soluto na saída do leito (mmol.L^{-1});

C_0 - Concentração de soluto na entrada do leito (mmol.L^{-1});

t^* - Tempo necessário reduzir a concentração de um soluto em 50% (h).

A Equação 27 pode ser escrita na forma da Equação 29 de modo a evitar inconsistências no ajuste nos casos que $C_0 = C(t)$:

$$\frac{C(t)}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{K_{YN}(t^*-t)}} \quad (29)$$

2.8.5 Modelo de Yan e colaboradores

O modelo de Yan et al.(2001), também conhecido como modelo de Yan e colaboradores, ou ainda *modified dose-response*, foi proposto para descrever dados de adsorção de íons de metais pesados por bioadsorventes, sendo usado também em estudos farmacológicos (XU; CAI; PAN, 2013). O modelo é representado pelas Equações 30 e 31 (YAN; VIRARAGHAVAN; CHEN, 2001):

$$\frac{C(t)}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{Qt}{b}\right)^a} \quad (30)$$

$$b = \frac{q_Y m}{C_0} \quad (31)$$

Em que:

$C(t)$ - Concentração de soluto na saída do leito (mmol.L^{-1});

C_0 - Concentração de soluto na entrada do leito (mmol.L^{-1});

Q - Vazão do fluido (L.h^{-1});

t - Tempo de operação (h);

a - Parâmetro adimensional do modelo;

q_Y - Máxima de adsorção do soluto por massa de adsorvente (mmol.g^{-1});

m - Massa de material adsorvente (g).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Essas equações são capazes de minimizar erros referentes à modelagem pelo modelo de Thomas, principalmente para tempos de operação mais curtos e mais longos (YAN; VIRARAGHAVAN; CHEN, 2001).

2.9 Técnicas e análises para caracterização de adsorventes

2.9.1 Análises térmicas

Análises térmicas envolvem o estudo do comportamento de um material em função de mudanças na temperatura. Essas mudanças podem ser apresentadas nas formas de curvas de termogravimetria, ou TG (*thermal gravimetric analysis*); termogravimetria derivada, ou DTG (*derivative thermogravimetric*); e análise térmica diferencial, ou DTA (*differential thermal analysis*). Uma curva de TG mostra a variação de massa de um material devido a um aquecimento. A curva de DTG mostra as variações na curva de TG, possibilitando identificar comportamentos que a primeira curva nem sempre permite observar. Já a curva de DTA avalia a ocorrência de transformações endotérmicas ou exotérmicas em uma amostra (GUGGENHEIM; VAN GROOS, 2001).

2.9.2 Cristalinidade

Na maioria dos sólidos, especialmente materiais cerâmicos, os átomos se organizam em planos cristalinos separados por distâncias da mesma ordem de grandeza que os comprimentos de onda dos raios X. Quando um feixe de raios X incide em um cristal, ocorre o fenômeno de difração, que segue a Lei de Bragg, apresentada na Equação 32 (ALBERS et al., 2002; C. SURYANARAYANA, 2013).

$$n\lambda = 2d_i \text{sen}(\theta) \quad (32)$$

Em que:

n - Número inteiro;

λ - Comprimento de onda dos raios X incidentes (nm);

d_i - Distância interplanar (nm);

θ - Ângulo de difração (°).

Por meio da Equação 32, é possível estabelecer a relação entre o ângulo de difração e a distância interplanar basal do material sólido. A técnica de difração de raios X (DRX) é simples, rápida e confiável para indicar elementos químicos presentes em argilominerais, apesar de não indicar as ligações químicas existentes no material (ALBERS et al., 2002).

2.9.3 Determinação de grupos funcionais

Quase todos os compostos que apresentam ligações covalentes absorvem frequências de radiação eletromagnética na região do infravermelho. Quando as frequências da radiação infravermelha são as mesmas das frequências naturais de vibração de uma molécula, há o aumento da amplitude dos movimentos vibracionais das ligações covalentes dessa molécula, desde que essa ligação possua momento dipolar não nulo. Como cada tipo de ligação possui uma frequência natural de vibração, estas podem ser identificadas em um espectro infravermelho. Dentre as técnicas de obtenção do espectro infravermelho, a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) se destaca por ser mais rápida que as demais. O resultado dessa análise é um gráfico que relaciona o número de onda, obtido a partir da frequência da radiação, e a porcentagem da transmitância. Quanto mais próxima de 100% é a transmitância, menor é a absorção, fazendo com que as regiões que apresentam menores porcentagens de transmitância sejam denominadas picos de absorção (DONALD L. PAVIA, GARY M. LAMPMAN, GEORGE S. KRIZ, 2008).

2.9.4 Análise morfológica de superfície

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica versátil de análise das características microestruturais de um sólido. Por meio de uma MEV, é possível obter imagens em escalas resoluções superiores a 1 nm e, com isso, ter uma noção do aspecto tridimensional da superfície analisada (GOLDSTEIN et al., 2012).

2.9.5 Densidade e porosidade

A porosidade total de uma partícula envolve a relação entre seu volume real e o conjunto de poros internos do material e dos presentes em sua superfície (poros abertos, ou acessíveis). A relação entre a massa desse material e seu volume real é denominada densidade real (*apparent density*). Já a relação entre essa massa e o volume real somado ao volume dos poros é definida como densidade aparente (*bulk density*). A porosidade pode então ser definida pela Equação 33 (CARDARELLI, 2008; RAJIV ASTHANA, ASHOK KUMAR, 2006; ROUQUEROL et al., 2013).

$$\varepsilon_p = 100 \left(1 - \frac{\rho_{aparente}}{\rho_{real}} \right) \quad (33)$$

Em que:

ε_p - Porosidade da partícula (%);

$\rho_{aparente}$ - Densidade aparente ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$);

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

ρ_{real} - Densidade real ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

Na técnica de porosimetria de mercúrio, diferentes pressões externas são aplicadas ao mercúrio que, por sua vez, penetra nos poros externos de um material. A baixas pressões, nenhum poro, ou apenas os macroporos maiores são preenchidos e o volume de mercúrio introduzido no sistema pode ser utilizado para calcular a densidade aparente do material analisado. Quanto maior a pressão, mais mercúrio é inserido nos poros da argila e menores são os poros em que este penetra e assim é possível obter um perfil de distribuição de tamanho de poros (GIESCHE, 2006; RAJIV ASTHANA, ASHOK KUMAR, 2006).

Na picnometria a gás hélio, a amostra a ser analisada é degaseificada a temperaturas relativamente elevadas e colocada em um recipiente de volume conhecido que é evacuado e depois preenchido com uma massa conhecida de gás hélio. Assumindo-se que o hélio não é nem adsorvido nem desorvido pelo material analisado, é obtida uma relação entre o volume de gás hélio e o volume real das partículas e, conseqüentemente, sua densidade real (CARDARELLI, 2008; KELLER; STAUDT, 2005; RAJIV ASTHANA, ASHOK KUMAR, 2006).

2.9.6 Fisissorção de nitrogênio

Na fisissorção de nitrogênio pela técnica de BET (Brunauer, Emmett e Teller), a amostra analisada adsorve nitrogênio na temperatura de ebulição do gás a uma pressão P_0 de 1 atm (77,3 K ou -195,9 °C) em diferentes pressões relativas ($P/P_0 < 1$). Após esse processo, ocorre o aumento da temperatura para que o nitrogênio seja desorvido. A área superficial específica do material poroso é obtida por meio da relação entre o volume adsorvido do nitrogênio, gás inerte em relação à grande maioria dos sólidos, e a massa de material analisado (KELLER; STAUDT, 2005).

O volume de microporos e mesoporos do material adsorvente pode ser estimado pelas Equações 34 e 35 (GAÑÁN-GÓMEZ et al., 2006):

$$V_{mic} = V_{ads(P/P_0=0,1)} \quad (34)$$

$$V_{mes} = V_{ads(P/P_0=0,99)} - V_{ads(P/P_0=0,1)} \quad (35)$$

Em que:

V_{mic} - Volume específico de microporos ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$);

V_{mes} - Volume específico de mesoporos ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$);

V_{ads} - Volume específico adsorvido a uma pressão relativa ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$).

2.9.7 Análise de carga elétrica superficial

O pH de uma suspensão no qual não se verifica alteração de carga sob adição de um volume de eletrólito é denominado pH_{zpc} . A técnica mais comum para determinar a densidade de carga superficial de uma suspensão e o pH_{zpc} de um material é a titulação potenciométrica e, para o caso de titulações com ácido e base, o valor de pH deve ser relacionado ao volume de solução titulante adicionado. A Equação 36 pode ser usada para calcular a densidade de carga superficial em uma análise de pH_{zpc} (DAVRANCHE et al., 2003; LÜTZENKIRCHEN et al., 2012).

$$Q_c = \left(\frac{C_A - C_B + [\text{OH}^-] + [\text{H}^+]}{C_m} \right) \frac{F}{A_{\text{BET}}} \quad (36)$$

Em que:

Q_c - Densidade de carga (C.m^{-2});

C_A - Concentração de ácido corrigida (mol.L^{-1});

C_B - Concentração de ácido corrigida (mol.L^{-1});

$[\text{OH}^-]$ - Concentração de íons OH^- (mol.L^{-1});

$[\text{H}^+]$ - Concentração de íons H^+ (mol.L^{-1});

C_m - Concentração de sólido em suspensão (g.L^{-1});

F - Constante de Faraday (96500 C.mol^{-1}) (MICHAEL CLUGSTON, 2000);

A_{BET} - Área superficial específica calculada na análise de BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$).

2.10 Planejamento experimental

2.10.1 Definição do planejamento e codificação dos fatores

A seleção de um planejamento experimental adequado é importante para que seja minimizado o número de ensaios de um estudo, de forma que se economize matéria-prima e tempo. Deve haver, no entanto, um número mínimo de ensaios realizados para que não haja comprometimento da interpretação estatística dos resultados obtidos. Para a análise de um sistema de duas ou três variáveis independentes, como foi o caso deste estudo, é recomendada a realização de um delineamento composto central rotacional (DCCR) (RODRIGUES; IEMMA, 2014), também conhecido como planejamento composto central rodável (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

Um DCCR é formado por três partes distintas. A primeira parte é composta por um planejamento fatorial expresso na forma 2^k , em que k é o número de fatores. Esses fatores terão seus níveis variados em -1 e $+1$. A segunda parte é axial, com cada fator individualmente

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

variando seu nível em $-\alpha$ ou $+\alpha$, enquanto os níveis dos demais permanecem iguais a 0. Por último, tem-se uma parte nos pontos centrais, em que todos os fatores possuem níveis iguais a 0 (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

Em pesquisas realizadas em laboratórios o erro experimental é pequeno, pois as condições experimentais são controladas. Esse fato permite que não seja necessário um grande número de ensaios para que se obtenha a precisão adequada no intervalo de valores explorados. O DCCR usa um número reduzido de ensaios, mas permite a otimização do sistema e é descrito como adequado para ensaios laboratoriais (MATEUS; BARBIN; CONAGIN, 2001).

O valor de α , referente ao nível dos pontos axiais, é calculado de acordo com a Equação 37 (RODRIGUES; IEMMA, 2014):

$$\alpha = \sqrt[4]{2^k} \quad (37)$$

Em que:

k - Número de fatores envolvidos na análise.

Para um determinado nível l , A codificação das variáveis originais nas variáveis de nível x_i , sem significado físico, pode ser feita de acordo com a Equação 38.

$$x_i = \frac{X_i - \bar{X}_i}{(X_{i+1} - X_{i-1}) \cdot 0,5} \quad (38)$$

Em que:

X_i - Valor da variável original i referente a um nível l ;

\bar{X}_i - Valor médio de X_i entre os valores referentes aos níveis $-l$ e $+l$

2.10.2 Validação do modelo obtido

Uma das estratégias para verificar a validade de um modelo matemático obtido está na análise de variância (ANOVA). A variabilidade total indicada na ANOVA pode ser dividida entre a variabilidade do modelo obtido, mais a variabilidade dos erros. Como a estimativa da variabilidade total possui mais graus de liberdade que suas subdivisões, o intervalo de confiança dos cálculos fica mais estreito e torna-se capaz de detectar diferenças sistemáticas menores (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

Os dados da ANOVA servem para verificar se o modelo matemático a que ela se refere é estatisticamente significativo. A divisão do termo da soma dos quadrados referente à regressão pelo referente ao Total resulta na porcentagem de variação explicada pelo modelo apresentado (RODRIGUES; IEMMA, 2014).

Além do cálculo da porcentagem de variação explicada, o teste F também pode ser utilizado para verificar se o modelo matemático obtido é estatisticamente significativo. Esse

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

teste é válido quando os resíduos seguem distribuição normal (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001) e é feito pelo cálculo da razão entre as médias quadráticas da regressão ($MQ_{regressão}$) e dos resíduos ($MQ_{resíduos}$), de acordo com a Equação 39:

$$\frac{F_{regressão}}{resíduos} = \frac{MQ_{regressão}}{MQ_{resíduos}} \quad (39)$$

Caso o valor de $F_{regressão/resíduos}$ calculado seja maior que o valor tabelado na Literatura para o intervalo de confiança considerado e o número de graus de liberdade das grandezas, o modelo matemático será significativo na faixa de variação coberta pelos fatores. Como regra prática, espera-se que a razão obtida seja superior a dez (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

O teste F pode ser utilizado também para analisar os erros referentes ao modelo matemático obtido e encontrar a relação entre a variação causada por falta de ajuste do modelo ($MQ_{falta\ de\ ajuste}$) e erros aleatórios ($MQ_{erro\ puro}$). O teste F, nesse caso é dado pela Equação 40:

$$\frac{F_{falta\ de\ ajuste}}{erro\ puro} = \frac{MQ_{falta\ de\ ajuste}}{MQ_{erro\ puro}} \quad (40)$$

Caso o valor de $F_{falta\ de\ ajuste/erro\ puro}$ seja menor que o valor tabelado na Literatura para os respectivos graus de liberdade das grandezas, a falta de ajuste do modelo não é significativa, e este pode ser considerado adequado (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

2.11 Avaliação dos ajustes matemáticos

Uma das maneiras mais comuns para verificar a qualidade de um ajuste matemático é pelo coeficiente de determinação, comumente conhecido como R^2 , variável que apresenta valores entre 0 e 1 sendo que, quanto mais próximo de 1, mais o modelo é capaz de explicar os valores observados. O cálculo de R^2 pode ser feito pela Equação 41 (BONATE, 2011):

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2} \quad (41)$$

Em que:

n - Número de observações experimentais;

Y_i - Valor observado;

\hat{Y}_i - Valor estimado pelo modelo;

\bar{Y} - Média dos valores observados;

Outra forma de avaliar a qualidade do ajuste de um modelo matemático aos dados experimentais é o critério de informação de Akaike (*AIC*) ou, simplesmente, critério de Akaike (AKAIKE, 1973), apresentado na Equação 42:

$$AIC = -2\ln(L) + 2p \quad (42)$$

Em que:

L - Função de máxima verossimilhança;

p - Número de parâmetros do modelo + 1.

A função L pode ser expressa em função da variância do erro, de forma que a Equação 42 pode ser simplificada na forma das Equações 43 e 44:

$$AIC = n \cdot \ln(\hat{\sigma}_p^2) + 2(p + 1) \quad (43)$$

$$\hat{\sigma}_p^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(Y_i - \hat{Y}_i)^2}{n} \quad (44)$$

Em que:

p - Número de parâmetros do modelo + 1;

n - Número de observações experimentais;

Y_i - Valor observado;

\hat{Y}_i - Valor estimado pelo modelo.

Quando a razão entre o número de pontos n e o número de parâmetros p for menor que 40, é recomendado o uso do critério de Akaike corrigido (*AICc*), dado pela Equação 45 (BONATE, 2011):

$$AICc = AIC + \frac{2p(p + 1)}{n - p - 1} \quad (45)$$

Para uma mesma série de dados, o melhor ajuste matemático será aquele que apresentar o menor valor para *AICc* (BONATE, 2011).

2.12 Estado da arte: remoção de cafeína por processos adsorptivos

Os trabalhos citados nessa seção utilizaram diferentes sistemas adsorptivos e metodologias para obtenção dos resultados. Parâmetros como vazão de solução (para o leito fixo), concentração de cafeína, tipo de adsorvente e tempo de análise variaram entre os estudos. Os dados da Literatura, no entanto, foram utilizados para estimar as condições iniciais do estudo sobre adsorção de cafeína por argila Verde-lodo calcinada.

A remoção de cafeína por processos adsorptivos ainda é um tema pouco estudado por pesquisadores. Os estudos reportados na Literatura sobre adsorção de cafeína com foco em remoção de contaminantes emergentes são relativamente recentes, sendo que os trabalhos mais

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

antigos encontrados são datados de 2012 (CABRERA-LAFAURIE; ROMÁN; HERNÁNDEZ-MALDONADO, 2012; SOTELO et al., 2012a, 2012b).

Cabrera-Lafaurie, Román e Hernandez-Maldonado (2012) estudaram a remoção de diferentes compostos farmacologicamente ativos em sistemas de batelada, entre eles a cafeína, por argilas inorgânicas-orgânicas pilarizadas com metais de transição parcialmente calcinadas. Os experimentos consistiram em utilizar 100 mg de adsorvente em 15 mL de solução de cafeína a 14 mg.L^{-1} . Foi relatado neste estudo que materiais que continham íons Co^{2+} favoreceram a adsorção da cafeína a baixas concentrações, devido à interação dos anéis aromáticos desta com os íons metálicos, e que a adsorção foi favorecida em pHs baixos e no pH natural.

Sotelo et al. (2012a) estudaram a adsorção de cafeína e diclofenaco por carvão ativado em sistema de leito fixo a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Para a cafeína, foram analisadas as influências do comprimento do leito (6 e 10 cm), da vazão (2 e 3 mL.min^{-1}) e da concentração na alimentação do leito (10 e 15 mg.L^{-1}) no comportamento da curva de ruptura do sistema. O modelo de Bohart-Adams foi ajustado aos dados experimentais e utilizado para calcular o ponto de ruptura e determinar os melhores parâmetros de operação da coluna. A capacidade de adsorção de cafeína pelo carvão determinada foi de $155,6 \text{ mg.g}^{-1}$.

Sotelo et al. (2012b) utilizaram três materiais diferentes à base de carbono para remover contaminantes emergentes, entre eles a cafeína, de água ultrapura e do efluente de uma ETA em sistema de adsorção em batelada. Foram analisados pHs entre 3 e 9 e temperaturas de 25 a $65 \text{ }^\circ\text{C}$. Verificou-se que a remoção de cafeína em água ultrapura é mais eficiente que na água proveniente da ETA devido ao fato de não haver competitividade desta com outros compostos. O pH ótimo de adsorção da cafeína pelo carvão foi 3,0 e a temperatura foi $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram os mais bem ajustados aos dados obtidos.

Em 2013, Sotelo et al. avaliaram uma argila natural do grupo das sepiolitas para remover cafeína de soluções aquosas em sistemas de leito-fixo. A escolha da sepiolita foi justificada por esta ser um material adsorvente de baixo custo e eficiente. O estudo foi realizado em colunas de 0,6 cm de diâmetro e 30 cm de comprimento. As amostras foram recolhidas a cada 12 horas e a concentração de cafeína foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Os ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais foram considerados satisfatórios, e as cinéticas foram bem descritas pelo modelo de pseudossegunda ordem.

Al-Khateeb, Almotiry e Salam (2014) estudaram a adsorção de ácido acetilsalicílico, cafeína e acetaminofeno (paracetamol) em água por nanoplateletes de grafeno. As amostras de água foram retiradas do Mar Vermelho, de águas residuais da unidade de

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

tratamento da cidade de Gidá (ou Jeddah), Arábia Saudita e da água encanada da Universidade Rei Abdulaziz (*King Abdulaziz University*), também em Gidá. Foram aplicados os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem, sendo que o segundo modelo apresentou melhor ajuste aos dados. Foi analisada a influência dos parâmetros tempo, massa de adsorvente, pH das soluções, força iônica e temperatura da solução. A capacidade de adsorção de cafeína reportada foi de $19,72 \text{ mg.g}^{-1}$ a 296 K, sendo que o pH 8 foi o que mais favoreceu o processo.

Couto Junior (2014) investigou a remoção de cafeína e paracetamol por carvões ativados funcionalizados de origem vegetal, relatando que um carvão preparado de babaçu apresentou uma capacidade de adsorção de cafeína de 187 mg.g^{-1} . Foram utilizadas soluções com concentrações de 50 mg.L^{-1} nos ensaios. As curvas cinéticas obtidas foram melhor representadas pelo modelo de pseudossegunda ordem, indicando que a difusão das moléculas através da camada limite é a etapa limitante. Os dados de equilíbrio foram mais bem descritos pelo modelo de Langmuir. Segundo o autor, embora o aumento do pH tenha provocado uma diminuição na eficiência de remoção de todos os carvões analisados, esta diminuição não foi considerada significativa.

Sotelo et al. (2014) analisaram a adsorção competitiva de cafeína e diclofenaco de sódio por carvão ativado em sistemas de batelada e em leito fixo e compararam com os resultados de adsorção monocomponente. Os autores trabalharam com concentrações de 50 mg.L^{-1} de cada composto. A adsorção da cafeína foi de $190,9 \text{ mg.g}^{-1}$, 32,1% menor que no caso de adsorção monocomponente. O equilíbrio de adsorção dos compostos foi melhor descrito pelo modelo de Freundlich. Observou-se que a etapa que controlou a transferência de massa no sistema foi a difusão mássica na superfície interior dos microporos.

Cabrera-Lafaurie, Román e Hernandez-Maldonado (2015) utilizaram as mesmas argilas pilarizadas de seu estudo anterior (CABRERA-LAFAURIE; ROMÁN; HERNÁNDEZ-MALDONADO, 2012), também citado nesta seção, para avaliar a adsorção de cafeína mono e multicomponente (em presença de ácido salicílico, ácido clofíbrico e carbamazepina) em leito fixo. A adsorção multicomponente dos compostos desfavoreceu a capacidade de adsorção em todos os casos analisados. Foi novamente relatado que a adsorção de cafeína foi maior por materiais modificados com cobalto, o que foi justificado pelo fato de a estrutura molecular da cafeína possuir um centro moderadamente carregado no átomo de nitrogênio adjacente a dois grupos carbonila, favorecendo a formação de complexos.

Fernandes (2016) estudou a adsorção de cafeína e antrazina em água deionizada e subterrânea clorada com o propósito de avaliar a eficiência de protótipos de filtros domiciliares de carvão ativado. As concentrações trabalhadas variaram entre 1000 e 5000 ng.L^{-1} . O modelo

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

de Freundlich foi ajustado aos dados obtidos no estudo. Foi relatada a capacidade de remoção de 65,8% da cafeína, ao final de 1000 litros filtrados, com vazão de 100 L.h⁻¹ em teste contínuo. O valor calculado da capacidade adsorptiva máxima da cafeína por carvão foi de 180,7 ng.mg⁻¹ (0,1807 mg.g⁻¹).

Portinho, Zanella e Féris (2017) avaliaram diferentes adsorventes à base de engaço de uva para remover cafeína em sistema de banho finito. O resíduo foi usado sem modificações, modificado com ácido fosfórico e como carvão ativado. Os testes de adsorção foram feitos para diferentes pHs, sendo que para pHs ácidos a adsorção foi favorecida. A maior capacidade máxima de adsorção de Langmuir foi obtida para o carvão ativado (1,8910 mmol.g⁻¹).

Shiono et al. (2017) estudaram a adsorção de cafeína por montmorilonita com foco no processo de descafeinação de chá verde. Os ensaios de capacidade de adsorção foram feitos com concentrações de cafeína de 3,6 mmol.L⁻¹ e, para volumes de 40 mL de solução, foram adicionadas quantidades de argila que variaram entre 160 e 2000 mg. Os autores analisaram os efeitos do tempo de adsorção, pH e temperatura em ensaios com adição de 8,0 g a 400 mL de extrato de chá diluído com concentrações de cafeína variando entre 0,7 a 6,2 mmol.L⁻¹. Foi relatado que, apesar de o processo de adsorção apresentar um tempo de equilíbrio de 240 minutos nas condições analisadas, 99% da remoção observada nos experimentos ocorreu nos primeiros 5 minutos. Embora a adsorção tenha sido levemente favorecida em pHs abaixo de 5, a quantidade de cafeína variou muito pouco entre pHs 4 e 10. A quantidade de cafeína adsorvida variou na faixa de temperatura analisada (5 a 30 °C), mas foi levemente desfavorecida pelo aumento desta. Os dados obtidos no estudo cinético foram mais bem descritos pelo modelo de pseudossegunda ordem e os dados de equilíbrio foram bem representados pelos modelos de Langmuir e Freundlich. Apesar de estudar a adsorção para propósitos envolvendo a indústria de alimentos, este trabalho foi selecionado para esta seção por utilizar como adsorvente a montmorilonita, argilomineral descrito como o principal constituinte da argila Verde-lodo (SILVA; FERREIRA, 2008a).

2.13 Considerações sobre a revisão da Literatura

Neste capítulo foi justificada a importância de estudar a remoção de cafeína, uma vez que esta é classificada como um composto farmacologicamente ativo contaminante emergente e, além de apresentar ecotoxicidade, está presente em sistemas reais contendo outros contaminantes e, no futuro, pode interferir no estudo sobre a remoção desses compostos.

Dentre as diferentes tecnologias citadas como opções de tratamento para efluentes contendo cafeína, a adsorção foi considerada a mais viável e, dentre os possíveis adsorventes,

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

a argila Verde-lodo calcinada foi selecionada por apresentar afinidade comprovada com o composto, além de seu baixo custo, abundância, resistência e estabilidade para operação em sistemas de leito fixo e eficácia de remoção.

Foram discutidos também aspectos gerais do processo de adsorção, entre eles os modelos matemáticos fenomenológicos e de transferência de massa utilizados neste trabalho e as técnicas de caracterização do material adsorvente.

O caráter recente dos trabalhos apresentados na Seção 2.12 (Estado da arte) indica que a adsorção de cafeína tratando a substância como um contaminante é um tema de estudo relativamente novo. Dessa forma, este trabalho, além de ratificar a viabilidade do uso de um adsorvente alternativo ao carvão ativado para remoção de compostos farmacologicamente ativos de água, oferecerá suporte a pesquisas futuras sobre o tema.

CAPÍTULO 3. MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados neste trabalho e a metodologia utilizada nas diferentes etapas deste estudo.

3.1 Ensaios de adsorção: materiais e equipamentos

3.1.1 Adsorbato: Cafeína

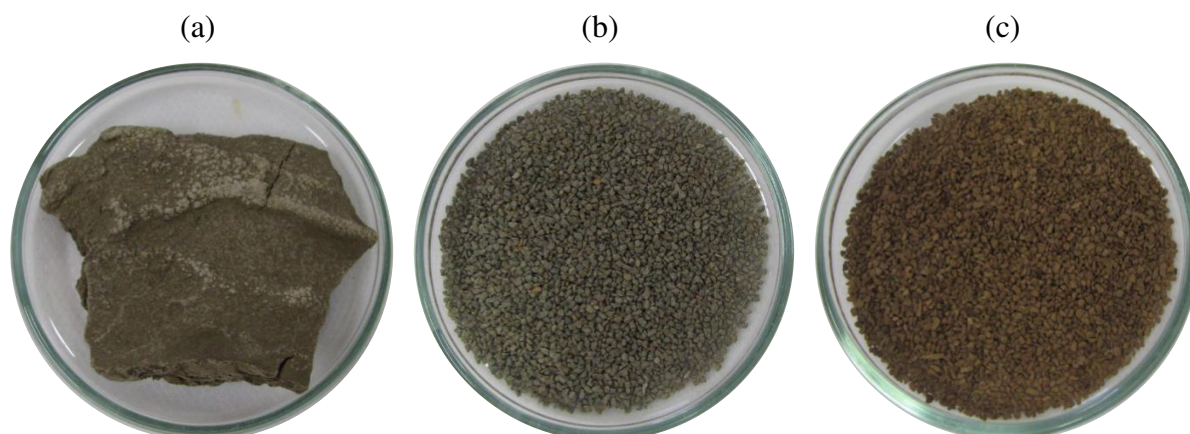
A cafeína, contaminante selecionado para este estudo, é da marca *Ranko International*, proveniente da China, e foi fornecida pela *MagisPharma*. O material, anidro, apresentou pureza superior a 99,9%. Todas as soluções de cafeína utilizadas neste trabalho foram preparadas com água deionizada a partir de diluições de solução padrão (solução mãe) do composto. A solução padrão teve sua curva analítica determinada com coeficiente de determinação de 0,999. Ao longo deste estudo, a concentração de cafeína em solução foi determinada por espectroscopia no ultravioleta visível (UV-vis) no comprimento de onda de 273 nm, valor determinado pelo equipamento por meio do espectro de varredura. Segundo De Maria e Moreira (2007), a espectrofotometria no UV-vis é um método rápido, simples e preciso para quantificar cafeína.

Testes preliminares foram feitos para comparar o tempo para que fossem determinadas as concentrações de cafeína em solução utilizando os equipamentos espectrofotômetro de UV-vis e cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC). Uma vez que o primeiro possibilitou determinações mais rápidas, este foi selecionado para a realização dos estudos de adsorção e permitiu que a realização de todos experimentos fosse concluída no prazo de um ano. Para que fosse possível a utilização do espectrofotômetro de UV-vis, as soluções sintéticas de cafeína estudadas foram preparadas a concentrações superiores às detectadas no meio hídrico.

3.1.2 Adsorvente: argila Verde-lodo calcinada

A argila Verde-lodo, proveniente de Boa Vista (PB), foi fornecida *Dolomil Industrial Ltda* em sua forma bruta (*in natura*). O material foi moído e peneirado, para que fossem obtidas partículas de tamanho médio de 0,855 mm. Em seguida, as partículas foram calcinadas em forno mufla, a 500 °C, por 24h. A Figura 9 mostra os diferentes estágios da preparação do material adsorvente.

Figura 9. Argila Verde-lodo *in natura* (a), em partículas (b) e em sua forma calcinada (c)



(Acervo pessoal)

Observa-se que a argila adquiriu cor escura após a calcinação, o que pode ser justificado pelo fato de o material possuir ferro em sua composição (ALMEIDA NETO, 2011).

3.1.3 Lista de equipamentos utilizados nos ensaios de adsorção

- Balança analítica *AS220/C/2*, *Radwag*;
- Espectrofotômetro UV-vis *UVmini-1240*, *Shimadzu*;
- Peneiras *Tyler #16* e *#24*, *Granuteste*;
- Forno mufla *Q318M-251*, *Quimis*;
- pHmetro *HI 2221*, *Hanna*;
- Agitador magnético *TE-0851*, *Tecnal*;
- *Shaker SI-600R*, *Jeio Tech*;
- Centrífuga *Centurion Scientific*;
- Pipeta volumétrica *Nichipet*, *Nichiryo*;
- Coletor de frações automático *FC 203B Fraction Collector*, *Gilson*;
- Bomba peristáltica, *Masterflex*.

3.2 Ensaios de adsorção: metodologia experimental

3.2.1 Análise dos parâmetros operacionais por meio de planejamento experimental

- **Seleção dos fatores analisados e do tipo de planejamento experimental**

A etapa de planejamento experimental teve como objetivo analisar a maneira como o processo de adsorção poderia ser influenciado por quatro fatores: quantidade de argila utilizada; pH; velocidade de agitação; e concentração inicial de cafeína em solução. Para que

MATERIAL E MÉTODOS

apenas fatores representados por variáveis intensivas fossem avaliados no estudo das condições experimentais, a quantidade de argila foi interpretada como massa de argila por 100 mL de solução. Os efeitos dos fatores tempo e temperatura seriam analisados posteriormente nos ensaios cinéticos e de equilíbrio, respectivamente. Um estudo prévio permitiu verificar que o pH das soluções de cafeína em contato com a argila era muito instável, havendo necessidade constante de ajuste.

Por essa razão, o uso do equipamento *shaker* não foi considerado viável para ensaios com controle de pH devido à dificuldade de operação deste e do pHmetro simultaneamente, embora este tenha sido o método que proporcionou melhor controle de agitação e temperatura das soluções. Optou-se, portanto, pela utilização de chapas de agitação magnética, de modo que este foi o sistema que permitiu o melhor controle de pH.

O sistema de agitação magnética, no entanto, não proporcionou uma agitação constante ao longo dos ensaios, uma vez que, para cada quantidade de argila, foi necessária a seleção de uma velocidade específica para que houvesse agitação suficiente das soluções. Considerando-se a limitação na escolha do equipamento de agitação, não foi possível a análise simultânea dos fatores pH e velocidade de agitação.

Portanto, os fatores pH da solução e velocidade de agitação do sistema não foram avaliados em um mesmo planejamento, mas sim combinou-se cada um deles com os outros dois fatores: massa de argila utilizada por volume de solução e concentração inicial de cafeína em solução. Definido que seriam realizados dois planejamentos experimentais envolvendo três fatores cada, o delineamento composto central rotacional (DCCR) foi selecionado para o estudo.

• Seleção dos níveis dos fatores

Para o estudo das condições de adsorção, Shiono et al. (2017) utilizaram uma massa de 8 g de argila montmorilonita para 400 mL de solução de cafeína; e Freitas (2016) utilizou massas de 0,5 g de argila Verde-lodo calcinada para 50 mL de solução em seus ensaios de equilíbrio em banho finito. Com base nesses valores, determinou-se para os níveis -1 e $+1$ do fator massa de argila por 100 mL de solução, definido como X_1 , os valores 0,5 e 1,5 g/100 mL, respectivamente.

Os níveis -1 e $+1$ do fator pH, definido como X_2 , foram fixados em 5 e 9, respectivamente, de modo que o ponto central representasse um valor de pH igual a 7 (neutro) e que os níveis rotacionados ($x_i = \alpha$) não proporcionassem valores muito extremos de pH.

MATERIAL E MÉTODOS

A concentração inicial de cafeína em solução, fator definido como X_3 , foi estabelecida com base nos limites de detecção do equipamento utilizado para análise, o espectrofotômetro de UV-vis, e de modo a se manter na mesma ordem de grandeza dos estudos de Couto Junior (2014), que utilizou uma concentração de 100 ppm ($0,51 \text{ mmol.L}^{-1}$) em seus ensaios cinéticos e detectou a cafeína também em um espectrofotômetro de UV-vis. Os níveis -1 e $+1$ do fator X_3 foram fixados em 0,2 e $0,6 \text{ mmol.L}^{-1}$ (38,84 e 116,51 ppm, respectivamente).

O fator velocidade de agitação, definido como X_4 , teve seus níveis -1 definido como 150 rpm e $+1$ como 250 rpm. Esses valores foram selecionados com base na limitação do equipamento *shaker*, que podia operar entre 10 e 300 rpm. Velocidades muito baixas foram descartadas por não promoverem contato suficiente entre a argila e a solução de cafeína.

- **Definição da variável de resposta analisada**

A variável de resposta selecionada para análise de dados foi a quantidade de cafeína removida por massa de argila após 24 horas, denominada Y_{24} e expressa em $\mu\text{mol.g}^{-1}$, e que deveria ter seu valor maximizado. Essa variável foi selecionada por precisar apenas da determinação das concentrações de cafeína nos pontos iniciais e finais dos ensaios. Isso permitiu o trabalho com volumes menores de solução e economia das matérias-primas cafeína e argila. Outros trabalhos envolvendo otimização de condições experimentais em ensaios de adsorção também utilizaram esse tipo de variável para análise, como François et al. (2016), Câmara, Ferreira e Motta (2014) e Kalavathy M. et al. (2009).

A determinação de Y_{24} seguiu a Equação 46. Já o cálculo da porcentagem de remoção obtida após 24 horas (rem_{24}) pode ser calculada com o auxílio da Equação 47:

$$Y_{24} = \frac{(C_0 - C_{24}) \cdot V \cdot 1000}{m} \quad (46)$$

$$rem_{24} = 100 \left(1 - \frac{(C_0 - C_{24})}{C_0} \right) \quad (47)$$

Em que:

C_0 - Concentração inicial de cafeína em solução (mmol.L^{-1});

C_{24} - Concentração de cafeína em solução após 24 horas (mmol.L^{-1});

V - Volume de solução de cafeína (L);

m - Massa de argila adicionada ao sistema (g).

As unidades de Y_{24} foram expressas em $\mu\text{mol.g}^{-1}$ e não em mmol.g^{-1} para minimizar erros de truncamento na obtenção dos modelos matemáticos pelo software utilizado.

MATERIAL E MÉTODOS

• Realização dos ensaios com controle de pH

Para cada ensaio do planejamento, foram adicionados a um béquer de 600 mL, 400 mL de solução de cafeína na concentração inicial desejada (X_3) e a massa de argila proporcional ao volume de solução (X_1). Essa mistura foi mantida sob agitação magnética constante e temperatura ambiente por 24 horas. O pH das soluções (X_2) foi ajustado com adição de HNO_3 e NH_4OH nas concentrações 0,05, 0,1, ou ainda 0,5 mmol.L^{-1} , sendo a última apenas para ajuste inicial dos pHs diferentes de 7. O ácido e a base em questão foram também utilizados por Almeida Neto (2011) para ajustes de pH em experimentos com Verde-lodo calcinada, sem que houvesse interferência na adsorção. A variável X_2 foi controlada até que não se observasse variação em um período de 3 horas. A oscilação de pH permitida em torno de cada valor desejado foi de $\pm 0,3$.

Decorridas as 24 horas, uma alíquota do ensaio foi obtida, centrifugada por 10 minutos a 4000 rpm e depois filtrada com membranas hidrofílicas de fluoreto de polivinilideno (PVDF) e poro de 0,45 μm de diâmetro. A leitura da absorbância da solução final, feita para um comprimento de onda de 273 nm, foi usada para determinar a concentração final de cafeína referente a cada ensaio.

Para cada conjunto de pontos X_1 e X_2 foi feito, em paralelo, um ensaio com 400 mL de água deionizada, sem adição de cafeína (ensaio em branco). A absorbância medida para esses ensaios foi usada para ajustar os valores medidos nos ensaios principais de modo a eliminar interferências de leitura por conta da eventual presença de argila não centrifugada nas alíquotas.

Foram realizados seis ensaios em torno do ponto central para determinação do erro puro. Com os valores medidos de absorbância, foi determinado, para cada conjunto de pontos, o valor de Y_{24} , de acordo com a Equação 46.

• Realização dos ensaios com controle de velocidade de agitação

Para cada ensaio desta etapa do planejamento, foram adicionados a *erlenmeyers* de 125 mL, 100 mL de solução de cafeína na concentração inicial desejada (X_3) e a massa de argila proporcional ao volume de solução (X_1). No equipamento *shaker*, a velocidade de agitação foi ajustada de acordo com cada ensaio desejado (X_4), de modo que experimentos com o mesmo valor agitação foram realizados simultaneamente. A temperatura para todos os ensaios foi ajustada para 25 °C. Durante 24 horas as soluções foram agitadas e, no final, as alíquotas obtidas foram centrifugadas por 10 minutos a 4000 rpm, filtradas com membranas hidrofílicas de PVDF e poro de 0,45 μm de diâmetro. As leituras das absorbâncias das soluções finais foram feitas

MATERIAL E MÉTODOS

em espectrofotômetro de UV-vis para um comprimento de onda de 273 nm e os valores de Y_{24} determinados de acordo com a Equação 46.

Assim como no planejamento com controle de pH, foram feitos seis ensaios nos pontos centrais e, para cada conjunto de pontos x_1 e x_4 desta etapa, foi feito um ensaio em branco com 100 mL de água deionizada, sem adição de cafeína, para ajustar os valores medidos nos ensaios principais.

- **Análise estatística dos resultados**

Os dados obtidos foram analisados no *Minitab*[®] 17 *Statistical Software*, com intervalo de confiança de 95% e considerando erros residuais. Foram consideradas as interações de até dois fatores para cálculo dos efeitos. Os modelos matemáticos apresentados, assim como a análise de variância (ANOVA), levaram em conta apenas os termos estatisticamente significativos ($p < 0,05$). Com exceção dos gráficos de superfície de contorno e de resposta (Figuras 13, 14, 17 e 18), que foram gerados pelo *Minitab*, os gráficos dos resultados apresentados foram obtidos com auxílio do software *OriginPro 8*, da *Origin Lab*.

3.2.2 Estudo cinético de remoção em banho finito

- **Determinação das condições experimentais**

Na etapa de estudo cinético em banho finito, trabalhou-se com variáveis de massa de argila por 100 mL de solução e concentração inicial de cafeína dentro dos intervalos de valores analisados na etapa de Planejamento experimental. Essa opção ocorreu porque dentro desse intervalo foi verificado que não havia necessidade de controle do pH, o que possibilitou que os estudos cinéticos fossem realizados no equipamento *shaker*, garantindo agitação e temperatura uniformes durante os ensaios.

Dentre as condições estudadas na etapa de Planejamento experimental, foi determinado que a massa de argila de 0,16 g/100 mL de solução proporciona maiores valores de quantidade de cafeína removida por massa de argila, sendo, portanto, selecionada para os estudos cinéticos.

A concentração inicial de cafeína de 0,736 mmol.L⁻¹ foi a que proporcionou um maior valor de quantidade de cafeína removida por massa de argila, o que fez com que essa concentração fosse selecionada para os estudos cinéticos. Como esse foi o maior valor de concentração analisado no Planejamento experimental, foram selecionadas duas concentrações menores para os demais ensaios: 0,184 mmol.L⁻¹ e 0,460 mmol.L⁻¹.

MATERIAL E MÉTODOS

Como os estudos foram realizados no equipamento *shaker*, foi selecionada uma velocidade de agitação de 200 rpm, equivalente ao valor do ponto central analisado no planejamento experimental. O pH não foi controlado, sendo que o pH natural dos ensaios foi medido e variou entre 5,5 e 7,5, dependendo do tempo e concentração inicial de cafeína. A temperatura de 25 °C foi empregada por ser um valor para estudos cinéticos comumente encontrados na Literatura, o que possibilitaria comparação dos resultados obtidos com outros estudos.

• Realização dos ensaios de cinética de adsorção

A solução padrão de cafeína foi diluída nas concentrações de 0,184 mmol.L⁻¹, 0,460 mmol.L⁻¹ e 0,736 mmol.L⁻¹ e as concentrações iniciais foram medidas no espectrofotômetro de UV-vis para que pequenos desvios nesses valores fossem levados em consideração nas etapas de cálculos. Para cada ensaio, foi utilizado um volume de 50 mL. A massa de argila de 0,16 g/100 mL de solução também foi pesada em balança analítica para que os pequenos desvios desse valor também fossem considerados nos cálculos dos resultados.

Para cada solução de 50 mL na concentração desejada, após verificada a estabilidade da temperatura a 25 °C, foi adicionada a argila e a mistura foi mantida agitada a 200 rpm por um valor de tempo predeterminado, que variou entre 1 minuto e 48 horas. Após esse tempo, cada solução foi filtrada com membranas hidrofílicas de politetrafluoretileno (PTFE) e poro de 0,45 µm de diâmetro, para remoção completa das partículas de argila. A concentração de cafeína nas misturas nos diferentes tempos predeterminados $C(t)$, em mmol.L⁻¹, foi determinada por espectrofotometria de UV-vis a um comprimento de onda de 273 nm.

A quantidade de cafeína adsorvida por massa de argila $q(t)$, em mmol.g⁻¹, para um tempo (t), foi calculada de acordo com a Equação 1.

Também foi calculada a porcentagem de remoção rem_e (%) em função do tempo (t), para cada concentração, conforme a Equação 48:

$$rem_e = \frac{100(C_0 - C(t))}{C_0} \quad (48)$$

Em que:

C_0 - Concentração inicial de soluto em solução em um tempo t (mmol.L⁻¹);

$C(t)$ - Concentração de soluto em solução (mmol.L⁻¹).

MATERIAL E MÉTODOS

• Ajuste dos modelos cinéticos

Os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, transferência de massa em filme externo, Boyd e difusão intrapartícula, apresentados na Seção 2.6 deste trabalho, foram ajustados aos dados experimentais obtidos. Os ajustes matemáticos foram feitos com o auxílio do software *OriginPro 8*, da *Origin Lab*, e do *Microsoft Excel* (2013) para os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, difusão intrapartícula e Boyd. O ajuste do modelo de transferência de massa em filme externo foi feito com auxílio do software *Maple 17*. O software *OriginPro 8* foi utilizado para plotar os gráficos dos resultados obtidos.

Os valores de R^2 foram obtidos para avaliar a qualidade do ajuste de cada modelo. Os valores de *AICc* foram calculados apenas para os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e resistência à transferência de massa em filme externo. Como o modelo de Boyd compara valores de Bt experimentais e ajustados e não valores de $q(t)$ experimentais e ajustados, e o de difusão intrapartícula não se ajusta ao mesmo número de pontos que os primeiros três modelos, não é possível comparar o valor de *AICc* deles com os demais.

3.2.3 Estudo das isotermas de equilíbrio

• Determinação das condições experimentais

No estudo de equilíbrio trabalhou-se com a variável massa de argila por 100 mL de solução em seu valor ótimo na etapa de Planejamento experimental. Uma vez que a faixa de valores de velocidades de agitação estudada não se mostrou um fator significativo, a velocidade de agitação selecionada foi de 200 rpm, equivalente ao valor de velocidade no ponto central do Planejamento experimental. O pH dos ensaios, que também não se mostrou um fator significativo, não foi controlado.

Para cada temperatura avaliada, as concentrações de cafeína testadas nos ensaios foram selecionadas de modo que o menor valor fosse equivalente à menor concentração possível para detecção no espectrofotômetro de UV-vis e o maior à suficiente para a que a curva de cada isoterma atingisse seu valor de saturação.

Como o tempo necessário para o equilíbrio de adsorção, determinado na etapa de estudo cinético em banho finito, foi de 40 horas, o tempo de duração dos ensaios de estudo de equilíbrio foi de 48 horas, garantindo com segurança que equilíbrio fosse alcançado.

As quatro temperaturas foram selecionadas de acordo com as limitações do *shaker* utilizado nos ensaios. As temperaturas de 15 e 60 °C equivalem à menor e à maior temperatura

MATERIAL E MÉTODOS

que o equipamento foi capaz de manter constante por 48 horas, a de 25 °C equivale à temperatura ambiente e a de 40 °C foi selecionada por ser uma temperatura intermediária.

- **Realização dos ensaios de equilíbrio de adsorção**

Foram preparadas soluções de 100 mL cafeína com água deionizada a diferentes concentrações, que variaram entre 0,06 e 3,00 mmol.L⁻¹ para as temperaturas de 15, 25 e 40 °C e entre 0,06 mmol.L⁻¹ e 6,00 mmol.L⁻¹ para a temperatura de 60 °C. Foram retiradas alíquotas de 5 mL das soluções para determinação da concentração inicial exata de cada uma, por meio de leitura em espectrofotômetro de UV-vis no comprimento de onda de 273 nm. Dessa forma, para os ensaios, foram utilizados apenas 95 mL dos 100 mL inicialmente preparados.

Para cada estudo, as soluções foram colocadas em *erlenmeyers* de 125 mL e agitadas em *shaker* até que atingissem a temperatura desejada. A cada frasco, então, foi adicionada uma massa de 0,1520 g (0,16 g/100 mL) argila Verde-lodo calcinada. As misturas foram agitadas a 200 rpm por 48 horas, tempo predeterminado como suficiente para que fosse atingido o equilíbrio de adsorção.

Após esse tempo, alíquotas das soluções foram colhidas, filtradas e as concentrações finais foram determinadas por leitura em espectrofotômetro de UV-vis no comprimento de onda de 273 nm. Os valores de quantidade de cafeína removida no equilíbrio foram determinados de acordo com a Equação 15.

- **Ajuste dos modelos de equilíbrio**

Os modelos matemáticos de Langmuir, de Freundlich e de Dubinin-Radushkevich, apresentados na Seção 2.7 deste trabalho, foram ajustados aos resultados experimentais obtidos.

Os ajustes foram feitos com o auxílio do software *OriginPro 8*, da *Origin Lab*, e do *Microsoft Excel* (2013) para os modelos de Langmuir e Freundlich. Já o modelo de Dubinin-Radushkevich foi ajustado com o auxílio do *Minitab® 17 Statistical Software* e do *Microsoft Excel* (2013). Os gráficos dos resultados foram plotados usando-se o software *OriginPro 8*. Os valores de R^2 e $AICc$ foram utilizados para avaliar a qualidade do ajuste de cada modelo.

3.2.4 Estudo de adsorção em sistema de leito fixo

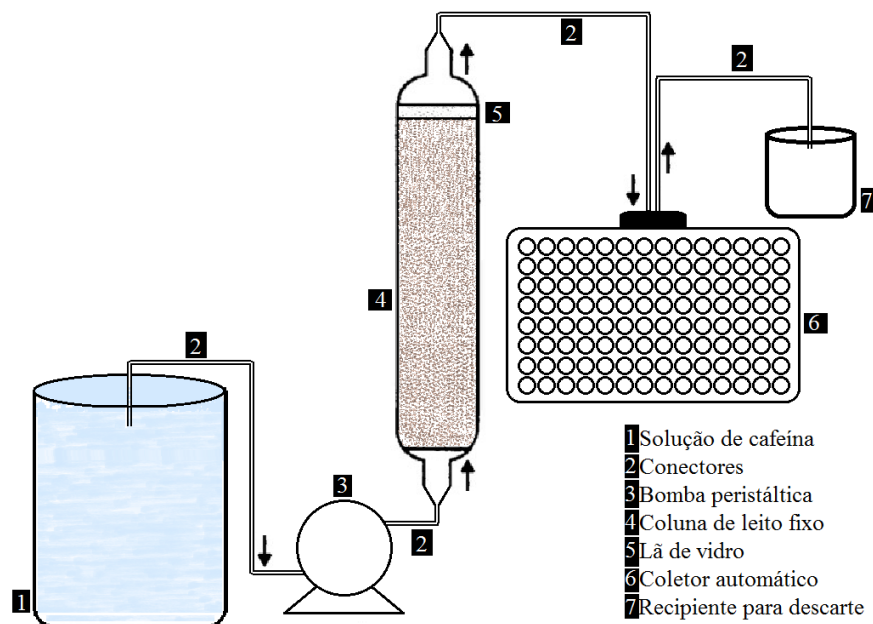
O estudo de adsorção em sistema de leito fixo foi realizado em uma coluna de vidro com 1,4 cm de diâmetro interno e 14 cm de altura. Na coluna foi adicionada massa suficiente de argila Verde-lodo calcinada (aproximadamente 22,5 g) e, sobre a argila, uma pequena porção de lã de vidro. O sistema foi, então, lavado com água deionizada até que não fosse verificada

MATERIAL E MÉTODOS

liberação de partículas de argila no efluente e, posteriormente a esta etapa, uma solução de cafeína passou a percolar a coluna. Tanto a água quanto a solução de cafeína foram introduzidas com o auxílio de uma bomba peristáltica e em fluxo ascendente. Em tempos predeterminados, alíquotas do efluente do leito foram coletadas pelo coletor de frações automático. Nos demais tempos, a solução do efluente foi direcionada para um recipiente para, posteriormente, ser tratada e descartada. A concentração de cafeína de cada amostra foi determinada por espectrofotometria de UV-vis no comprimento de onda de 273 nm. Os experimentos foram realizados em temperatura ambiente (25 ± 2 °C). Os modelos de Thomas, Yoon e Nelson e Yan e colaboradores foram ajustados aos dados experimentais por regressão não linear.

A Figura 10 ilustra o esquema operacional do sistema dinâmico de leito fixo que foi empregado neste trabalho.

Figura 10. Esquema simplificado do sistema de leito fixo



• Avaliação da influência da vazão

A avaliação da influência da vazão, ou estudo fluidodinâmico, foi realizada com o objetivo de selecionar a vazão de operação para os ensaios de variação de concentração de cafeína na alimentação do leito, realizados na etapa seguinte. Foram efetuados três ensaios de adsorção com concentração de alimentação de $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ e vazões de 5, 3 e 1 mL.min^{-1} , respectivamente.

MATERIAL E MÉTODOS

- **Avaliação da concentração de alimentação**

Foram realizados dois ensaios adicionais para a vazão de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, selecionada como a melhor vazão de operação dentre as analisadas no estudo fluidodinâmico. Além do estudo realizado para a concentração de alimentação de cafeína de $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, foram analisadas as concentrações de 0,6 e $0,2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- **Ajuste dos modelos de curvas de ruptura**

Os modelos matemáticos de Thomas, de Yoon e Nelson e de Yan e colaboradores, apresentados na Seção 2.8 deste trabalho, foram ajustados aos dados das curvas de ruptura obtidos experimentalmente. Os ajustes matemáticos foram feitos com o auxílio do software *Maple 17* e do *Microsoft Excel* (2013). Os gráficos dos resultados apresentados foram gerados pelo software *OriginPro 8*, da *Origin Lab*. Os valores de R^2 e $AICc$ foram utilizados para avaliar a qualidade do ajuste de cada modelo.

3.3 Caracterização do material argiloso

Os testes de caracterização do material argiloso, antes e depois da adsorção de cafeína, foram realizados no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) e no Laboratório de Engenharia Ambiental e Laboratório de Engenharia e Processos Ambientais (LEA/LEPA), pertencentes à Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp).

3.3.1 Análises térmicas

As análises térmicas (TG/DTG e DTA) foram realizadas em equipamento *DTG-60*, da marca *Shimadzu*, pertencente ao LEA/LEPA. Em uma porta amostra de alumina o material foi aquecido da temperatura ambiente até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, a $10 \text{ }^\circ\text{C}$ por minuto, com fluxo de N_2 gasoso a $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.3.2 Cristalinidade

A análise de DRX foi feita com incidência de raios X sobre amostras de argila com diâmetro de partícula inferior a $0,074 \text{ mm}$ compactadas sobre um suporte. A análise foi realizada pelo LRAC em aparelho modelo *X'Pert-MPD* da marca *Philips*. A Equação 32 foi utilizada para o cálculo da distância interplanar basal.

3.3.3 Determinação de grupos funcionais

As amostras foram analisadas sob a forma de pastilha de KBr em comprimentos de onda na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} pelo método da refletância difusa. A análise foi realizada pelo LRAC em equipamento da marca *Thermo Scientific*, modelo *Nicolet 6700*.

3.3.4 Análise morfológica de superfície

As partículas de argila, com tamanho médio de 0,855 μm , foram cobertas por uma fina camada de ouro e afixadas por uma fita adesiva de carbono no porta amostra. As micrografias foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca *LEO*, modelo *LEO 440i*, pertencente ao LRAC.

3.3.5 Densidade e porosidade

A análise de porosimetria de mercúrio foi realizada em um equipamento da marca *Micromeritics* e modelo *AutoPore IV*, no LEA/LEPA, com variação de pressão de 0,5 a 52000 psia. A análise de picnometria a gás hélio foi feita em equipamento da marca *Micromeritics*, modelo *AccuPyc II 1340*, também no LEA/LEPA. A porosidade das amostras de argila Verde-lodo calcinada foi determinada por meio da Equação 33.

3.3.6 Fisissorção de nitrogênio

A análise de fisissorção de nitrogênio foi efetuada em um equipamento BET da marca *Quantachrome Instruments* modelo *NOVA 1200e* pertencente ao LEA/LEPA. As amostras foram tratadas termicamente a vácuo a 300 °C por 3 horas, para completa eliminação de água e condensados nos poros do material adsorvente.

As isotermas completas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram obtidas para partículas de tamanho médio de 0,855 μm , na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido e com pressão relativa (P/P_0) variando entre 0,1 e 0,99. Os volumes de micro e mesoporos foram calculados com o auxílio das Equações 34 e 35.

3.3.7 Análise de carga elétrica superficial

Duas amostras de 10 g de argila Verde-lodo calcinada sem cafeína adsorvida foram colocadas em contato com 100 mL de soluções de eletrólito ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$ a 0,10 mol.L^{-1}). O pH foi medido até que fosse verificado o equilíbrio. A cada uma das amostras foi adicionada uma solução titulante ácida (CH_3COOH a 0,20 mol.L^{-1}) ou básica (NH_4OH a 0,20 mol.L^{-1}) e o

MATERIAL E MÉTODOS

pH de cada mistura continuou sendo medido a cada volume adicionado. Os valores de densidade de carga foram determinados com o auxílio da Equação 36.

3.4 Considerações sobre o material e os métodos

Neste capítulo, foram descritos os materiais, equipamentos e metodologias aplicadas para avaliar o processo de adsorção da cafeína pela argila Verde-lodo calcinada e para que fosse possível a caracterização do material adsorvente antes e depois do processo de adsorção, verificando-se possíveis modificações no material adsorvente.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos neste estudo. Primeiramente, os que dizem respeito à adsorção da cafeína e, posteriormente, os resultados acerca da caracterização do material adsorvente antes e depois do processo de adsorção.

4.1 Análise dos parâmetros operacionais por meio de planejamento experimental

4.1.1 Ensaios com controle de pH

A Tabela 6 exibe a matriz de planejamento obtida para os ensaios com controle de pH, assim como os valores de Y_{24} determinados e as porcentagens de remoção.

Tabela 6. Resultados do planejamento experimental com controle de pH

Ensaio	Valores codificados			Valores reais			Resultados		
	x_1	x_2	x_3	X_1 (g/100 mL)	X_2 (mmol.L ⁻¹)	X_3 (μ mol.g ⁻¹)	Y_{24} (μ mol.g ⁻¹)	rem_{24} (mg.g ⁻¹)	rem_{24} (%)
1	-1	-1	-1	0,50	5,0	0,200	34,91	6,78	97,3
2	1	-1	-1	1,50	5,0	0,200	13,54	2,63	99,1
3	-1	1	-1	0,50	9,0	0,200	37,28	7,24	94,9
4	1	1	-1	1,50	9,0	0,200	13,59	2,64	99,0
5	-1	-1	1	0,50	5,0	0,600	99,28	19,28	83,8
6	1	-1	1	1,50	5,0	0,600	37,23	7,23	98,8
7	-1	1	1	0,50	9,0	0,600	87,80	17,05	71,7
8	1	1	1	1,50	9,0	0,600	39,39	7,65	97,9
9	-1,68	0	0	0,16	7,0	0,400	139,50	27,09	52,2
10	1,68	0	0	1,84	7,0	0,400	20,75	4,03	100,0
11	0	-1,68	0	1,00	3,6	0,400	38,83	7,54	99,8
12	0	1,68	0	1,00	10,4	0,400	38,42	7,46	97,8
13	0	0	-1,68	1,00	7,0	0,064	2,11	0,41	33,7
14	0	0	1,68	1,00	7,0	0,736	68,13	13,23	93,5
15	0	0	0	1,00	7,0	0,400	40,06	7,78	99,0
16	0	0	0	1,00	7,0	0,400	39,91	7,75	99,2
17	0	0	0	1,00	7,0	0,400	41,40	8,04	99,3
18	0	0	0	1,00	7,0	0,400	40,17	7,80	98,9
19	0	0	0	1,00	7,0	0,400	39,65	7,70	98,4
20	0	0	0	1,00	7,0	0,400	39,45	7,66	98,3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os fatores x_1 e X_1 são referentes à massa de argila por 100 mL de solução, x_2 e X_2 ao pH, x_3 e X_3 à concentração inicial de cafeína (valores codificados e reais) e Y_{24} à quantidade de cafeína removida por massa de argila após 24 horas, que também foi expressa nas unidades $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

O valor de α para 3 fatores foi calculado de acordo com a Equação 37 e determinado como 1,6818. É importante ressaltar que, embora a matriz apresentada mostre os ensaios em uma ordem padronizada, estes foram feitos em ordem aleatória, de modo a minimizar a distorção estatística (erros sistemáticos) nos resultados, devido aos desvios atípicos nas condições experimentais não analisadas nos planejamentos (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

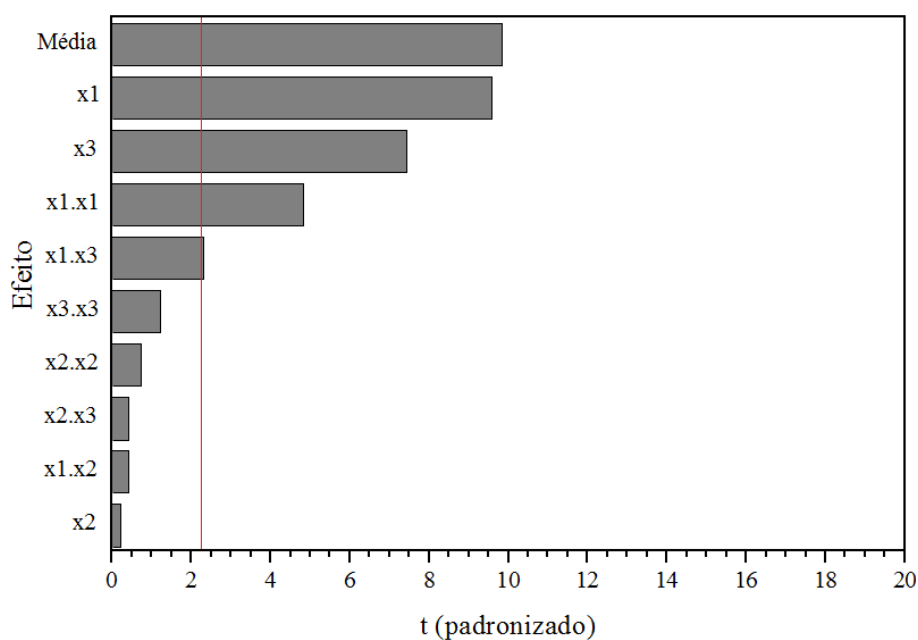
Os valores de X_i e Y_{24} foram inseridos na planilha de dados do *Minitab*® 17 *Statistical Software* para que fossem obtidos os dados referentes aos efeitos de interação entre os fatores. Esses dados encontram-se apresentados na Tabela 7:

Tabela 7. Efeitos dos fatores x_1 , x_2 e x_3 no estudo de controle de pH

Efeito	Coefficiente de regressão	Erro padrão	t de student calculado (10)	p-valor	Significativo?
<i>média</i>	40,32	4,10	9,83	0,000	Sim
x_1	-26,01	2,72	-9,56	0,000	Sim
x_2	-0,56	2,72	-0,20	0,842	Não
x_3	20,17	2,72	7,41	0,000	Sim
$x_1 \cdot x_1$	12,76	2,65	4,82	0,001	Sim
$x_2 \cdot x_2$	-1,92	2,65	-0,72	0,486	Não
$x_3 \cdot x_3$	-3,15	2,65	-1,19	0,261	Não
$x_1 \cdot x_2$	1,42	3,56	0,40	0,699	Não
$x_1 \cdot x_3$	-8,17	3,56	-2,30	0,044	Sim
$x_2 \cdot x_3$	-1,47	3,56	-0,41	0,688	Não

A partir dos valores padronizados t de student calculado e levando em consideração o valor tabelado para 10 graus de liberdade e um intervalo de confiança de 95%, igual a 2,228 (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001) foi construído, a fim de simplificar a identificação dos efeitos significativos, um diagrama de Pareto, apresentado na Figura 11.

Figura 11. Diagrama de Pareto para experimentos com controle de pH



Observa-se pela Tabela 7 que são significativos ($p < 0,05$) os efeitos da média, de x_1 , x_3 , $x_1 \cdot x_1$ e $x_1 \cdot x_3$, em que x_1 representa a massa de argila por 100 mL de solução e x_3 a concentração inicial de cafeína em solução. Esses fatores foram destacados em negrito na própria tabela. Os mesmos fatores podem ser identificados no gráfico de Pareto, pois esses possuem o valor de t de student calculado superior ao valor tabelado na Literatura, representado pela reta em vermelho.

O fator x_2 , referente ao pH, assim como as interações deste, não se mostrou significativo. Esse dado indica que, para valores entre 3,6 e 10,4, referentes à faixa estudada, o pH não influencia significativamente a quantidade de cafeína adsorvida pela argila Verde-lodo calcinada. Lailach, Thompson e Brindley (1968) explicam que o aumento de pH promove uma pequena queda na quantidade adsorvida de compostos de estrutura básica por montmorilonita. A Cafeína, conforme apresentado na Tabela 1, possui um pKa a 19 °C igual a 14,2, o que indica um comportamento de base muito fraca (SPILLER, 1997). Por conta disso, é possível que a adsorção desse composto não seja tão influenciada pela mudança de pH do meio.

Esse resultado é similar aos obtidos por Lailach, Thompson e Brindley (1968) e por Shiono et al. (2017); ambos os estudos envolveram remoção de cafeína por montmorilonita. Enquanto o primeiro trabalho apontou que, para algumas variedades dos argilominerais, a quantidade de cafeína removida praticamente não variou entre pHs 4 e 10, o segundo notou que a adsorção de cafeína era levemente favorecida a pHs abaixo de 5, mas que ainda assim essa variação era muito pequena para pHs entre 4 e 8.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na obtenção do modelo matemático e da análise de variância (ANOVA) correspondente ao ajuste dos dados, os fatores com efeitos não significativos foram desconsiderados. O modelo matemático obtido para cálculo do valor predito de Y_{24} , Y_{24pred} , a partir das variáveis codificadas foi:

$$Y_{24pred} = 36,55 - 26,01x_1 + 20,17x_3 + 13,22x_1^2 - 8,17x_1x_3$$

O *Minitab*® 17 *Statistical Software* também forneceu o modelo para o cálculo a partir das variáveis originais significativas:

$$Y_{24pred} = 68,4 - 125,1X_1 + 182,6X_3 + 52,9X_1^2 - 81,7X_1X_3$$

A Tabela 8 exibe a ANOVA para o modelo apresentado:

Tabela 8. ANOVA para modelo de obtenção de Y_{24pred} no caso de controle de pH

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio
x_1	9239,9	1	112,72
x_3	5553,8	1	67,75
$x_1 \cdot x_1$	2563,6	1	31,27
$x_1 \cdot x_3$	534,6	1	6,52
Regressão	17891,9	4	4472,98
Resíduos	1229,6	15	81,97
Falta de ajuste	1227,2	10	122,72
Erro puro	2,4	5	0,48
Total	19121,5	19	

A razão entre a soma dos quadrados referente à regressão (17891,9) e a total (19121,5) é de 93,57%, valor correspondente à porcentagem de variação explicada pelo modelo. Esse valor indica que a modelagem dos dados foi satisfatória. Como os resíduos do modelo apresentaram distribuição normal, as Equações 39 e 40 foram usadas para calcular os resultados dos testes F .

A razão entre as médias quadráticas da regressão e dos resíduos foi de $F_{regressão/resíduos} = 54,57$ e a razão entre os da falta de ajuste e do erro puro calculada foi de $F_{falta\ de\ ajuste/erro\ puro} = 255,67$. A análise desses valores foi feita por meio da comparação desses com dados tabelados disponíveis na Literatura.

Considerando um intervalo de confiança de 95%, $F_{4,15} = 3,06$ (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001). Os índices $F_{4,15}$ se referem, respectivamente, ao número de

RESULTADOS E DISCUSSÃO

graus de liberdade da regressão e ao dos resíduos, conforme mostrado na Tabela 8. Como $F_{regressão/resíduos}$ é um valor mais de dez vezes maior que $F_{4,15}$, conclui-se que o modelo representa bem os dados obtidos no intervalo investigado pelos fatores considerados.

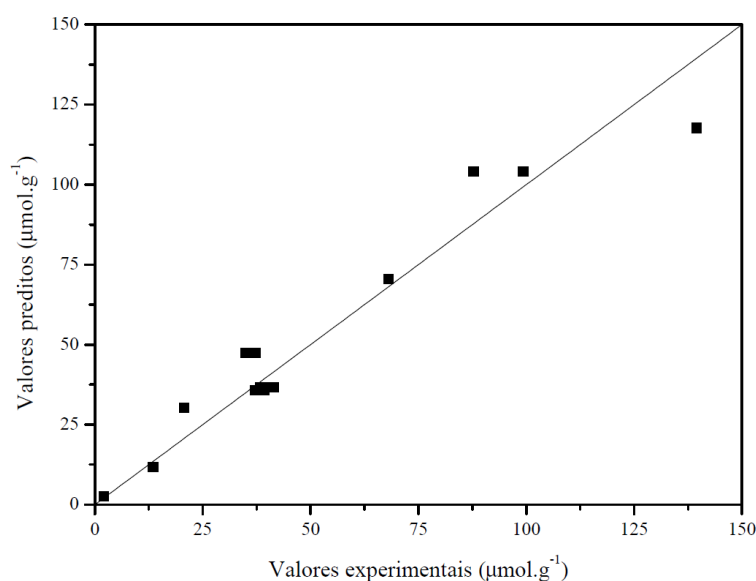
Também para um intervalo de confiança de 95%, $F_{10,5} = 4,74$ (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001). Os índices de $F_{10,5}$ se referem aos números dos graus de liberdade do erro puro e da falta de ajuste, respectivamente, mostrados na Tabela 8. O valor de $F_{falta\ de\ ajuste/erro\ puro}$ calculado mostrou-se muito superior ao valor tabelado de $F_{10,5}$, o que poderia levar a uma conclusão precipitada de que a falta de ajuste do modelo é altamente significativa.

O alto valor encontrado (255,67), no entanto, pode ser explicado pela divisão entre um valor baixo de falta de ajuste por um erro puro que tende a zero, o que resulta em um valor muito alto e não significa, necessariamente, que o ajuste do modelo não é satisfatório. (RODRIGUES; IEMMA, 2014).

Os testes de porcentagem de variação explicada e de $F_{regressão/resíduos}$ proporcionaram resultados satisfatórios, enquanto o teste $F_{falta\ de\ ajuste/erro\ puro}$ mostrou um resultado aparentemente insatisfatório, mas que na verdade não pôde ser interpretado como suficiente para questionar a validação do modelo antes de mais algumas análises.

O gráfico da Figura 12 apresenta a comparação entre os valores preditos e os observados, por meio da reta da função $y = x$, e permite verificar que os mesmos são bastante semelhantes, o que significa o modelo descreve bem os dados, independentemente do resultado do segundo teste F.

Figura 12. Valores preditos versus valores experimentais para o modelo referente ao controle de pH



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Considerando que o modelo obtido foi válido, foram obtidos os gráficos de superfície de contorno e superfície de resposta, apresentados nas Figuras 13 e 14, para Y_{24} em função das variáveis significativas.

Figura 13. Superfície de contorno do modelo matemático para controle de pH

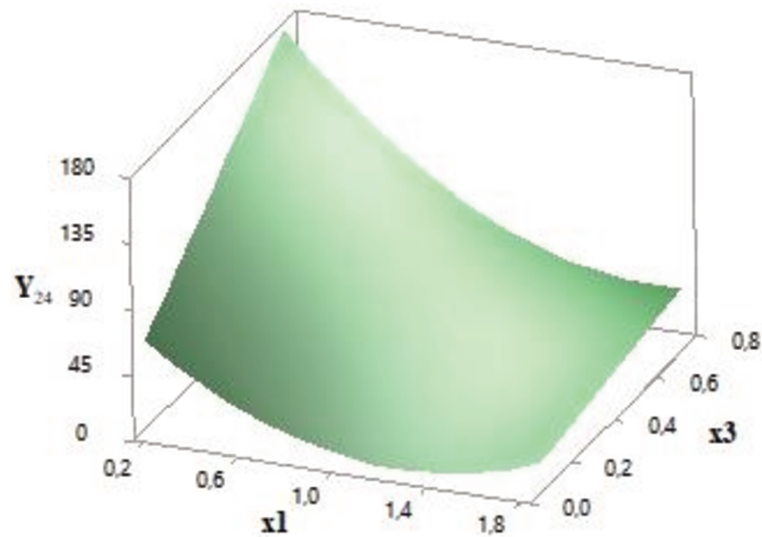
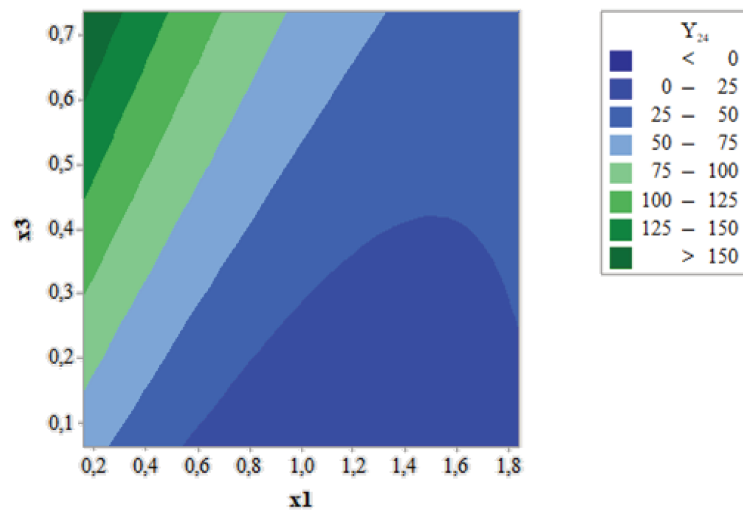


Figura 14. Superfície de resposta do modelo matemático para controle de pH



Tanto pela equação do modelo matemático obtido quanto pelas Figuras 13 e 14, é possível observar que as condições experimentais, dentre as avaliadas, que permitiram maiores quantidades de cafeína adsorvidas foram $X_1 = 0,16$ g/100 mL e $X_3 = 0,736$ mmol.L⁻¹. Esses valores são referentes ao menor valor de X_1 e ao maior valor de X_3 avaliados, respectivamente.

Foram realizados ensaios em triplicata na região ótima prevista pelo estudo e, para um valor de Y_{24pred} de 174,71 $\mu\text{mol.g}^{-1}$, foi obtido um valor de Y_{24} de 159,37 $\mu\text{mol.g}^{-1}$, valor

RESULTADOS E DISCUSSÃO

considerado satisfatório e que prova que as condições ótimas dentro dos intervalos de parâmetros testados foram determinadas.

4.1.2 Ensaios com controle de velocidade de agitação

Os ensaios envolvendo controle de agitação só foram possíveis, pois o pH natural (sem controle) dos ensaios variou entre 5,5 e 7,0; valores dentro da faixa previamente estudada e que não influenciam a adsorção da cafeína por argila Verde-lodo calcinada. A Tabela 9 exibe a matriz de planejamento obtida para os ensaios com controle da velocidade de agitação, assim como os valores de Y_{24} determinados.

Tabela 9. Resultados do planejamento experimental com controle de velocidade de agitação

Ensaio	Valores codificados			Valores reais			Resultados		
	x_1	x_3	x_4	X_1 (g/100 mL)	X_3 (mmol.L ⁻¹)	X_4 (rpm)	Y_{24} (μ mol.g ⁻¹)	rem_{24} (mg.g ⁻¹)	rem_{24} (%)
1	-1	-1	-1	0,50	0,200	150	37,55	7,29	94,1
2	1	-1	-1	1,50	0,200	150	13,28	2,58	99,6
3	-1	1	-1	0,50	0,600	150	93,43	18,14	77,8
4	1	1	-1	1,50	0,600	150	39,47	7,66	98,7
5	-1	-1	1	0,50	0,200	250	38,53	7,48	96,4
6	1	-1	1	1,50	0,200	250	12,77	2,48	95,8
7	-1	1	1	0,50	0,600	250	97,43	18,92	81,3
8	1	1	1	1,50	0,600	250	40,00	7,77	100
9	-1,68	0	0	0,16	0,400	200	117,75	22,87	47,3
10	1,68	0	0	1,84	0,400	200	21,75	4,22	100
11	0	-1,68	0	1,00	0,064	200	5,83	1,13	97,1
12	0	1,68	0	1,00	0,736	200	71,36	13,86	96,5
13	0	0	-1,68	1,00	0,400	116	35,82	6,96	89,5
14	0	0	1,68	1,00	0,400	284	39,83	7,73	99,6
15	0	0	0	1,00	0,400	200	39,46	7,66	98,6
16	0	0	0	1,00	0,400	200	39,25	7,62	98,1
17	0	0	0	1,00	0,400	200	39,23	7,62	98,1
18	0	0	0	1,00	0,400	200	39,2	7,61	98,1
19	0	0	0	1,00	0,400	200	39,22	7,62	98,1
20	0	0	0	1,00	0,400	200	39,15	7,60	97,9

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os experimentos desta etapa também foram realizados em ordem aleatória para minimizar possíveis desvios nos resultados. Os fatores x_1 e X_1 se referem à massa de argila por 100 mL de solução, x_3 e X_3 à concentração inicial de cafeína em solução, x_4 e X_4 à velocidade de agitação (valores codificados e reais), e Y_{24} à quantidade de cafeína removida por massa de argila após 24 horas, também expressa nas unidades mg.g^{-1} para eventuais comparações com outros trabalhos. O valor de α é igual a 1,6818, uma vez que a análise continuou envolvendo três fatores (x_1 , x_3 e x_4).

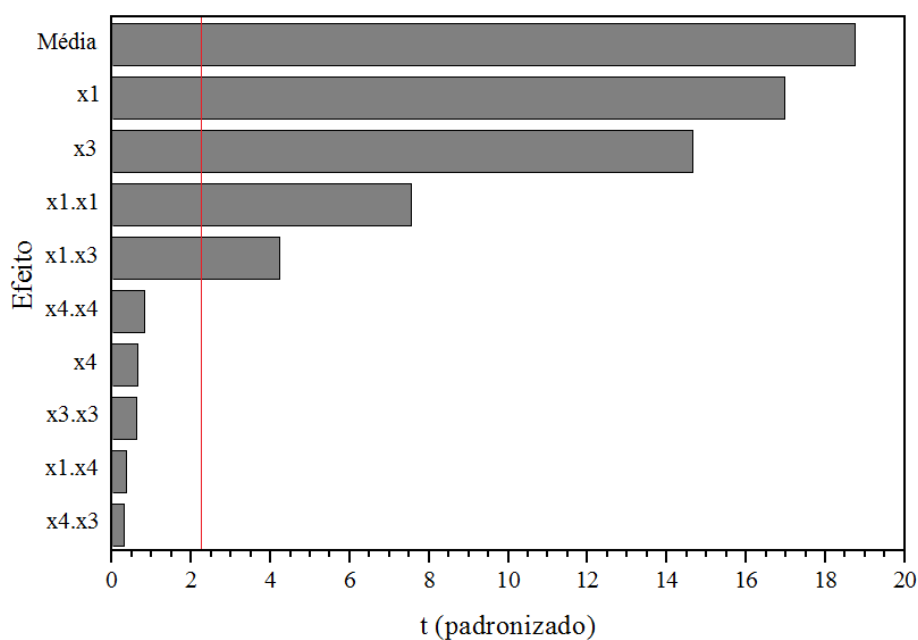
Os valores de X_i e Y_{24} foram novamente inseridos na planilha de dados do *Minitab*[®] 17 *Statistical Software* para obtenção dos dados referentes aos efeitos de interação entre os fatores. Esses dados estão apresentados na Tabela 10:

Tabela 10. Efeitos dos fatores x_1 , x_3 e x_4 no estudo de controle de velocidade de agitação

Efeito	Coefficiente de regressão	Erro padrão	t de student calculado (10)	p-valor	Significativo?
<i>média</i>	39,34	2,10	18,73	0,000	Sim
x_1	-23,64	1,39	-16,96	0,000	Sim
x_3	20,39	1,39	14,63	0,000	Sim
x_4	0,86	1,39	0,62	0,551	Não
$x_1 \cdot x_1$	10,21	1,36	7,52	0,000	Sim
$x_3 \cdot x_3$	-0,81	1,36	-0,60	0,564	Não
$x_4 \cdot x_4$	-1,08	1,36	-0,80	0,444	Não
$x_1 \cdot x_3$	-7,67	1,82	-4,21	0,002	Sim
$x_1 \cdot x_4$	-0,62	1,82	-0,34	0,741	Não
$x_3 \cdot x_4$	0,51	1,82	0,28	0,786	Não

Assim como no primeiro planejamento experimental, foi construído um diagrama de Pareto, apresentado na Figura 15, para os valores de t de student calculado padronizados, também para um intervalo de confiança de 95%.

Figura 15. Diagrama de Pareto para experimentos com controle de velocidade de agitação



A análise da Tabela 10 permite concluir que são significativos ($p < 0,05$) os efeitos da média, de x_1 , x_3 , $x_1 \cdot x_1$ e $x_1 \cdot x_3$, em que x_1 representa a massa de argila por 100 mL de solução e x_3 a concentração inicial de cafeína. Esses fatores foram destacados em negrito na própria tabela. Os mesmos fatores significativos podem ser identificados no gráfico de Pareto como aqueles em que o valor de t de student calculado ultrapassa a linha vermelha, referente ao valor de t de student da Literatura.

O fator x_4 , referente à agitação não se mostrou significativo nas condições estudadas. Isso não significa que a presença de agitação não é importante para que ocorra a adsorção, apenas que na faixa de velocidades avaliada, a quantidade de cafeína adsorvida pela argila Verde-lodo calcinada não varia significativamente com as alterações na velocidade de agitação. Nas condições estudadas, as velocidades de agitação foram suficientes para promover o contato adequado entre o adsorvente e o soluto, minimizando o efeito da resistência à transferência de massa que ocorreria em valores de agitação menores e promovendo uma remoção eficaz. Um resultado semelhante foi obtido por Sá da Rocha et al. (2012), que analisaram a velocidade de agitação que variou entre 300 e 500 rpm na adsorção de corante cinza reativo por mesocarpo de coco verde, e determinaram que esta não foi um fator significativo.

Assim como foi feito no planejamento experimental com controle de pH, os efeitos não significativos foram desconsiderados. O modelo matemático obtido nesta etapa, a partir das variáveis codificadas, foi:

RESULTADOS E DISCUSSÃO

$$Y_{24pred} = 37,93 - 23,64x_1 + 20,39x_3 + 10,38x_1^2 - 7,67x_1x_3$$

Em que Y_{24pred} é o valor predito de Y_{24} , em $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$.

O modelo matemático para cálculo de Y_{24pred} a partir das variáveis originais significativa foi:

$$Y_{24pred} = 55,3 - 99,6X_1 + 178,6X_3 + 41,5X_1^2 - 76,7X_1X_3$$

A Tabela 11 exibe a ANOVA para o modelo apresentado:

Tabela 11. ANOVA para modelo de obtenção de Y_{24pred} no caso de controle de velocidade de agitação

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática
x_1	7633,4	1	375,97
x_3	5675,6	1	279,54
$x_1 \cdot x_1$	1580,1	1	77,83
$x_1 \cdot x_3$	470,6	1	23,18
Regressão	15359,7	4	3839,90
Resíduos	304,6	15	20,30
Falta de ajuste	304,5	10	30,45
Erro puro	0,1	5	0,01
Total	15664,2	19	

A divisão do termo da soma dos quadrados referente à Regressão (15359,7) pelo Total (15664,2), apresentados na Tabela 11, resulta em 98,06% de variação explicada pelo modelo, o que indica, inicialmente, uma boa modelagem dos dados.

Verificou-se que os resíduos apresentavam distribuição normal. Dessa forma, as Equações 39 e 40 permitiram determinar os resultados dos testes F . Para a razão entre as médias quadráticas da regressão e dos resíduos, $F_{regressão/resíduos} = 189,16$ e para a razão entre os da falta de ajuste e do erro puro, foi calculado $F_{falta\ de\ ajuste/erro\ puro} = 3045,00$.

Os valores tabelados de F para o modelo obtido na etapa de planejamento com controle de agitação são os mesmos que os apresentados na etapa do controle de pH, uma vez que o número de graus de liberdade de cada parâmetro da ANOVA permaneceu o mesmo. Assim como no caso anterior, considerando um intervalo de confiança de 95%, $F_{4,15} = 3,06$ e $F_{10,5} = 4,74$ para regressão e resíduos e erro puro e a falta de ajuste, respectivamente. Ambos os valores tabelados são inferiores aos calculados, o que, para o caso de $F_{regressão/resíduos}$ permite concluir que o modelo representa bem os dados obtidos no intervalo avaliado pelos fatores

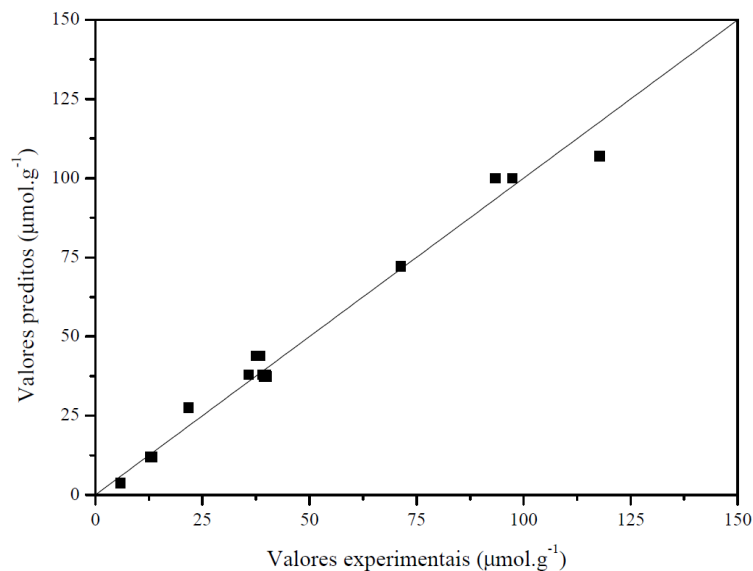
RESULTADOS E DISCUSSÃO

considerados e, para o caso de $F_{falta\ de\ ajuste/erro\ puro}$, assim como no caso do planejamento anterior, também poderia indicar que a falta de ajuste do modelo é significativa.

É possível observar na Tabela 11 que, assim como no caso do planejamento com controle de pH, o valor o erro puro muito baixo, o que também sugere que o teste $F_{falta\ de\ ajuste/erro\ puro}$ não foi suficiente para validar ou descartar o modelo obtido.

O gráfico da Figura 16 permite observar a comparação entre os valores preditos e os experimentais e verificar, por meio da reta da função $y = x$, que o modelo obtido foi, novamente, bem ajustado aos dados experimentais.

Figura 16. Valores preditos versus valores experimentais para o modelo referente ao controle de velocidade de agitação



Após a validação do modelo, foram obtidas as Figuras 17 e 18 que mostram, respectivamente, os gráficos da superfície de resposta e de contorno relativos aos valores de Y_{24} calculados em função do modelo matemático obtido para as variáveis codificadas significativas massa de argila por 100 mL de solução (x_1) e concentração inicial de cafeína em solução (x_3).

Figura 17. Superfície de contorno do modelo matemático para controle de velocidade de agitação

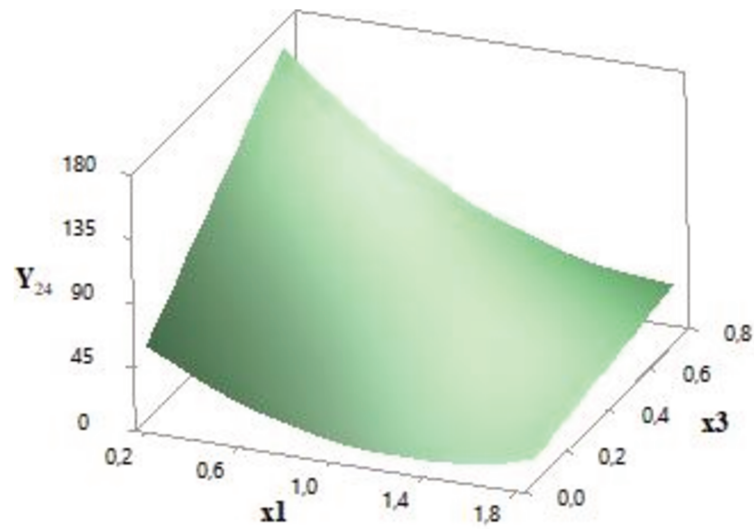
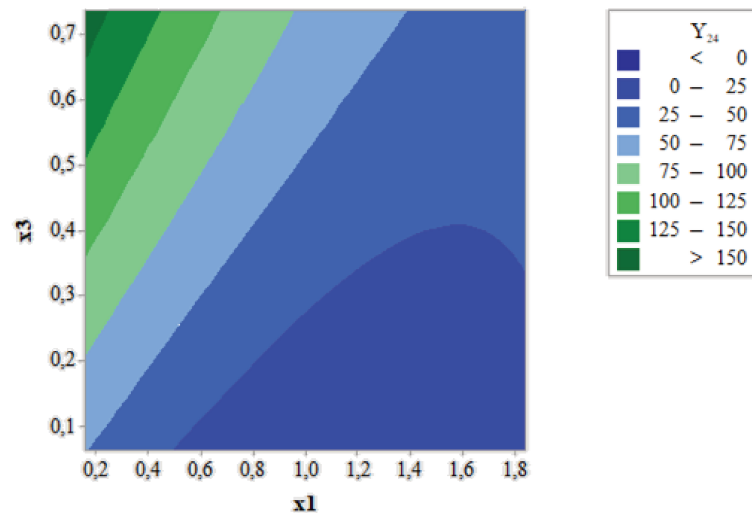


Figura 18. Superfície de resposta do modelo matemático para controle de velocidade de agitação



Novamente, as condições de adsorção que proporcionaram maiores valores de Y_{24} foram $X_1 = 0,16 \text{ g}/100 \text{ mL}$ e $X_3 = 0,736 \text{ mmol.L}^{-1}$. Também para o modelo obtido no planejamento experimental com controle de agitação, foram realizados ensaios em triplicata na região ótima prevista e, para um valor de Y_{24pred} de $162,84 \text{ } \mu\text{mol.g}^{-1}$, foi obtido um valor experimental de $Y_{24} = 153,04 \text{ } \mu\text{mol.g}^{-1}$, novamente provando que as condições ótimas dentro dos intervalos de parâmetros testados foram determinadas.

4.1.3 Determinação das condições operacionais das etapas posteriores

Em ambos os planejamentos experimentais foram obtidas altas porcentagens de remoção de cafeína, o que indica que a argila Verde-Iodo calcinada é um adsorvente eficaz para

RESULTADOS E DISCUSSÃO

remover o composto em soluções bem diluídas (baixas concentrações), assim como as que ocorrem no ambiente hídrico.

Independentemente do sistema de agitação utilizado, magnético ou *shaker*, as melhores condições de adsorção foram o valor mínimo de x_1 e máximo de x_3 que, no intervalo de valores analisados, correspondem a -1,68 e 1,68, respectivamente, para os fatores codificados, e 0,16 g/100 mL e 0,736 mmol.L⁻¹ (142,92 ppm), respectivamente, para fatores os originais.

Quantidades maiores de material adsorvido para menores concentrações de adsorvente também foram obtidas por Kalavathy M. et al. (2009). Uma maior quantidade de adsorvente pode causar um estado de agregação do material, diminuindo a quantidade de sítios disponíveis e criando uma resistência à transferência de massa. Essa diminuição da disponibilidade de sítios de adsorção não variou nem com mudanças no pH e nem com o aumento da velocidade de agitação. A maior adsorção com o aumento da concentração, por sua vez, pode ser explicada devido à maior quantidade de cafeína disponível para ser adsorvida.

Nota-se, pelas Figuras 13, 14, 17 e 18 que existe uma tendência de que maiores valores de Y_{24} podem ser obtidos para menores valores de X_1 e maiores valores de X_3 . Essas condições, no entanto, não foram testadas porque valores maiores para X_3 seriam ainda mais distantes das concentrações reais de cafeína detectadas no meio ambiente e, para os ensaios com controle de velocidade de agitação, somente no intervalo testado foi provada a não influência do fator pH na adsorção.

Houve grande semelhança entre os modelos matemáticos obtidos para os dois planejamentos, assim como para os gráficos das superfícies de contorno e de resposta. Esse fato confirma que os dois fatores que diferenciam os planejamentos experimentais; controle do pH e da velocidade de agitação, realmente não são significativos nas condições estudadas. Caso contrário, os comportamentos das equações e dos gráficos seriam mais diferentes entre si.

Os valores predito e experimental de Y_{24} para o sistema com controle de pH (174,71 e 159,37 $\mu\text{mol.g}^{-1}$, respectivamente) foram ligeiramente superiores ao predito e experimental para o sistema com controle de velocidade de agitação (162,84 e 153,04 $\mu\text{mol.g}^{-1}$, respectivamente). Mesmo assim, os valores foram considerados equivalentes, o que indica que qualquer um dos dois sistemas de agitação estudados pode proporcionar bons resultados de adsorção de cafeína. No entanto, os experimentos realizados em *shaker* garantiram melhor controle da velocidade de agitação e também da temperatura do sistema, em relação ao sistema de agitação magnética. Esse fato faz com que o *shaker* garanta melhor reprodutibilidade das condições experimentais e, conseqüentemente, resultados mais confiáveis em estudos futuros.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dessa forma, para estudos seguintes, foi determinado que os ensaios de adsorção ocorreriam no equipamento *shaker*, sem controle de pH e com agitação que poderia variar entre 116 e 284 rpm, sendo 200 rpm o valor selecionado, por corresponder ao ponto médio avaliado.

4.2 Estudo cinético de remoção em banho finito

4.2.1 Resultados dos ensaios de remoção em banho finito

A Tabela 12 mostra os valores iniciais de concentração das soluções, a quantidade de cafeína removida para cada concentração trabalhada e a porcentagem de remoção no equilíbrio.

Tabela 12. Resultados dos ensaios de remoção

Concentração inicial nominal (mmol.L ⁻¹)	q_e (mmol.g ⁻¹)	q_e (mg.g ⁻¹)	rem_e (%)
0,184	0,0811	15,75	73%
0,460	0,1416	27,50	50%
0,736	0,1622	31,49	36%

Os dados obtidos de quantidade de cafeína removida por massa de argila, em função do tempo, para cada ensaio, estão representados na Figura 19. A Figura 20, por sua vez, indica a porcentagem de remoção em função do tempo para cada concentração trabalhada.

Figura 19. Quantidade de cafeína removida nos estudos cinéticos

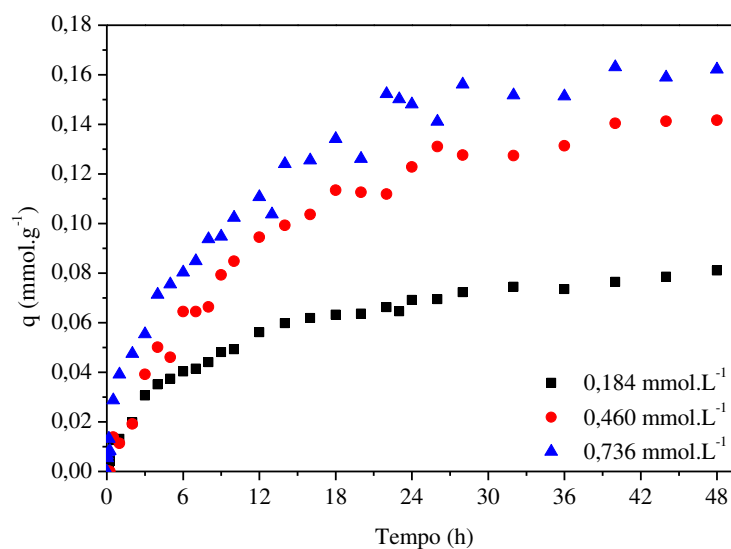
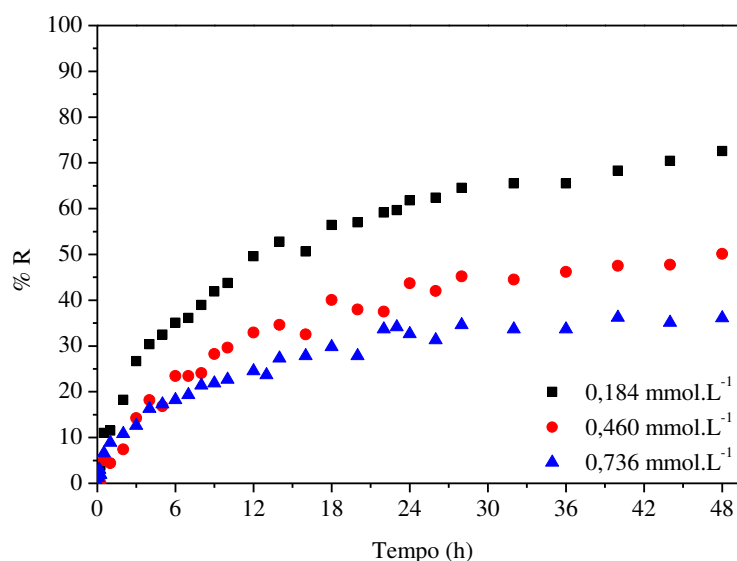


Figura 20. Porcentagem de cafeína removida nos estudos cinéticos



Observa-se, pela Tabela 12, que a adsorção máxima na etapa de remoção em banho finito foi de $0,1622 \text{ mmol.g}^{-1}$, para uma concentração inicial de cafeína de $0,736 \text{ mmol.L}^{-1}$. Para maiores valores de concentração, maior foi a quantidade de cafeína adsorvida, o que está de acordo com o observado na etapa de Planejamento experimental. A maior porcentagem de remoção, por sua vez, foi observada para menores concentrações. As Figuras 19 e 20 mostram um tempo de aproximadamente 40 horas foi necessário para atingir o equilíbrio de adsorção para as três concentrações trabalhadas, sendo que, para os três casos, a partir de um tempo de 24 horas, houve aproximadamente 90% da adsorção total.

Não foram encontrados estudos que permitissem estabelecer se o tempo de equilíbrio encontrado é grande ou pequeno, uma vez que os trabalhos encontrados na Literatura sobre adsorção de cafeína indicam tempos de equilíbrio que variam muito de acordo com as condições experimentais. Al-Khateeb, Almotiry e Salam (2014) determinaram um tempo de equilíbrio de 10 minutos para adsorção de cafeína a $0,103 \text{ mmol.L}^{-1}$ (20 mg.L^{-1}) em nanopartículas de grafeno e obtiveram uma capacidade de remoção experimental de $0,1016 \text{ mmol/g}$ ($19,72 \text{ mg.L}^{-1}$). Já Sotelo et al. (2013) trabalharam com cafeína a uma concentração inicial $0,015 \text{ mmol.L}^{-1}$ ($2,9 \text{ mg.L}^{-1}$) e utilizaram argila da variedade sepiolita como adsorvente, obtendo um tempo de equilíbrio de 16 dias (384 horas) e uma capacidade de remoção de $0,0978 \text{ mmol.g}^{-1}$ (19 mg.g^{-1}).

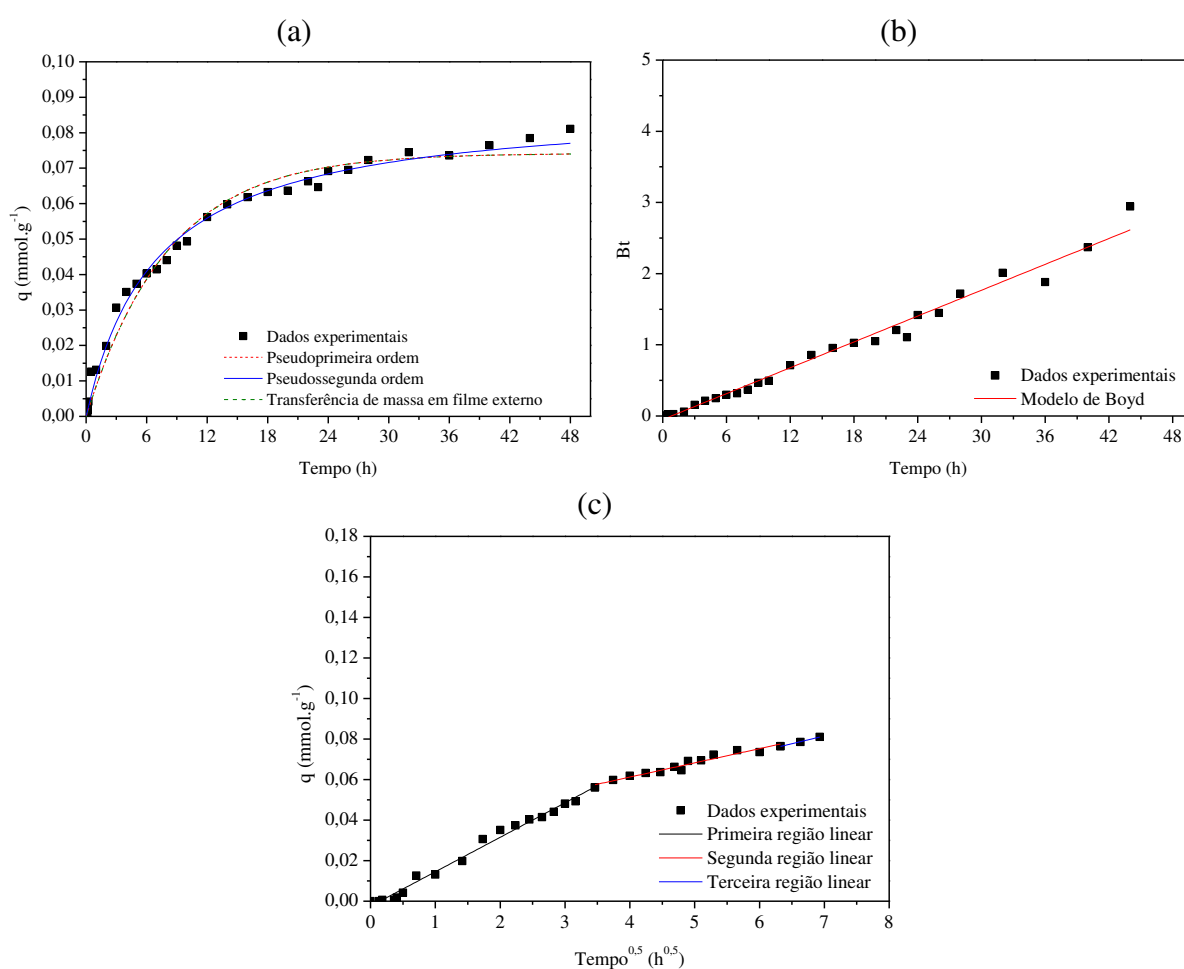
RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.2.2 Ajuste dos modelos matemáticos às curvas cinéticas

Os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, resistência à transferência de massa em filme externo, Boyd e difusão intrapartícula, descritos pelas equações da Seção 2.6, foram ajustados às curvas experimentais obtidas para as concentrações de 0,184, 0,460 e 0,736 mmol.L⁻¹.

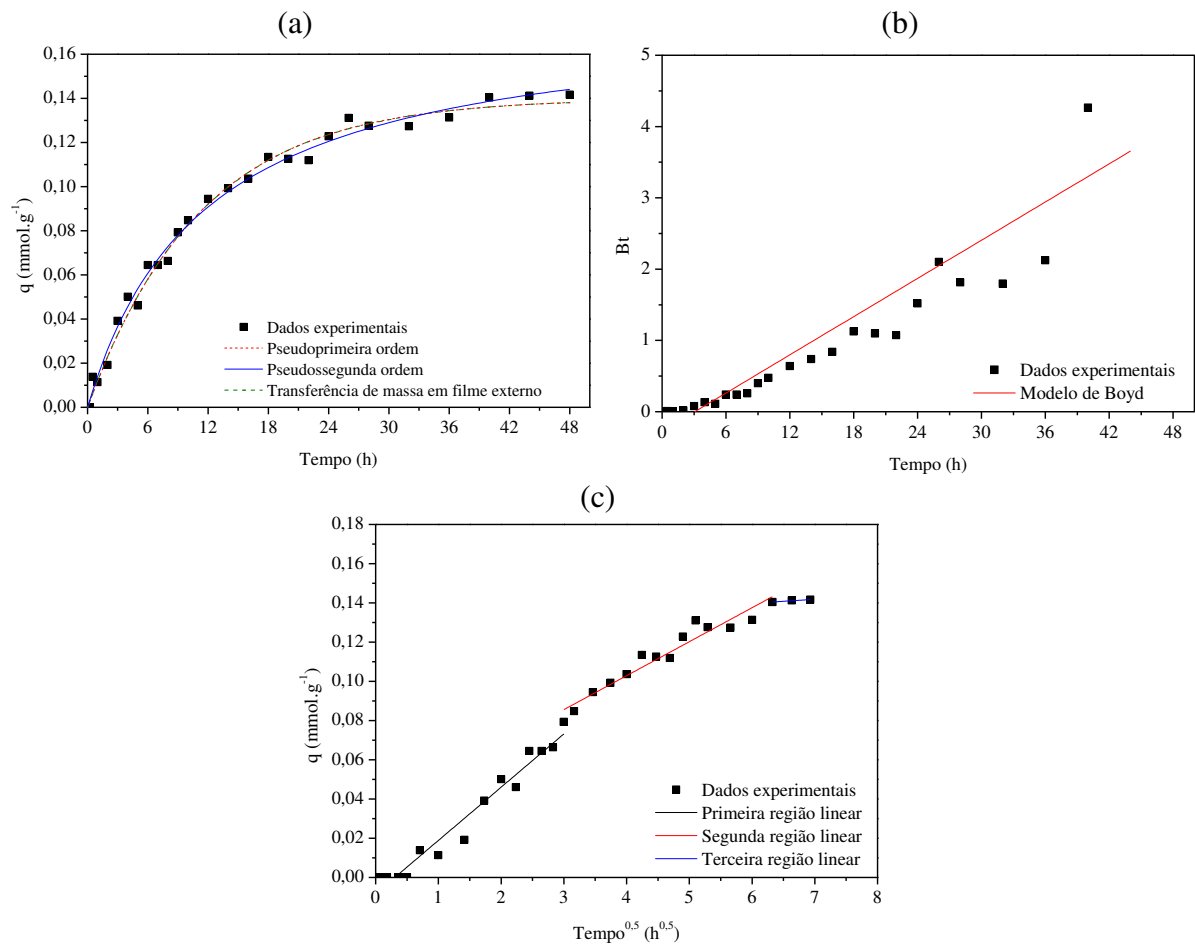
As Figuras 21 a 23 mostram os ajustes dos modelos matemáticos aos dados experimentais obtidos para as três concentrações avaliadas.

Figura 21. Ajuste dos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e resistência à transferência de massa em filme externo (a), Boyd (b) e difusão intrapartícula (c) à curva cinética na concentração inicial de 0,184 mmol.L⁻¹



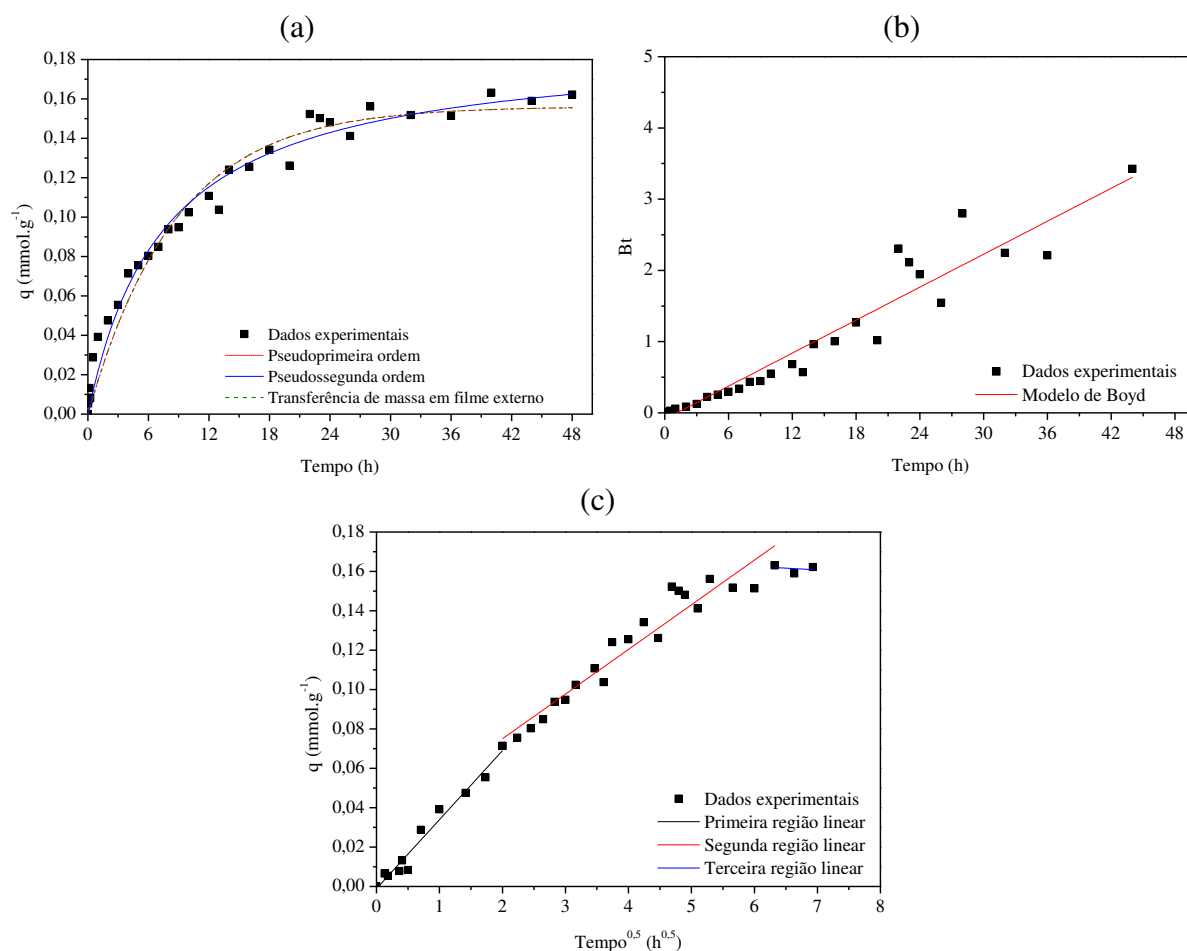
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 22. Ajuste dos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudosseguada ordem e resistência à transferência de massa em filme externo (a), Boyd (b) e difusão intrapartícula (c) à curva cinética na concentração inicial de $0,460 \text{ mmol.L}^{-1}$



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 23. Ajuste dos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e resistência à transferência de massa em filme externo (a), Boyd (b) e difusão intrapartícula (c) à curva cinética na concentração inicial de $0,736 \text{ mmol.L}^{-1}$



As Figuras 21 (a), 22 (a) e 23 (a) indicam que, para as três concentrações investigadas, os modelos de pseudoprimeira ordem e de pseudossegunda ordem, foram bem ajustados aos dados. O bom ajuste do modelo de pseudoprimeira ordem, segundo Lagergren (1898), indica que o processo de adsorção é relativamente rápido no início e que, próximo ao final, se aproxima assintoticamente do equilíbrio. Esse mesmo comportamento, segundo Simonin (2016), pode ser ainda mais bem descrito pela cinética de pseudossegunda ordem, indicando que a etapa final pode ser mais lenta por conta da difusão em poros menores. As mesmas figuras ainda mostram a curva gerada pelo ajuste do modelo de resistência à transferência de massa em filme externo aos dados experimentais para as três concentrações avaliadas. Os gráficos permitem observar que o modelo possui um comportamento semelhante aos dados experimentais. Uma análise mais rigorosa da qualidade dos ajustes pode ser feita pela comparação dos valores de R^2 obtidos para cada caso, que são apresentados na Tabela 13.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observa-se que as curvas dos ajustes de pseudoprimeira ordem e de resistência à transferência de massa em filme externo são coincidentes. Uma possível explicação é que a solução analítica do conjunto de equações do modelo de resistência à transferência de massa em filme externo (Equações 6 e 8) é matematicamente equivalente à da equação do modelo de pseudoprimeira ordem (Equação 2) para a variável $q(t)$.

Já as Figuras 21 (b), 22 (b) e 23 (b) apresentam as curvas de Bt versus t , tanto os calculados em função dos valores experimentais de $q(t)$, quanto os ajustados pelo modelo. Para os três casos, é possível observar que a reta do ajuste se aproxima da origem, mas possui um coeficiente linear negativo e diferente de zero, o que sugere a existência de uma etapa de transferência de massa em filme externo.

As Figuras 21 (c), 22 (c) e 23 (c) mostram que a representação gráfica dos valores de $q(t)$ versus t permitiu a visualização de três regiões de caráter linear distintas. A segunda região linear de cada gráfico é a que corresponde à etapa de difusão intrapartícula e foram a esses dados que a equação do modelo foi ajustada. A multilinearidade dos gráficos indica também a existência de uma etapa inicial de transferência de massa no filme externo às partículas adsorventes, representada pela primeira região linear, e uma etapa final de equilíbrio, representada pela terceira região linear.

A Tabela 13 apresenta os parâmetros ajustados dos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, resistência à transferência de massa em filme externo, Boyd e difusão intrapartícula, e os valores de R^2 e $AICc$ referentes aos ajustes.

De maneira geral, os valores de R^2 apresentados são superiores a 0,8, o que indica que todos os modelos apresentaram um ajuste razoável aos dados experimentais (SIMONIN, 2016).

Observa-se, pelos maiores valores de R^2 e menores valores de $AICc$, que o modelo de pseudossegunda ordem apresentou o melhor ajuste, dentre os analisados. Por outro lado, o valor de q_e foi mais bem estimado pelo modelo de pseudoprimeira ordem, que também apresentou um ajuste excelente. Os valores de q_e foram maiores para concentrações iniciais mais elevadas. Já os valores de K_1 e K_2 , relacionados à velocidade de adsorção, não mostraram relação evidente com as concentrações iniciais estudadas.

O modelo de transferência de massa em filme externo apresentou os mesmos valores de R^2 que o modelo de pseudoprimeira ordem, mas valores de $AICc$ ligeiramente superiores. Essa diferença se dá ao fato de o modelo em questão possuir três parâmetros ajustáveis, enquanto o de pseudoprimeira ordem possuir apenas dois. O bom ajuste do modelo

RESULTADOS E DISCUSSÃO

indica que a transferência de massa em filme externo é a etapa controladora do processo, o que já havia sido apontado na análise dos gráficos dos ajustes do modelo de Boyd. Observou-se que os valores de K_{tm} foram maiores para concentrações menores.

Tabela 13. Parâmetros dos ajustes dos modelos cinéticos

Modelo	Parâmetro	Concentração inicial de cafeína (mmol.L ⁻¹)		
		0,184	0,460	0,736
Experimental	q_e (mmol.g ⁻¹)	0,0811	0,1416	0,1622
	q_e (mmol.g ⁻¹)	0,0742	0,1400	0,1561
Pseudoprimeira ordem	K_1 (h ⁻¹)	0,123	0,089	0,116
	R^2	0,983	0,994	0,973
	$AICc$	-352,92	-333,57	-302,24
	q_e (mmol.g ⁻¹)	0,0894	0,1792	0,1880
Pseudossegunda ordem	K_2 (g.mmol ⁻¹ .h ⁻¹)	1,549	0,478	0,703
	R^2	0,994	0,995	0,982
	$AICc$	-384,41	-336,88	-316,16
	q_e (mmol.g ⁻¹)	0,0894	0,1792	0,1880
Resistência à transferência de massa em filme externo	K_{tm} (h ⁻¹)	0,008	0,005	0,004
	R^2	0,983	0,994	0,973
	$AICc$	-350,30	-330,92	-299,64
Boyd	D_{ef} (m ² .h ⁻¹)	1,12E-09	1,65E-09	1,43E-09
	R^2	0,984	0,856	0,926
Difusão intrapartícula	K_i (mmol.g ⁻¹ .h ⁻¹)	0,0070	0,0173	0,0227
	I (mmol.g ⁻¹)	0,033	0,034	0,030
	R^2	0,953	0,938	0,931

Além de apontar a existência da etapa de transferência de massa em filme externo, o modelo de Boyd também indicou que os valores de coeficiente de difusão efetivo do adsorbato no adsorvente (D_{ef}) são da ordem de 10⁻⁹ m².h⁻¹.

O modelo de difusão intrapartícula foi ajustado apenas à segunda região linear de cada gráfico. O bom ajuste aos dados indica que, mesmo que a difusão intrapartícula não seja a etapa controladora da adsorção, esta influencia o processo. Os valores da constante da taxa de difusão intrapartícula (K_i) foram maiores para concentrações iniciais também maiores. No entanto, a constante associada à taxa de difusão intrapartícula não variou significativamente no

RESULTADOS E DISCUSSÃO

intervalo de concentrações estudado, o que indica que, nesse intervalo, a espessura da camada limite não variou.

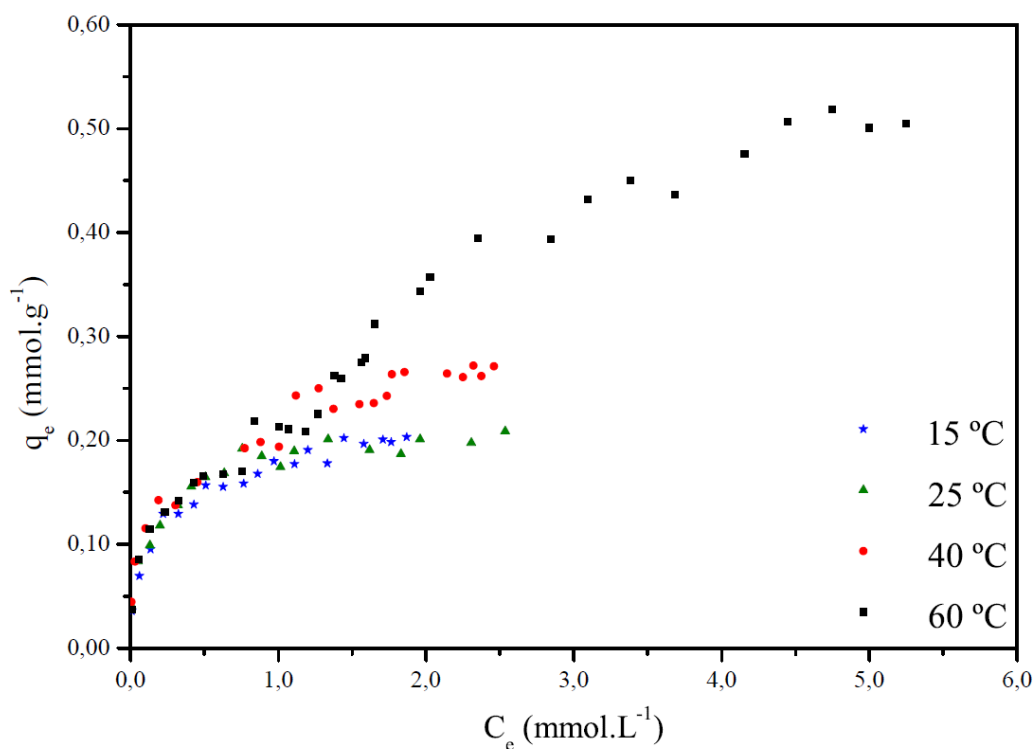
A partir das observações sobre os resultados do estudo cinético, foi realizado o estudo das isotermas de equilíbrio.

4.3 Estudo das isotermas de equilíbrio

4.3.1 Resultados dos ensaios de ensaios de remoção em banho finito

A Figura 24 mostra o gráfico de q_e versus C_e para as temperaturas de 15, 25, 40 e 60 °C.

Figura 24. Isotermas de equilíbrio de adsorção de cafeína em argila Verde-lodo calcinada nas temperaturas de 15, 25, 40 e 60 °C



Observa-se, pela Figura 24, que as isotermas para as temperaturas de 15 e 25 °C são muito semelhantes e que a adsorção é favorecida a temperaturas maiores, o que pode significar que a adsorção é de natureza química (HILLS JR., 1977), ou que é uma combinação de processos químicos e físicos (TRAN; YOU; CHAO, 2016).

Shiono et al. (2017) avaliaram a adsorção de cafeína por montmorilonita em temperaturas que variaram entre 5 e 35 °C. Nessa faixa de temperaturas, a adsorção foi levemente desfavorecida pelo aumento de temperatura mas, assim como neste trabalho, a quantidade de cafeína removida praticamente não variou entre 15 e 25 °C.

4.3.2 Ajuste dos modelos matemáticos às curvas de equilíbrio

As Figuras 25 a 28 mostram as curvas referentes aos ajustes matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich, realizados para cada conjunto de dados obtido.

Figura 25. Ajuste dos modelos de equilíbrio de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich à isoterma de 15 °C

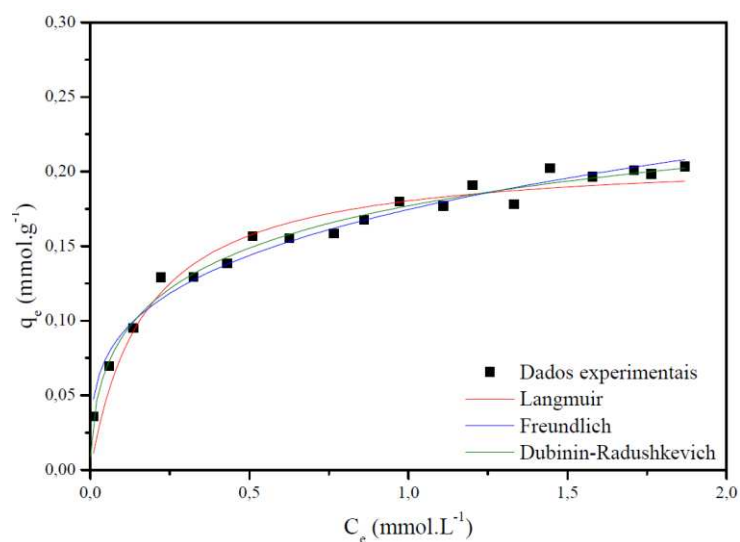
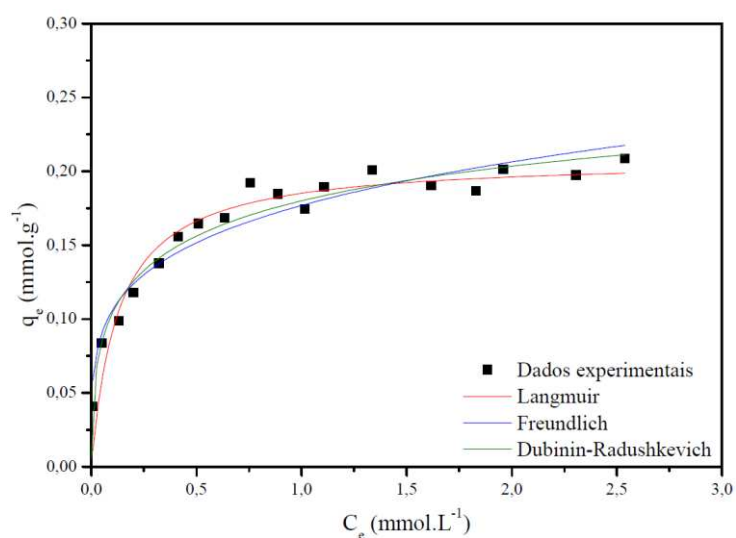


Figura 26. Ajuste dos modelos de equilíbrio de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich à isoterma de 25 °C



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 27. Ajuste dos modelos de equilíbrio de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich à isoterma de 40 °C

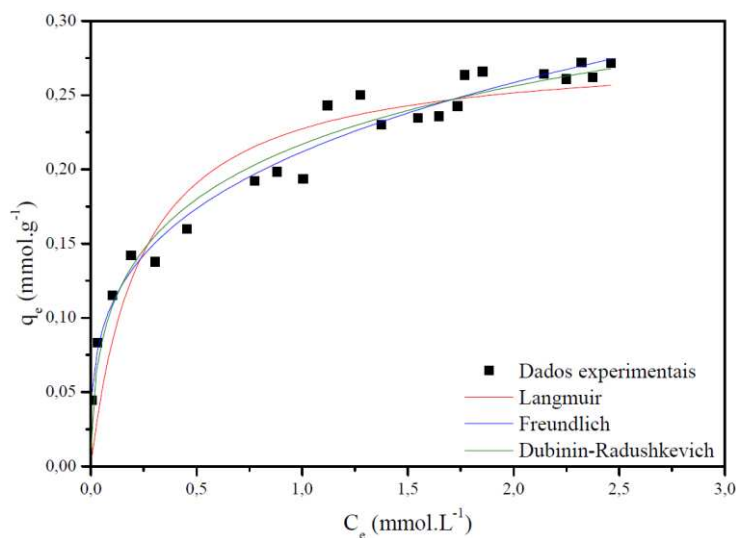
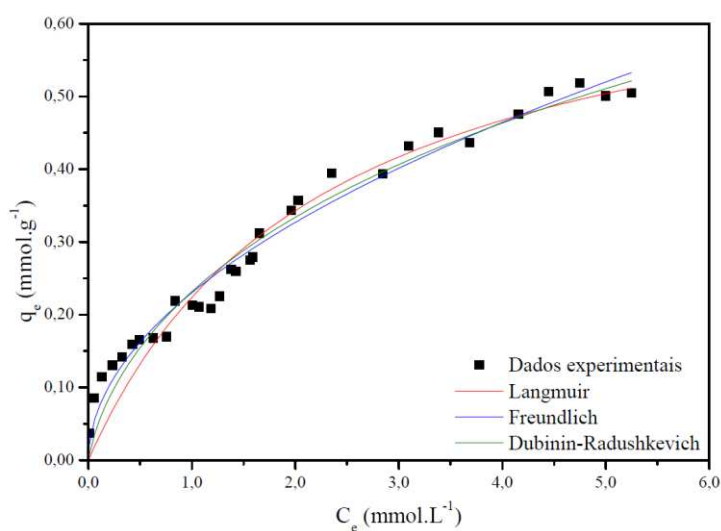


Figura 28. Ajuste dos modelos de equilíbrio de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich à isoterma de 60 °C



A comparação entre a Figura 7 e as Figuras 25 a 28 permite verificar que o equilíbrio de adsorção é do tipo favorável para todas as temperaturas (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 2004). Os três modelos ajustados, de maneira geral, descreveram bem os resultados obtidos. A Tabela 14 sumariza os parâmetros dos ajustes do estudo de equilíbrio:

Tabela 14. Parâmetros dos ajustes dos modelos matemáticos de equilíbrio

Modelo	Parâmetro	Temperatura (°C)			
		15	25	40	60
Experimental	q_{max} (mmol.g ⁻¹)	0,2032	0,2087	0,2719	0,3943
Langmuir	q_{max} (mmol.g ⁻¹)	0,2116	0,2087	0,2813	0,7328
	K_L (L.mmol ⁻¹)	5,767	7,857	4,211	0,440
	R^2	0,946	0,935	0,891	0,951
	$AICc$	-163,077	-150,516	-159,703	-206,843
	K_F (mmol.g ⁻¹).(L.mmol ⁻¹) ^{1/n}	0,175	0,177	0,212	0,230
Freundlich	n	3,566	4,497	3,482	1,975
	R^2	0,975	0,930	0,972	0,976
	$AICc$	-177,542	-149,258	-189,622	-228,839
Dubinin-Radushkevich	X_m (mmol.g ⁻¹)	0,2807	0,2802	0,4444	1,5975
	K_{DR} (mol ² .J ²)	5,06E-09	3,34E-09	3,34E-09	5,21E-09
	E (kJ.mol ⁻¹)	9,94	12,23	12,24	9,80
	R^2	0,984	0,961	0,965	0,967
	$AICc$	-185,872	-159,708	-184,722	-219,788

Observa-se pelas Figuras 25 a 28 e pela Tabela 14 que todos os modelos foram bem ajustados aos dados, mas que para as temperaturas de 15 e 25 °C, o ajuste do modelo de Dubinin-Radushkevich apresentou os maiores valores de R^2 e menores valores de $AICc$, podendo ser considerado o melhor ajuste para essas temperaturas. Já para o caso das temperaturas de 40 e 60 °C, o ajuste do modelo de Freundlich pode ser considerado o melhor.

O ajuste do modelo de Langmuir permitiu observar que o valor de capacidade de adsorção calculado para a temperatura de 15 °C foi um pouco maior que o calculado para a temperatura de 25 °C. Esses valores tenderam de maneira geral, a aumentar juntamente com a temperatura dos ensaios. Logo, o comportamento diferente do ajuste para a temperatura de 15 °C pode ser justificado porque a adsorção pode apresentar uma faixa de temperatura na qual o fenômeno é endotérmico e outra, exotérmico, como mostra a Figura 5.

A baixas temperaturas, é comum que o processo dominante seja o de fisissorção e que a quimissorção não seja significativa. Nesse caso, a quantidade de material adsorvido diminui com o aumento da temperatura. Em algumas faixas de temperaturas, no entanto, o aumento da temperatura pode favorecer a quimissorção, fazendo com que a adsorção seja favorecida pelo aumento da temperatura. (HILLS JR., 1977).

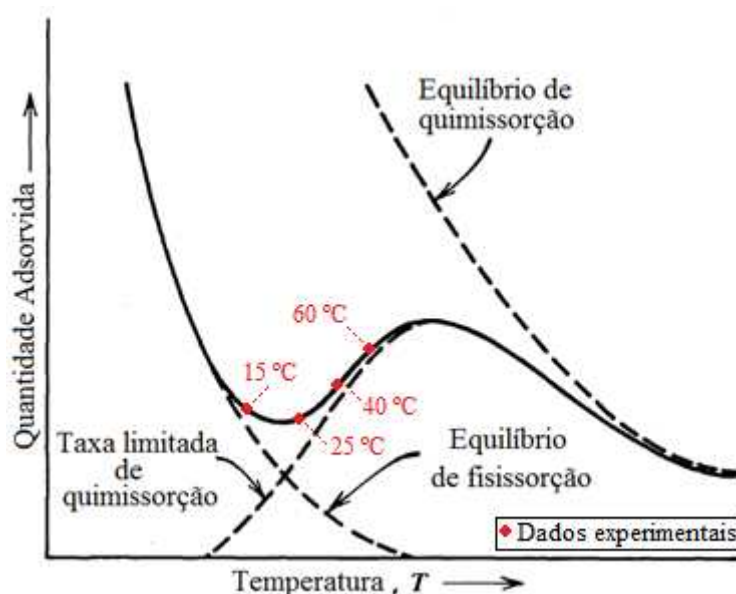
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observa-se para o modelo de Dubinin-Radushkevich que os valores de E oscilaram entre 9,80 e 12,24 kJ.mol⁻¹. Esses valores sugerem que a adsorção seja de natureza química (MOBASHERPOUR; SALAHI; EBRAHIMI, 2014; TAHIR; RAUF, 2006).

A natureza endotérmica da adsorção também sugere que o processo ocorrido envolva quimissorção (HILLS JR., 1977), porém não se deve afirmar categoricamente que este foi o único fenômeno envolvido. Nem sempre a adsorção é exclusivamente física ou química, e pode ter acontecido, por exemplo, a formação de uma monocamada quimissorvida, seguida da formação de multicamadas fisissorvidas (RUTHVEN, 1984). Uma adsorção heterogênea e com formação de multicamadas também pode ser justificada pelo excelente ajuste do modelo de Freundlich aos dados (ROUQUEROL et al., 2013; YU; ZHUANG; WANG, 2001).

A Figura 29 apresenta a sobreposição dos resultados obtidos para q_{max} de Langmuir em função da temperatura ao gráfico de influência da temperatura na quantidade adsorvida apresentado na Figura 5:

Figura 29. Influência da temperatura no processo de adsorção de cafeína pela argila Verde-lodo calcinada



(HILLS JR., 1977) - Adaptada

A Figura 29 evidencia que dados experimentais estão em uma faixa de transição entre a adsorção exclusivamente física e a adsorção exclusivamente química, o que justifica a semelhança entre os valores de q_{max} de Langmuir para as temperaturas de 15 e 25 °C e o aumento desse valor para as temperaturas de 40 e 60 °C. A Tabela 15 apresenta valores de capacidade máxima de adsorção de Langmuir para diferentes adsorventes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 15. Capacidades máximas de Langmuir por temperatura para remoção de cafeína por diferentes adsorventes.

Adsorvente	q_{max} (mmol.g ⁻¹)	Referência
Argila Verde-lodo calcinada	0,2116 (15 °C) 0,2087 (25 °C) 0,2813 (40 °C) 0,7328 (60 °C)	Este trabalho
Xerogel de carbono	0,4073 (30 °C)	(ÁLVAREZ et al., 2015)
Xerogel de carbono tratado com ácido nítrico	0,2621 (30 °C)	(ÁLVAREZ et al., 2015)
Xerogel de carbono tratado termicamente com nitrogênio	0,9547 (30 °C)	(ÁLVAREZ et al., 2015)
Xerogel de carbono tratado com ácido sulfúrico	0,2709 (30 °C)	(ÁLVAREZ et al., 2015)
Carvão ativado comercial <i>Norit1 GAC 1240 plus</i>	1,1485 (23 °C)	(COUTO et al., 2015)
Carvão ativado comercial <i>Norit1 GAC 1240 plus</i> funcionalizado em atmosfera inerte	1,3914 (23 °C)	(COUTO et al., 2015)
Carvão ativado de coco babaçu	0,9625 (23 °C)	(COUTO et al., 2015)
Carvão ativado de coco babaçu funcionalizado em atmosfera inerte	1,0937 (23 °C)	(COUTO et al., 2015)
Carvão ativado de coco dendê	0,8205 (23 °C)	(COUTO et al., 2015)
Carvão ativado de coco dendê funcionalizado em atmosfera inerte	0,7991 (23 °C)	(COUTO et al., 2015)
Carvão ativado comercial <i>Dinâmica Química Contemporânea LTDA.</i>	0,1645 (25 °C)	(FRANÇOIS, 2015)
Engaço de uva	0,3534 (ambiente)	(PORTINHO; ZANELLA; FÉRIS, 2017)
Engaço de uva modificado com ácido fosfórico	0,4964 (ambiente)	(PORTINHO; ZANELLA; FÉRIS, 2017)
Carvão ativado de engaço de uva	1,8910 (ambiente)	(PORTINHO; ZANELLA; FÉRIS, 2017)
Montmorilonita comercial <i>Mizulite</i>	0,346 (25 °C)	(SHIONO et al., 2017)
Carvão ativado comercial <i>FP-3</i>	2,334 (25 °C)	(SHIONO et al., 2017)
Carvão ativado comercial <i>Calgon</i>	1,3955 (30 °C) 1,3543 (40 °C) 1,1947 (65 °C)	(SOTELO et al., 2012b)
Nanotubos de carvão multicamadas <i>Sun Nanotech Co. Ltd.</i> preparados por disposição de vapor químico	0,1457 (30 °C) 0,1329 (40 °C) 0,1282 (65 °C)	(SOTELO et al., 2012b)
Nanofibras de carvão <i>Grupo Antolin Ingeniería S.A.</i>	0,2142 (30 °C) 0,2111 (40 °C) 0,2127 (65 °C)	(SOTELO et al., 2012b)
Sepiolita Minclear SG36	0,2508 (25 °C)	(SOTELO et al., 2013)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

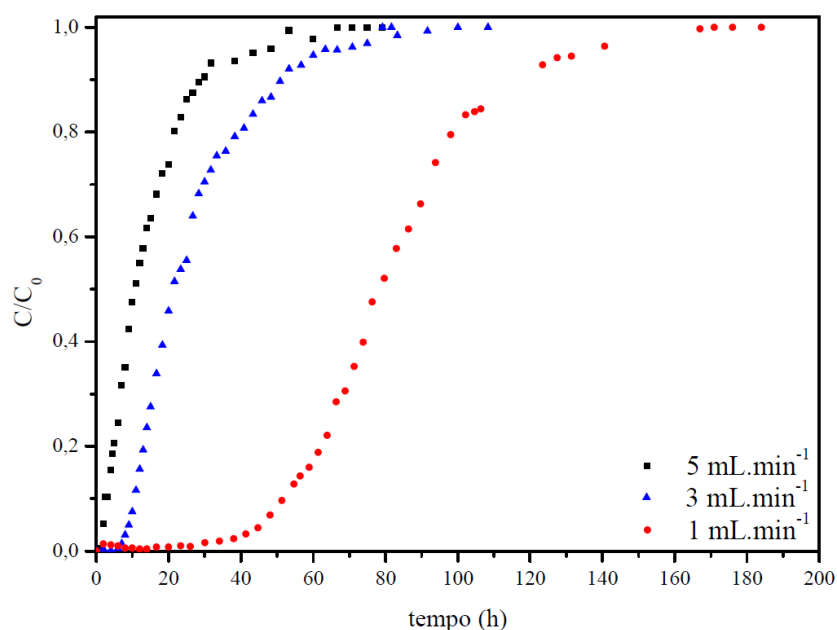
Os valores máximos das capacidades de adsorção apresentados na Tabela 15 variaram muito de acordo com o adsorvente avaliado, de $0,1282 \text{ mmol.L}^{-1}$ (SOTELO et al., 2012b) a $2,334 \text{ mmol.L}^{-1}$ (SHIONO et al., 2017). De maneira geral, os resultados obtidos no estudo de equilíbrio deste trabalho são da mesma ordem de grandeza que os da Literatura, sendo que o maior valor determinado para a argila Verde-lodo calcinada ($0,7328 \text{ mmol.L}^{-1}$) é maior que os relativos a adsorventes alternativos ao carvão ativado.

4.4 Estudo de adsorção em sistema de leito fixo

4.4.1 Avaliação da influência da vazão de alimentação

A influência da vazão de operação foi avaliada para uma solução de concentração de alimentação de $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ e vazões de 5, 3 e 1 mL.min^{-1} . As curvas obtidas são apresentadas na Figura 30:

Figura 30. Curvas de ruptura obtidas no estudo de variação de vazão de alimentação



É possível observar, pela Figura 30, que maiores vazões de operação resultaram em uma saturação em menores tempos de operação. Para o ensaio de vazão de 5 mL.min^{-1} , a concentração da solução na saída do leito atingiu a concentração de ruptura ($C/C_0 = 0,05$) logo nos primeiros pontos coletados, o que indica que essa vazão faz com que o tempo de residência no leito não seja suficiente para a transferência de massa ocorrer de forma eficiente. Os parâmetros de eficiência de cada sistema de leito fixo estudados nos ensaios com variação de vazão encontram-se apresentados na Tabela 16.

Tabela 16. Dados de eficiência de remoção de cafeína do estudo de variação de vazão para concentração de 1,0 mmol.L⁻¹

Vazão (mL.min ⁻¹)	t_r (h)	t^* (h)	t_e (h)	q_u (mmol.g ⁻¹)	q_t (mmol.g ⁻¹)	h_{ZTM} (cm)	REM_r (%)	REM_e (%)
5	1,99	8,40	50,83	0,026	0,196	12,14	99,9	29,0
3	9,01	17,98	81,67	0,069	0,209	9,36	98,7	32,8
1	45,61	70,79	171,00	0,122	0,219	6,19	100,0	47,9

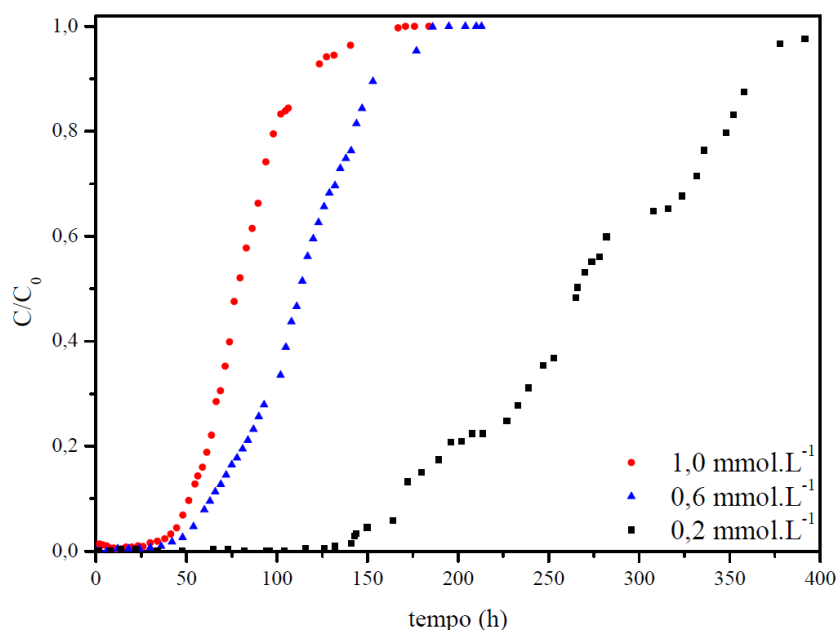
Pela análise dos parâmetros da Tabela 16, observa-se que as maiores quantidades útil e total (q_u e q_t) de cafeína adsorvida foram obtidas para os ensaios com menor vazão (1 mL.min⁻¹): 0,122 mmol.g⁻¹ e 0,219 mmol.g⁻¹, respectivamente. Para essa mesma vazão de operação, também foi obtido o menor valor de h_{ZTM} (6,19 cm), associado com a idealidade do sistema. É importante ressaltar que esse valor ainda está muito longe da idealidade, o que indica que há uma provável resistência à transferência de massa devido a problemas difusionais. Por outro lado, as porcentagens de remoção até a ruptura (REM_r) foram altas e suficientes para que os leitos possam ser considerados apropriados para aplicação prática em sistemas de leitos alternados (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 2004). A porcentagem total de remoção (REM_e), por sua vez, também foi maior para a vazão de 1 mL.min⁻¹, o que reafirma que a essa vazão, dentre as analisadas, permitiu a maior eficiência do processo de adsorção e, portanto, foi selecionada para as etapas posteriores.

4.4.2 Avaliação da influência da concentração de cafeína na entrada do leito

Para a vazão de 1,0 mL.min⁻¹, além da concentração de alimentação de 1,0 mmol.L⁻¹ já avaliada, foram feitos ensaios a concentrações de cafeína na entrada do leito de 0,6 e 0,2 mmol.L⁻¹. As curvas de rupturas para esses ensaios são apresentadas na Figura 31.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 31. Curvas de ruptura obtidas no estudo de variação de concentração de cafeína na entrada do leito



Observa-se que, para uma vazão constante, quanto menor a concentração, maior foi o tempo necessário para a ruptura e a exaustão do leito. Apesar de a menor ($0,2 \text{ mmol.L}^{-1}$) e a maior ($1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$) concentração serem equidistantes do valor intermediário ($0,6 \text{ mmol.L}^{-1}$), o comportamento das curvas não foi simétrico e os dados obtidos mostram que para a concentração de $0,2 \text{ mmol.L}^{-1}$ o tempo de ruptura e exaustão foi muito superior aos demais e que a eficiência desse sistema de remoção é provavelmente a melhor dentre as analisadas. A Tabela 17 resume os parâmetros de eficiência de cada sistema de leito fixo avaliado nesta etapa.

Tabela 17. Dados de eficiência de remoção de cafeína do estudo de variação de concentração para vazão de 1 mL.min^{-1}

Concentração (mmol.L^{-1})	t_r (h)	t^* (h)	t_e (h)	q_u (mmol.g^{-1})	q_t (mmol.g^{-1})	h_{ZTM} (cm)	REM_r (%)	REM_ϵ (%)
1,0	45,61	70,79	171,00	0,122	0,219	6,19	100,0	47,9
0,6	54,60	97,56	186,32	0,087	0,188	7,51	95,2	59,5
0,2	150,70	237,66	408,33	0,086	0,152	6,05	100,0	66,1

Pelos parâmetros apresentados na Tabela 17, verifica-se que, para a concentração de $0,6 \text{ mmol.L}^{-1}$, o valor de h_{ZTM} foi ligeiramente superior aos calculados para as concentrações de $0,2 \text{ mmol.L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ e o valor de REM_r não alcançou o valor de 100%. Como os leitos foram empacotados com a mesma quantidade de argila, operaram com a mesma vazão e na mesma coluna, uma possível explicação para esses resultados é uma falha no empacotamento do material adsorvente leito de $0,6 \text{ mmol.L}^{-1}$, o que pode ter acarretado

RESULTADOS E DISCUSSÃO

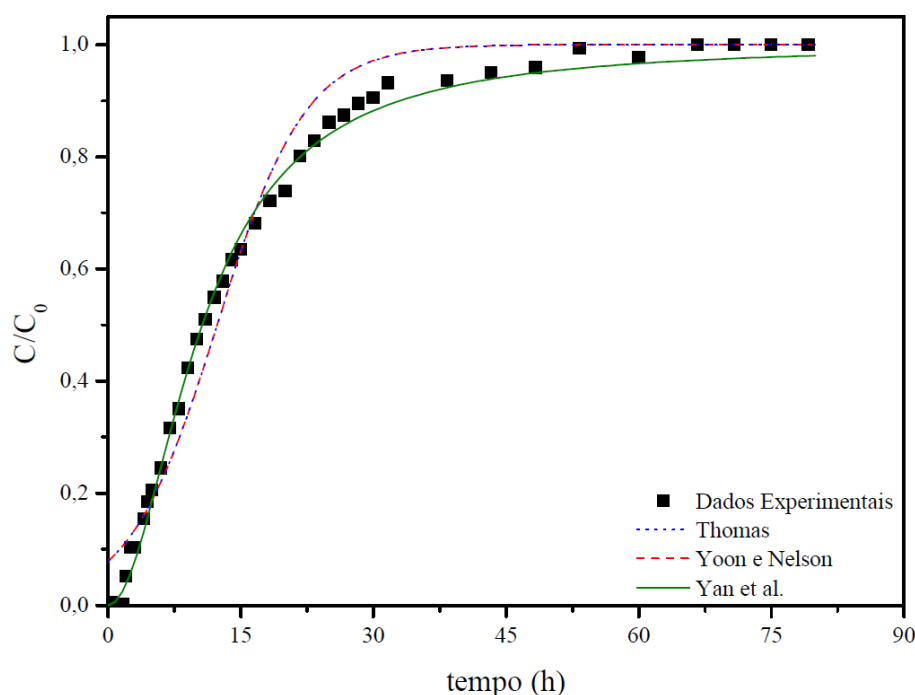
em caminhos preferenciais e a uma inacessibilidade a alguns sítios ativos do leito, fazendo com que este rompesse mesmo com sítios ativos disponíveis (LEVENSPIEL, 1992).

Os melhores resultados obtidos no estudo ocorreram para a concentração de $0,2 \text{ mmol.L}^{-1}$. Para a menor concentração, os tempos de rompimento e exaustão foram muito superiores aos demais, o valor de h_{ZTM} foi o menor e as porcentagens de remoção maiores. O fato de o sistema ter operado por 150 horas garantindo uma remoção de praticamente 100% de cafeína sugere que o adsorvente é promissor para estudos envolvendo concentrações ainda mais baixas e próximas das que ocorrem no meio ambiente.

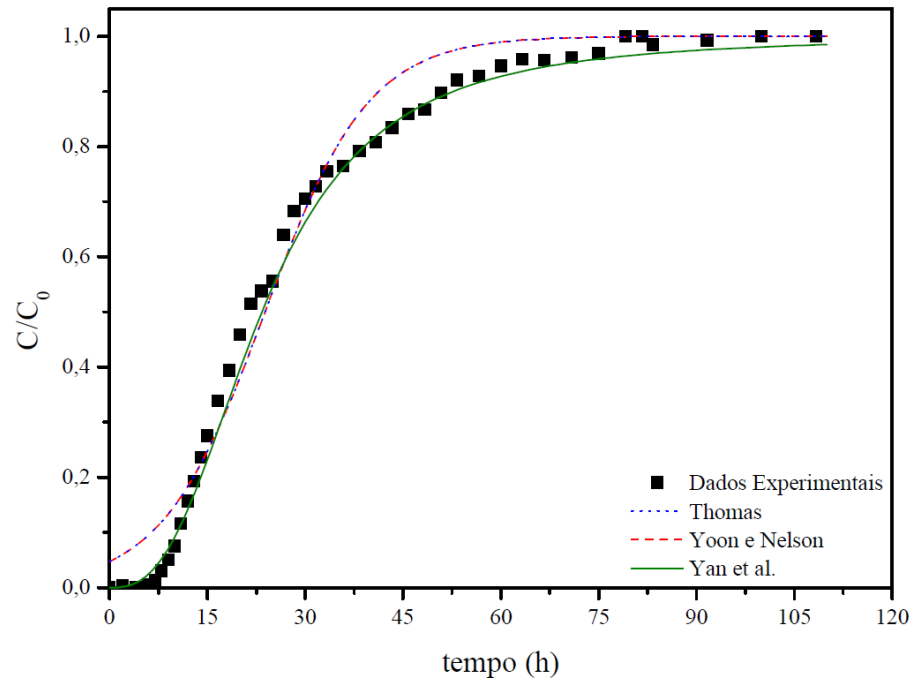
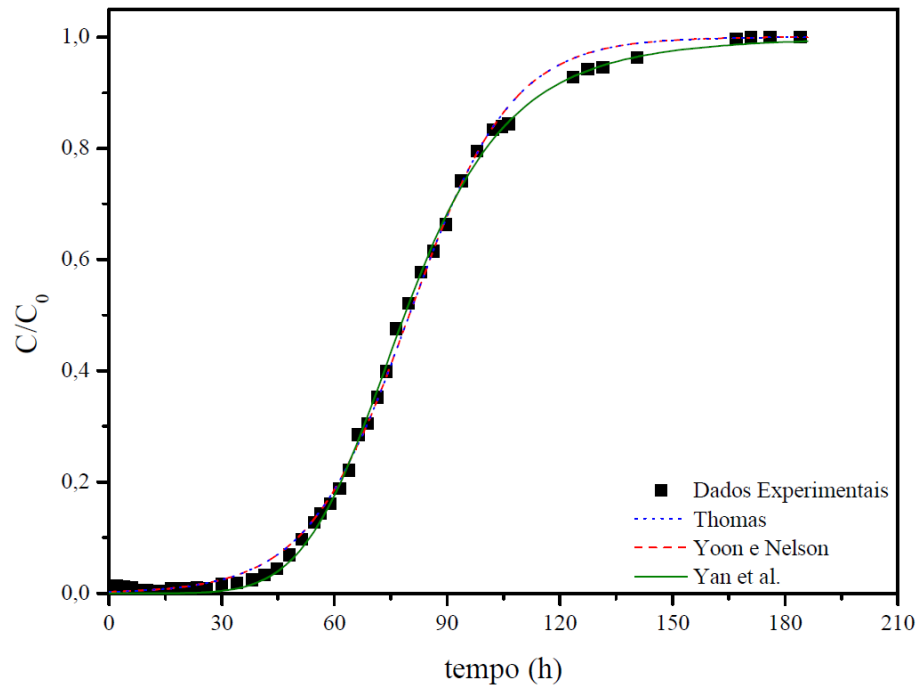
4.4.3 Ajuste dos modelos matemáticos às curvas de ruptura

Os modelos de Thomas, Yoon e Nelson e Yan e colaboradores foram ajustados aos dados experimentais das cinco curvas de rupturas avaliadas. Os gráficos com os ajustes são apresentados nas Figuras 32 a 36:

Figura 32. Ajustes dos modelos matemáticos de Thomas, Yoon e Nelson e Yan e colaboradores para a curva de ruptura com vazão de 5 mL.min^{-1} e concentração na entrada do leito de $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 33. Ajustes dos modelos matemáticos de Thomas, Yoon e Nelson e Yan e colaboradores para a curva de ruptura com vazão de $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e concentração na entrada do leito de $1,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Figura 34. Ajustes dos modelos matemáticos de Thomas, Yoon e Nelson e Yan e colaboradores para a curva de ruptura com vazão de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e concentração na entrada do leito de $1,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 35. Ajustes dos modelos matemáticos de Thomas, Yoon e Nelson e Yan e colaboradores para a curva de ruptura com vazão de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e concentração na entrada do leito de $0,6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

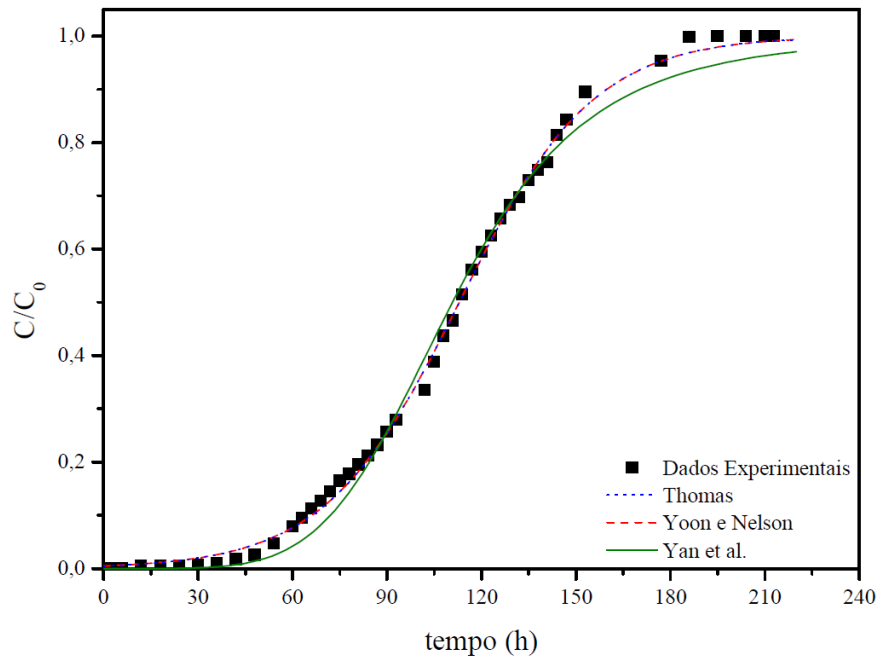
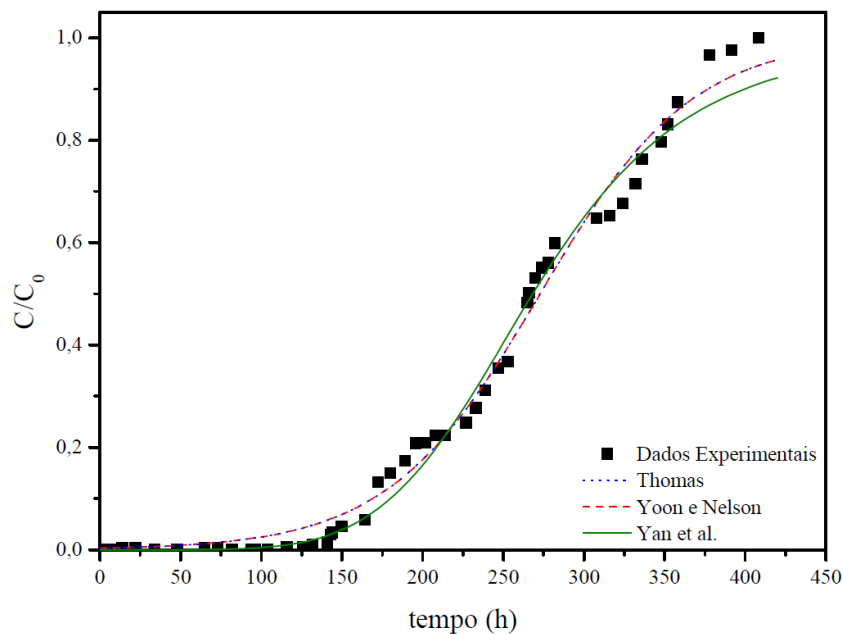


Figura 36. Ajustes dos modelos matemáticos de Thomas, Yoon e Nelson e Yan e colaboradores para a curva de ruptura com vazão de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e concentração na entrada do leito de $0,2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$



Observa-se, pelas Figuras 30 a 34 que, em todos os casos avaliados, o modelo de Yan e colaboradores apresentou um ajuste melhor para os pontos iniciais do que os outros modelos e, para os pontos finais, os modelos de Thomas e Yoon e Nelson foram mais bem ajustados aos dados experimentais. Esperava-se que o modelo de Yan e colaboradores

RESULTADOS E DISCUSSÃO

descrevesse de maneira mais satisfatória que os outros os dados tanto dos pontos iniciais quanto finais (YAN; VIRARAGHAVAN; CHEN, 2001).

É evidente, nos gráficos apresentados, a sobreposição das curvas dos modelos de Thomas e de Yoon e Nelson para todos os casos, o que pode ser justificado pelo fato de que os dois modelos podem ser escritos na forma genérica da Equação 49:

$$\frac{C(t)}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{k(a-bt)}} \quad (49)$$

A equivalência matemática entre os dois modelos também foi verificada em outros trabalhos disponíveis na Literatura (CALERO et al., 2009; CANTELI, 2013).

A diferença básica entre os modelos de Thomas e o de Yoon e Nelson é o fato do último não exigir conhecimento prévio de nenhum parâmetro operacional além dos valores de C/C_0 , enquanto para que o ajuste do primeiro ocorra, é necessário conhecer os valores de vazão de operação, massa de adsorvente no leito e concentração de alimentação do soluto. Os parâmetros calculados para cada modelo, no entanto, terão significados físicos diferentes.

A Tabela 18 resume os parâmetros dos ajustes dos modelos de Thomas, Yoon e Nelson e colaboradores.

Tabela 18. Parâmetros dos ajustes dos modelos matemáticos de leito fixo

Modelo	Parâmetro	Vazão (mL.min ⁻¹)				
		5	3	1	1	1
		Concentração de alimentação (mmol.L ⁻¹)				
		1,0	1,0	1,0	0,6	0,2
Thomas	k_{Th} (L.mmol ⁻¹ .h ⁻¹)	0,2015	0,1276	0,0744	0,0744	0,0988
	q_{Th} (mmol.g ⁻¹)	0,164	0,189	0,214	0,192	0,154
	R^2	0,975	0,977	0,998	0,998	0,990
	$AICc$	- 234,079	- 245,655	- 372,098	- 381,733	- 332,327
Yoon e Nelson	k_{YN} (h ⁻¹)	0,1998	0,1260	0,0739	0,0469	0,0212
	t^* (h)	12,31	23,85	79,92	112,95	272,83
	R^2	0,975	0,977	0,998	0,998	0,990
	$AICc$	- 234,079	- 245,655	- 372,098	- 381,733	- 332,327
Yan e colaboradores	a	1,9403	2,7024	5,6947	5,1004	5,5145
	q_Y (mmol.g ⁻¹)	0,141	0,172	0,210	0,188	0,151
	R^2	0,997	0,997	0,999	0,993	0,988
	$AICc$	- 328,273	- 341,824	- 414,732	- 314,554	- 326,273

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Assim como foi verificado na análise das Figuras 30 a 34, os pontos ajustados pelo modelo de Thomas coincidem com os pontos ajustados pelo modelo de Yoon e Nelson, o que faz com que os ajustes apresentem os mesmos valores de R^2 . Os valores de $AICc$ também foram os mesmos para os dois modelos, pois o número de parâmetros ajustados foi o mesmo para cada um deles (dois parâmetros).

Verificou-se na Literatura, para alguns trabalhos sobre adsorção de compostos orgânicos em sistema de leito fixo, que existem casos em que a Equação foi ajustada pelo modelo de Yoon e Nelson na forma da Equação 27 e não da Equação 29 (HAN et al., 2008a, 2008b). Nessas situações, o ajuste não resultou em valores iguais aos do ajuste do modelo de Thomas (R^2 e C/C_0 diferentes), o que pode ser justificado por incoerências no ajuste dos pontos em que houve divisão por zero. Também foram verificadas diferenças entre os ajustes de Thomas e Yoon e Nelson para os casos em que o houve ajuste dos modelos na forma linearizada (AHMAD; HAMEED, 2010; GOPAL et al., 2016).

Tanto a constante cinética de Thomas (k_{Th}) quanto a capacidade máxima de adsorção calculada pelo modelo (q_{Th}) apresentaram uma relação linear ($R^2 > 0,99$) com a vazão de operação do leito. Os valores de k_{Th} aumentaram em função do aumento da vazão e os de q_{Th} diminuíram. Já para os casos de variação de concentração, verificou-se que, quanto maior a concentração da solução alimentada ao leito, menores os valores de k_{Th} e maiores os de q_{Th} . Esse fato pode ser justificado porque quanto maior a vazão de operação, ou menor a concentração, menor será a força motriz relacionada à transferência de massa do seio do fluido para as partículas adsorventes (WELTY et al., 2008). Os valores de q_{Th} calculados foram mais similares aos dados experimentais do que os valores calculados pelo modelo de Yan e colaboradores (q_Y).

Os valores de k_{YN} calculados refletem o comportamento das curvas de ruptura apresentadas nas Figuras 30 a 34. Quanto menor o valor de k_{YN} , maior o tempo para ruptura e exaustão do leito. Os tempos para 50% de saturação (t^*) calculados pelo modelo se aproximaram muito dos valores experimentais. A Tabela 19 compara os valores experimentais de t^* apresentados nas Tabelas 16 e 17 e os ajustados pelo modelo de Yoon e Nelson e apresentados na Tabela 18:

Tabela 19. Valores experimentais e calculados de t^*

Vazão (mL.min ⁻¹)	Concentração alimentada (mmol.L ⁻¹)	t^* experimental (h)	t^* (Yoon e Nelson) (h)
5	1,0	10,71	12,31
3	1,0	21,23	23,85
1	1,0	78,20	79,92
1	0,6	113,10	112,95
1	0,2	265,88	272,83

O modelo de Yan e colaboradores apresentou um ajuste melhor (maior R^2 e menor $AICc$) comparado aos dos modelos de Thomas e de Yoon e Nelson para todos os ensaios com concentração de 1,0 mmol.L⁻¹ e também um bom ajuste para os ensaios com concentrações de 0,6 e 0,2 mmol.L⁻¹. De maneira geral, para tempos de operação mais longos, os modelos de Thomas e de Yoon e Nelson apresentam melhores ajustes e, para tempos menores, o modelo de Yan e colaboradores foi o mais preditivo. O modelo cumpriu o propósito de descrever melhor os dados iniciais do que os demais modelos, mas descreve de maneira menos satisfatória os pontos finais. Por essa razão, os valores de q_Y são menos próximos dos valores experimentais de q_t (Tabela 18), se comparados aos valores de q_{Th} .

Ainda são escassos os trabalhos publicados na Literatura a respeito de adsorção de cafeína em sistema de leito fixo. Os diferentes estudos utilizaram leitos de diferentes dimensões e operaram a diferentes vazões e concentrações, além de não terem realizado a modelagem dos dados pelos modelos utilizados neste trabalho (ÁLVAREZ et al., 2013; CABRERA-LAFAURIE; ROMÁN; HERNÁNDEZ-MALDONADO, 2015; SOTELO et al., 2012a, 2013). A Tabela 20 resume os dados encontrados na Literatura sobre adsorção de cafeína em sistemas de leito fixo.

A análise da Tabela 20 permite observar pelos valores de h_{ZTM} que o sistema de adsorção por argila Verde-lodo calcinada é muito mais distante da idealidade (maior) se comparado a um sistema que utilize carvão. A capacidade de adsorção do leito (q_u) com argila mostrou-se maior que as obtidas pelo carvão funcionalizado de Couto Junior (2014) mesmo a concentrações iniciais de cafeína semelhantes, o que indica que o adsorvente deste trabalho pode ser considerado promissor para uso em sistemas reais de efluentes contaminados com cafeína.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 20. Resultados de estudos de adsorção de cafeína em leito fixo

Adsorvente	Diâmetro interno do Leito (cm)	Altura de adsorvente no Leito (cm)	Temperatura (°C)	Vazão (mL.min ⁻¹)	Massa de adsorvente (g)	Concentração (mmol.L ⁻¹)	h_{ZTM} (cm)	q_u (mmol.g ⁻¹)	Referência
Argila Verde-lodo calcinada	1,4	14	25	5	22,4	1,0	12,14	0,026	Este trabalho
		14		3	22,8	1,0	9,36	0,069	
		14		1	22,3	1,0	6,19	0,122	
		14		1	22,3	0,6	7,51	0,087	
		14		1	22,8	0,2	6,05	0,086	
Carvão ativado de coco babaçu	1,2	15	23	3		0,257	0,32	0,001	(COUTO JUNIOR, 2014)
		15		3		0,386	0,58	0,001	
		15		3		0,515	0,71	0,001	
Carvão ativado comercial <i>Calgon</i> <i>Filtrisorb 400</i>	0,6	6	25	3	0,6	0,0772	2,86	0,646	(SOTELO et al., 2012a)*
		8		3	0,8	0,0772	3,10	0,781	
		10		3	1,0	0,0772	3,32	0,774	
		8		2	0,8	0,0515	2,55	0,885	
		8		2	0,8	0,0772	3,38	0,760	
		8		2	0,8	0,0772	3,38	0,760	
		8		3	0,8	0,0772	3,10	0,781	
Sepiolita <i>Minclear</i> <i>SG36</i>	0,6		25	0,6	1,6	0,0043	3,05	0,012	(SOTELO et al., 2013)
				0,6	1,6	0,0091	2,97	0,016	
				0,6	1,6	0,0149	4,01	0,016	
				0,6	2,5	0,0032	2,16	0,026	
				1,0	2,5	0,0032	3,72	0,045	
				0,6	0,8	0,0026	2,84	0,073	
				0,6	1,2	0,0026	3,93	0,021	
				0,6	1,6	0,0026	6,51	0,019	

*Tempo de ruptura para concentração de saída igual a 2% da concentração de entrada.

4.5 Caracterização do material argiloso

4.5.1 Análises térmicas

As Figuras 37 e 38 mostram, respectivamente, as curvas das análises térmicas para as argilas Verde-lodo calcinada sem e com cafeína adsorvida:

Figura 37. Curvas das análises térmicas para a argila Verde-lodo calcinada

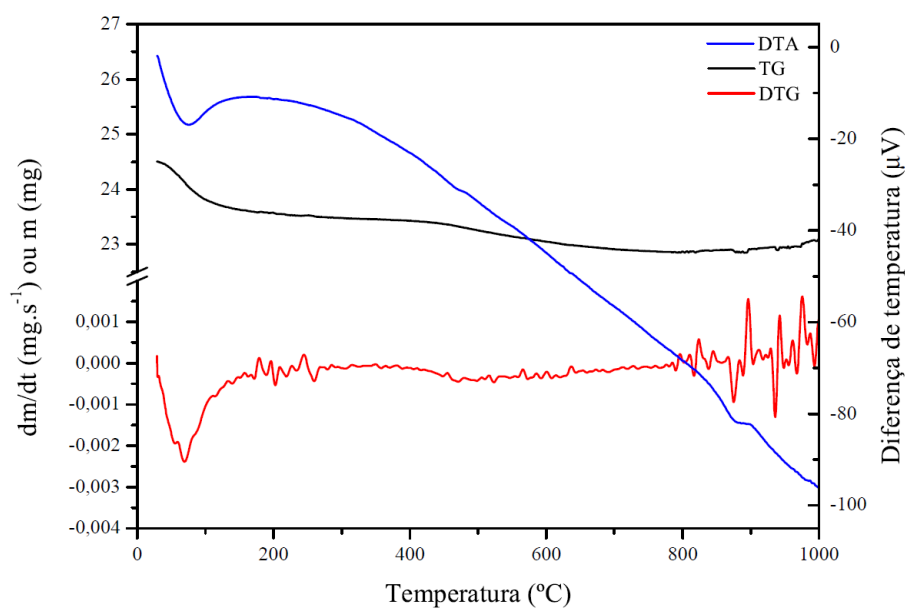
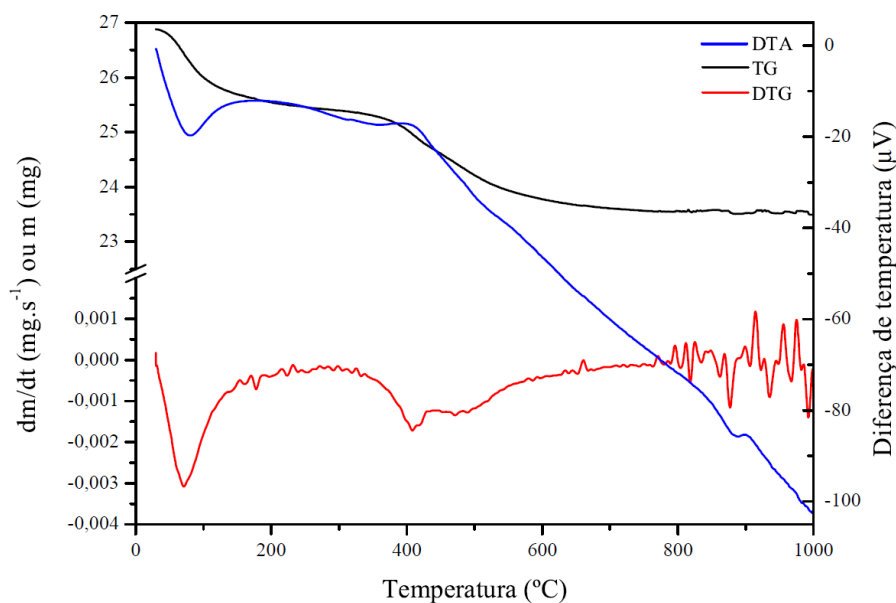


Figura 38. Curvas das análises térmicas para a argila Verde-lodo calcinada com cafeína adsorvida



Observa-se, nas curvas de TG, apresentadas em cor preta nas Figuras 37 e 38, que houve perda de massa de ambas as amostras em função do aumento de temperatura, sendo que

RESULTADOS E DISCUSSÃO

houve maior perda de massa para a amostra contaminada com cafeína (13%) do que para a não contaminada (7%) por conta da presença do contaminante na amostra. A perda de massa de 7% para a amostra não contaminada evidencia que a amostra é termicamente estável.

As curvas de DTG, em cor vermelha nas Figuras 37 e 38, indicam as faixas de temperatura em que houve maior variação de massa nas amostras. As bandas na faixa de 67 °C para a argila não contaminada e de 70 °C para a argila contaminada indicam a perda de água nas amostras, sendo que, para a argila com cafeína, essa banda foi mais extensa devido à possível presença de água adsorvida nos sítios da argila. As oscilações nas curvas verificadas para temperaturas acima de 800 °C podem ser atribuídas à fusão, decomposição e cristalização de minerais presentes na argila (FÖLDVÁRI, 2011).

Por fim, a curva de DTA, em cor azul nas Figuras 37 e 38, apresentou picos endotérmicos para as argilas sem e com cafeína a 75 e 79 °C, respectivamente, também referentes à perda de água (GRIM; ROWLAND, 1942).

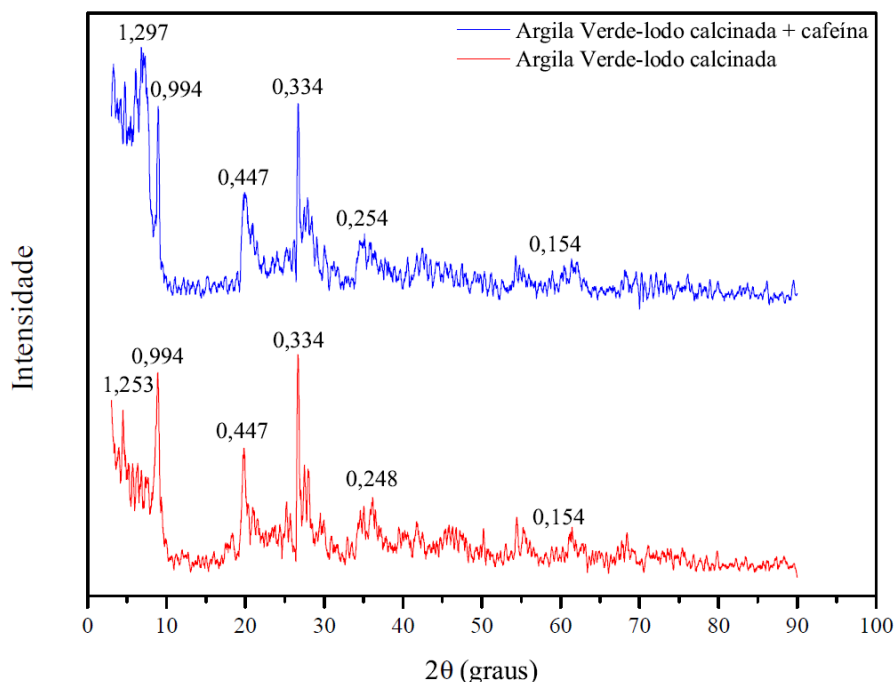
As principais diferenças entre as duas argilas ficaram evidenciadas na região entre 200 e 400 °C, na qual ocorreu a decomposição da cafeína (WESOLOWSKI; SZYNKARUK, 2008).

4.5.2 Cristalinidade

A Figura 39 apresenta os espectros de difração de raios X para as argilas Verde-lodo calcinada sem e com cafeína adsorvida.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 39. Espectros da análise de DRX obtidos para a argila Verde-lodo calcinada antes e depois da adsorção de cafeína



A análise da Figura 39 permite verificar que não houve mudança nos espectros das argilas antes e depois da adsorção de cafeína, uma vez que os picos identificados se referem a distâncias interplanares semelhantes. Isso indica que a adsorção não altera as camadas lamelares da estrutura cristalina do sólido.

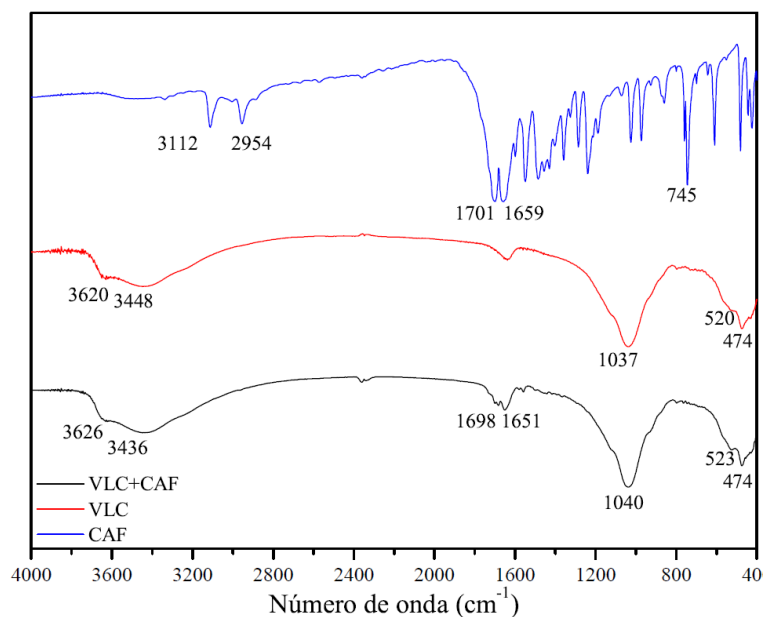
O pico correspondente à distância interplanar $d(0,001)$ é de 1,297 nm para a argila Verde-lodo calcinada sem cafeína adsorvida e 1,253 nm para a argila após a adsorção. Esses valores são próximos ao de 1,5 nm esperado para uma argila bentonítica (SANTOS, 1975), e aos identificados experimentalmente para montmorilonitas (HE et al., 2007; ZHOU et al., 2007). Os picos 0,447 e 0,334 nm, identificados para as duas argilas, podem ser atribuídos à presença de quartzo na composição do material (LEWINSKY, 2007; VILLEMURE, 1991). Os picos de 0,994 nm e os próximos a 0,25 nm também foram identificados para a argila Verde-lodo calcinada em outros estudos de adsorção (ALMEIDA NETO, 2011; CANTUARIA et al., 2016; FREITAS, 2016).

4.5.3 Determinação de grupos funcionais

A Figura 40 combina os espectros de FT-IR para a cafeína anidra (CAF) e para a argila Verde-lodo calcinada antes (VLC) e após (VLC+CAF) a adsorção de cafeína com cafeína.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 40. Espectroscopias de FT-IR para a cafeína pura, e para a argila Verde-lodo calcinada antes e após a adsorção de cafeína



Observa-se que os espectros das análises referentes à argila Verde-lodo calcinada sem e com cafeína adsorvidas são muito semelhantes, diferenciando-se nos picos referentes à presença de cafeína na amostra VLC+CAF. A comparação entre os espectros evidencia duas bandas características da cafeína para os números de onda 1659 e 1701 cm^{-1} . Essas mesmas bandas foram identificadas na amostra VLC+CAF para os números de onda 1651 e 1698 cm^{-1} (SINGH et al., 1998). Esses picos indicam, respectivamente, a presença de ligações duplas entre átomos de carbono e entre átomos de carbono e de oxigênio. Outros picos observados na amostra de cafeína foram 3112 e 2954 cm^{-1} , referentes a carbonos com ligação simples e duplas entre si e 745 cm^{-1} que, em forte intensidade, indica presença de hidrogênios ligados a carbonos com ligação dupla entre si (SKOOG et al., 2013). Os grupos funcionais identificados estão de acordo com os apresentados na (Figura 1).

A Tabela 21 sumariza as principais observações referentes ao FT-IR para as argilas analisadas e identifica os grupos funcionais correspondentes de acordo com os valores tabelados na Literatura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 21. Grupos funcionais referentes aos principais picos encontrados no FT-IR para as argilas Verde-lodo calcinada antes e depois da adsorção de cafeína

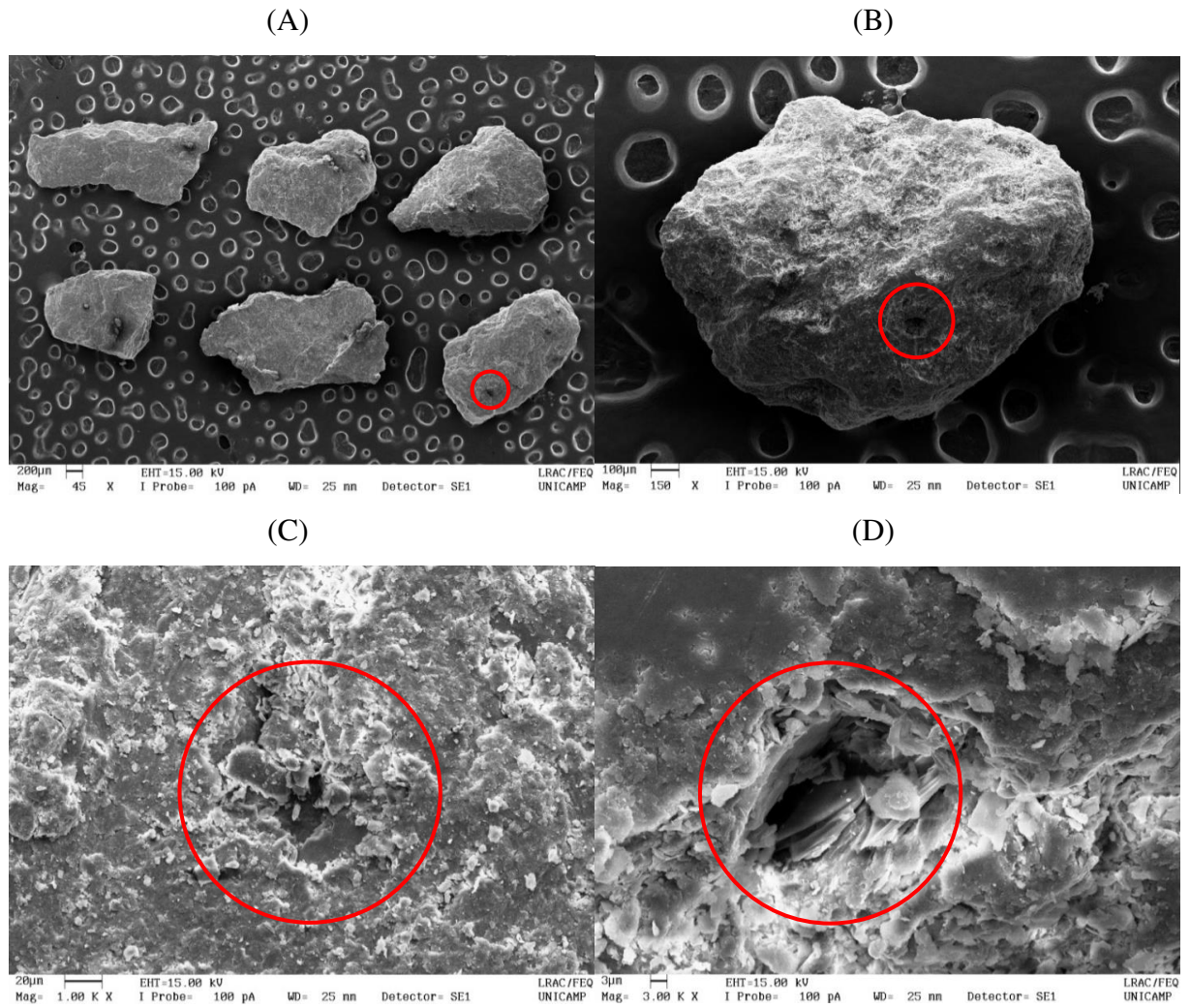
Pico antes da adsorção (cm⁻¹)	Pico após a adsorção (cm⁻¹)	Grupo funcional correspondente	Referência
3620	3626	Estiramento do grupo O-H (montmorilonita)	(HOLTZER; BOBROWSKI; GRABOWSKA, 2011)
3448	3436	Estiramento do grupo O-H (montmorilonita)	(SKOOG et al., 2013)
-	1698	C=O (cafeína)	(SKOOG et al., 2013)
-	1651	C=C (cafeína)	(SKOOG et al., 2013)
1037	1040	Estiramento do grupo Si-O (montmorilonita)	(HOLTZER; BOBROWSKI; GRABOWSKA, 2011)
520	523	Vibrações dos grupos Si-O-Si e Si-O-Al (montmorilonita)	(KARAKASSIDES, 1999)
474	474	Vibrações dos grupos Si-O-Si e Si-O-Al (montmorilonita)	(KARAKASSIDES, 1999)

4.5.4 Análise morfológica de superfície

As Figuras 41 a 43 mostram as micrografias das argilas Verde-lodo calcinada sem e com cafeína adsorvida e da cafeína anidra, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 41. Micrografias da argila Verde-lodo calcinada sem cafeína adsorvida em ampliações de 45x (A), 150x (B), 1000x (C) e 3000x (D)



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 42. Micrografias da argila Verde-lodo calcinada com cafeína adsorvida em ampliações de 45x (A), 150x (B), 1000x (C) e 3000x (D)

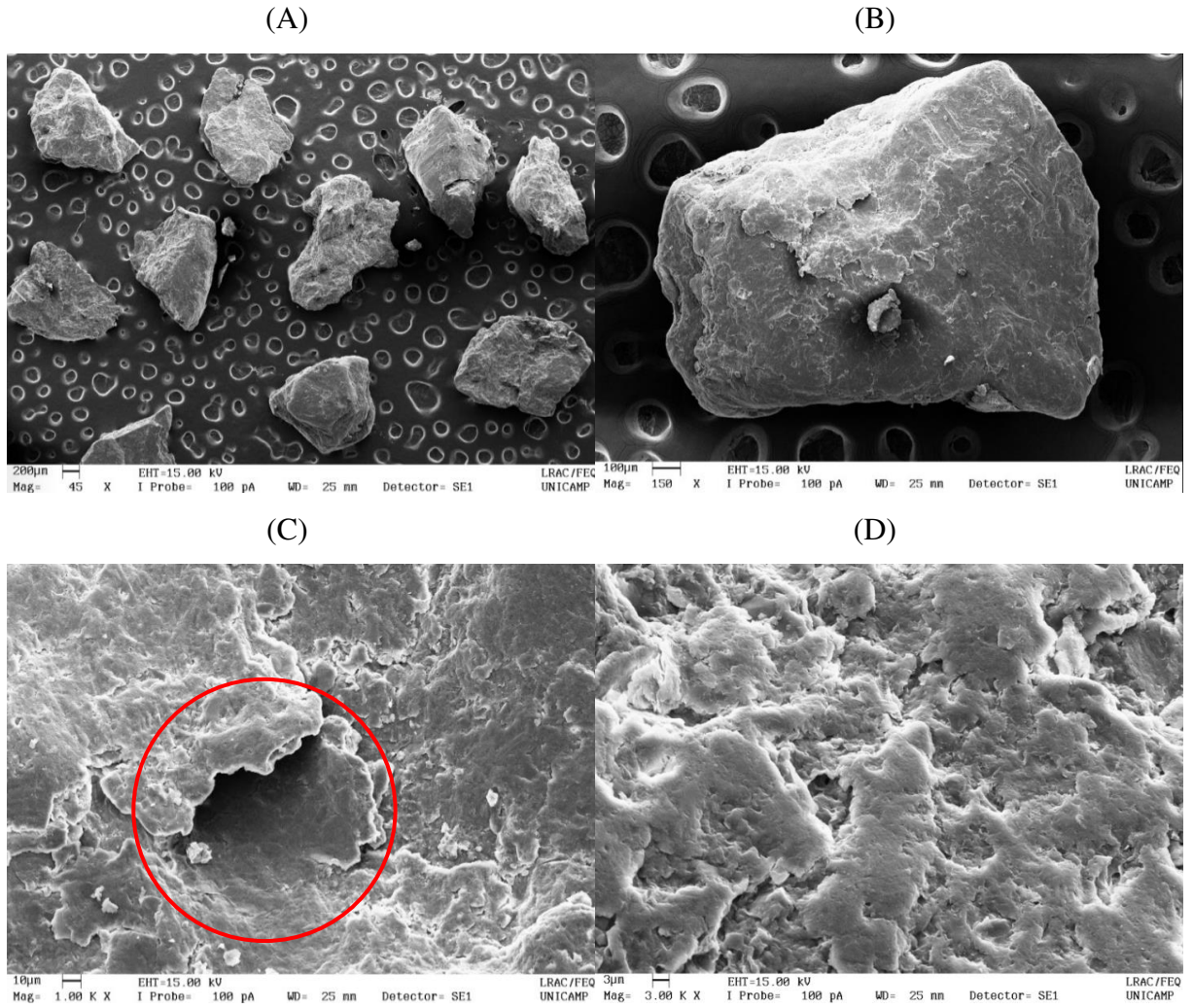
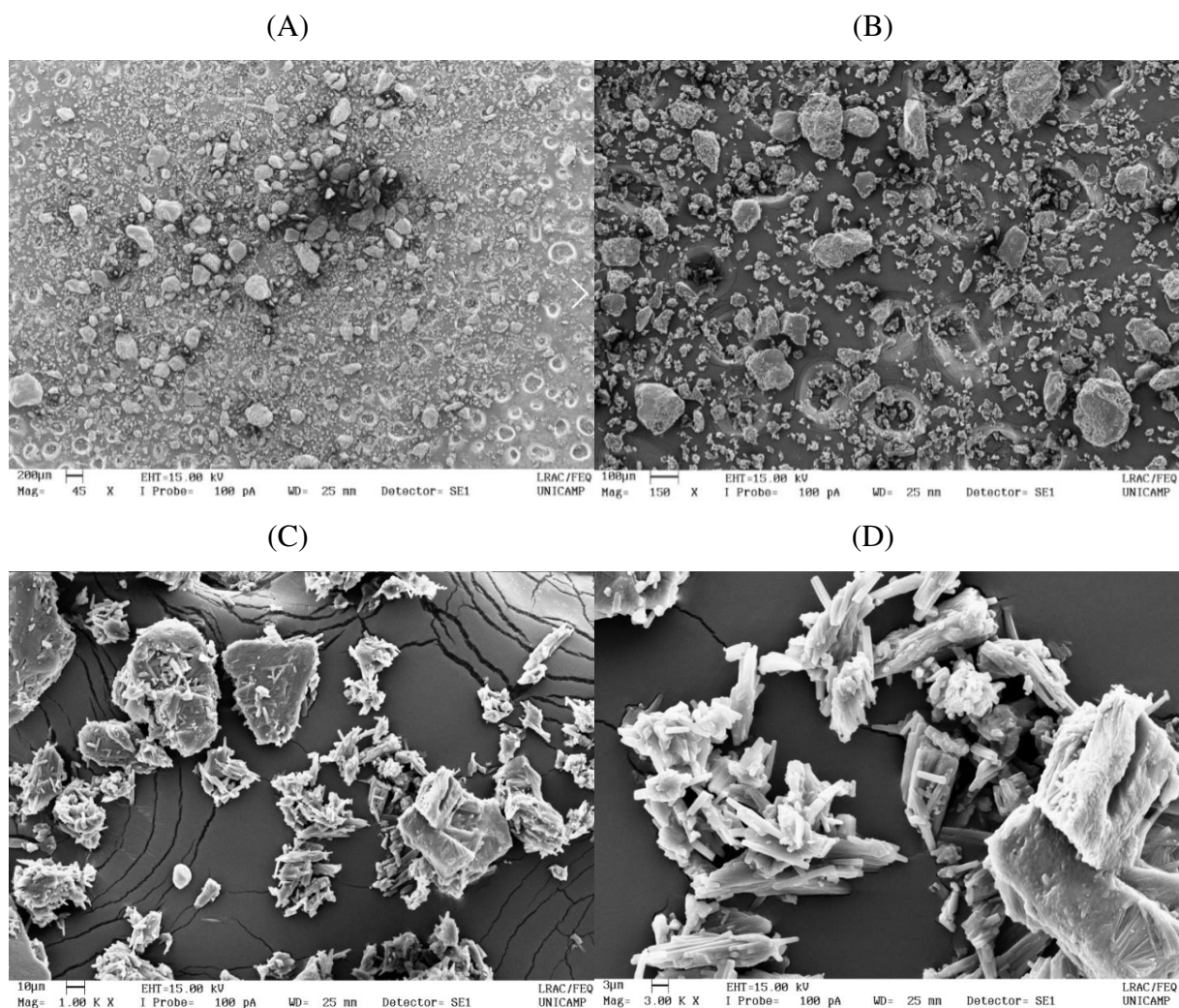


Figura 43. Micrografias da cafeína anidra em ampliações de 45x (A), 150x (B), 1000x (C) e 3000x (D)



Observa-se pela Figuras 41 e 42 que a argila Verde-lodo calcinada antes da adsorção de cafeína apresenta uma superfície mais rugosa e deformada do que a argila com cafeína adsorvida. É notável a presença da cafeína anidra visualizada na Figura 43 na superfície da argila após a adsorção, o que reduz o aspecto de estrutura lamelar do material, evidente nas micrografias da argila antes da adsorção.

4.5.5 Densidade e porosidade

A Tabela 22 apresenta os resultados das análises de porosimetria de mercúrio (densidade aparente) e de picnometria a gás hélio (densidade real).

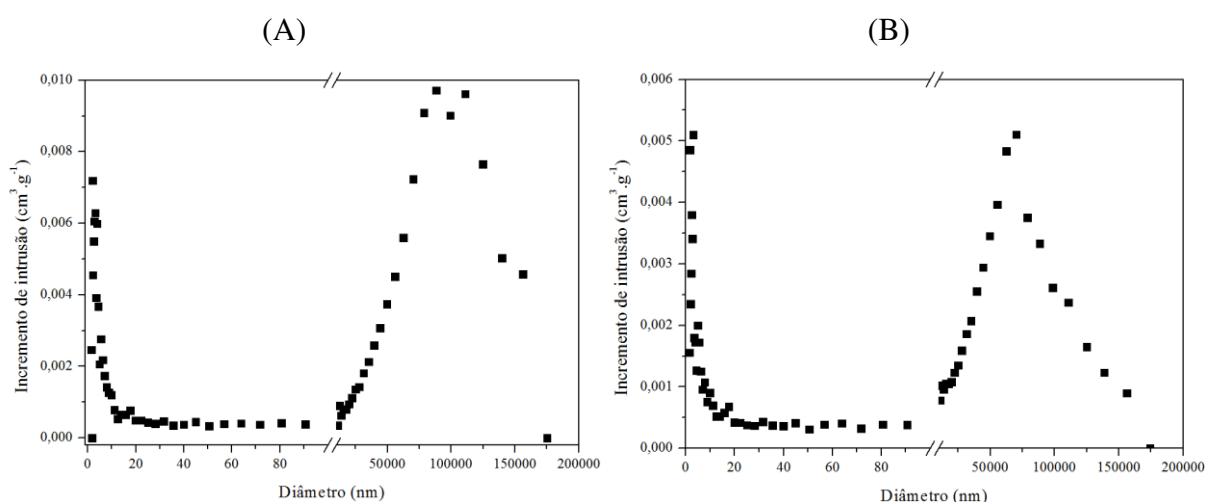
Tabela 22. Dados de densidade e porosidade das argilas Verde-lodo calcinada sem e com cafeína adsorvida

Amostra	VLC	VLC+CAF
Densidade aparente ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1,91	2,06
Densidade real ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	2,67	2,57
Porosidade (%)	28%	20%

A Tabela 22 evidencia o aumento da densidade aparente da argila e a diminuição da sua densidade real após a adsorção. O primeiro fato pode ser justificado porque a adsorção ocorre nos mesoporos e microporos e não há, portanto, aumento no volume aparente do material, apenas em sua massa. Já a diminuição da densidade real pode ser explicada porque após a adsorção, o volume da partícula aumentou devido à fixação da cafeína na superfície da argila e a densidade do composto ($1,23 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), apresentada na Tabela 1, é menor do que a densidade aparente da argila. A porosidade da argila também diminuiu após a adsorção da cafeína, evidenciando o preenchimento dos poros da argila pelo composto.

A análise de porosimetria de mercúrio também forneceu a distribuição de tamanho dos poros para as argilas, apresentada na Figura 44:

Figura 44. Distribuição de tamanho de poros para as argilas Verde-lodo calcinada sem (A) e com cafeína adsorvida (B)



Observa-se na Figura 44 que, de acordo com a distribuição de tamanho de poros da IUPAC, apresentada na Seção 2.5.3, o material apresenta microporos, mesoporos e macroporos. A diminuição do incremento de intrusão de mercúrio entre a argila antes e após o processo de adsorção para um mesmo valor de diâmetro, especialmente para os mesoporos e macroporos, é

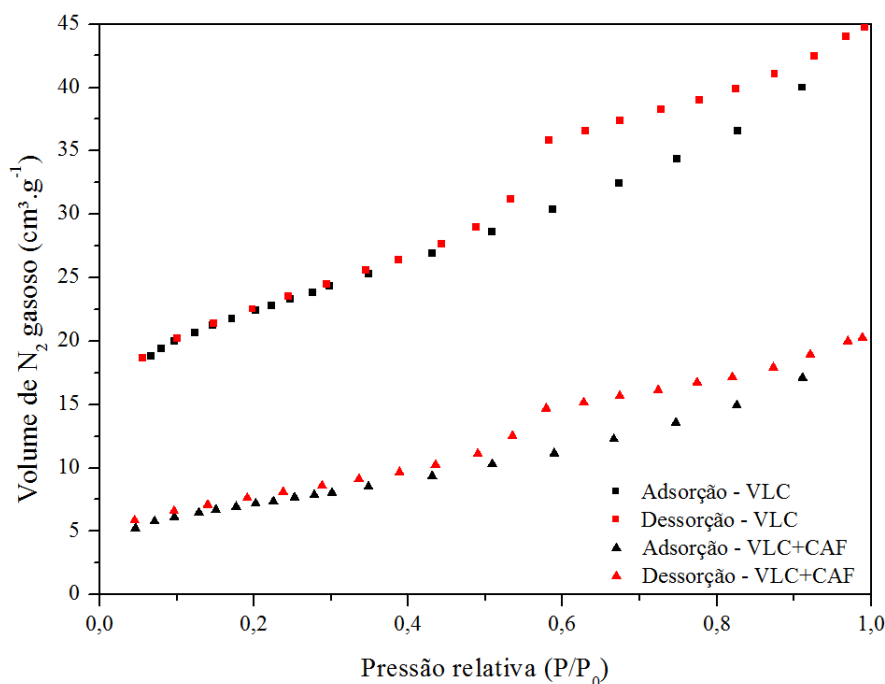
RESULTADOS E DISCUSSÃO

um indicativo da diminuição da quantidade desses poros e, conseqüentemente, um indicativo de que o processo ocorrido foi a adsorção (IUPAC, 2001; THOMMES et al., 2015).

4.5.6 Fisissorção de nitrogênio

Por meio da técnica de fisissorção de nitrogênio, foi obtida a isoterma completa de adsorção e dessorção de N_2 . A pressão relativa variou entre 0,05 e 0,99. A Figura 45 apresenta as curvas obtidas para as argilas Verde-lodo calcinada antes e depois da adsorção de cafeína.

Figura 45. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para a argila Verde-lodo calcinada antes (VLC) e depois da adsorção de cafeína (VLC+CAF)



De acordo com a classificação de isotermas da IUPAC, as isotermas apresentadas na Figura 45 são do tipo IV, curva característica de materiais mesoporosos. As isotermas do tipo IV são semelhantes às isotermas do tipo II (Figura 6) a baixos valores de P/P_0 . Já para valores mais altos de P/P_0 , foi observado, para as duas curvas, o fenômeno de histerese. A histerese, nesse caso, é associada à ocupação e desocupação dos mesoporos do material por condensação capilar (THOMMES et al., 2015).

Por meio da técnica de BET, também foram obtidas as áreas superficiais das argilas Verde-lodo calcinada (VLC) e Verde-lodo calcinada com cafeína adsorvida (VLC+CAF) e os valores dos volumes de microporos e mesoporos. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na Tabela 23:

Tabela 23. Resultados das análises de BET

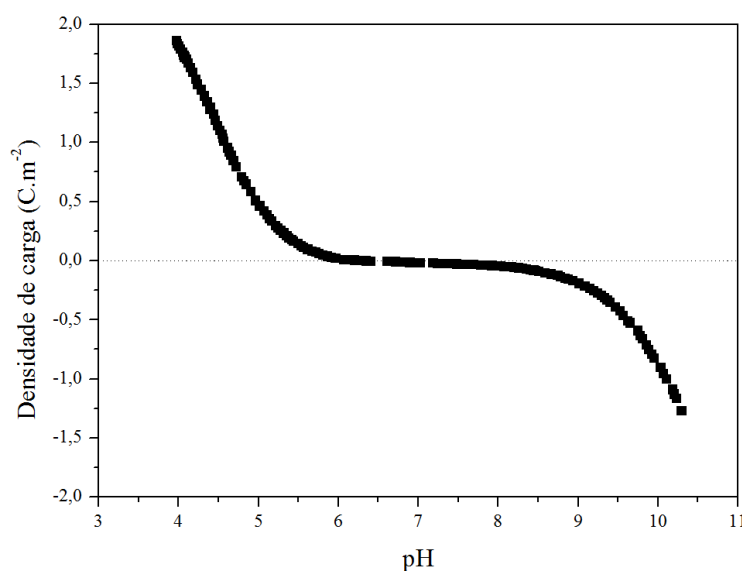
Amostra	VLC	VLC+CAF
Área superficial ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	74,877	25,095
Volume de microporos ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	20,042	6,128
Volume de mesoporos ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	24,752	14,147

A argila Verde-lodo calcinada possui área superficial de $74,877 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ antes da adsorção de cafeína e $25,095 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ depois da adsorção. Os volumes de microporos e macroporos para as argilas antes e depois da adsorção são, respectivamente, $20,045$ e $24,752 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, e $6,128$ e $14,147 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. A diminuição, tanto da área superficial quanto do volume de poros, após a adsorção se deve ao fato de a molécula de cafeína ocupar os sítios que anteriormente estavam disponíveis. Essa ocupação também justifica o aumento do volume da partícula da argila responsável por diminuir a densidade real, resultado evidenciado pela análise da picnometria a gás hélio.

4.5.7 Análise de carga elétrica superficial

A Figura 46 apresenta a curva experimental de determinação do pH_{zpc} pela técnica de titulação potenciométrica:

Figura 46. Curva de densidade de carga em função do pH para argila Verde-lodo calcinada sem cafeína adsorvida.



Observa-se, pela Figura 46 que o pH_{zpc} da argila é um valor entre 6 e 7, calculado como 6,58. Logo, a superfície da argila Verde-lodo calcinada adquire carga positiva para pHs menores que 6,58 e, acima desse valor, a carga é negativa. Esse dado é relevante principalmente

RESULTADOS E DISCUSSÃO

para planejar a remoção de cátions e ânions. Para a cafeína, no entanto, não foi observada uma influência significativa ($p > 0,05$) do pH e, conseqüentemente, da carga superficial na adsorção do composto.

4.6 Considerações sobre os resultados apresentados

Este capítulo apresentou os resultados obtidos nesse estudo e também a análise crítica do que foi apresentado em cada etapa. Primeiramente, foram abordados os resultados do estudo sobre a influência de alguns parâmetros operacionais no processo de adsorção da cafeína por argila Verde-lodo calcinada. Esta etapa foi importante para determinar a metodologia posteriormente aplicada nos estudos cinéticos, de equilíbrio e de adsorção em leito fixo. Por último, foram apresentadas as análises de caracterização do material adsorvente antes e depois da remoção de cafeína. Todos os resultados discutidos nesse capítulo indicaram que a argila Verde-lodo calcinada removeu de forma eficiente a cafeína em solução aquosa e tem potencial para ser aplicado em futuros estudos de adsorção de outros poluentes emergentes.

CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho foi investigada a adsorção de cafeína pela argila Verde-lodo calcinada. Esse estudo poderá servir de base para outros que envolvam a adsorção de compostos farmacêuticos por adsorventes alternativos e também auxiliar no entendimento de mecanismos de adsorção em sistemas multicomponentes contendo cafeína em sistemas sintéticos ou reais. Este capítulo resume as conclusões mais relevantes e algumas sugestões para estudos futuros.

5.1 Conclusões

Durante o estudo do processo de adsorção, na etapa de planejamentos experimentais foi mostrado que, dentre os fatores analisados, o pH e a velocidade de agitação não foram significativos ($p > 0,05$) nos intervalos estudados (3,6 a 10,4 e 116 a 284 rpm, respectivamente) para a adsorção de cafeína por argila Verde-lodo calcinada. Os estudos seguintes, portanto, foram realizados em *shaker* a 200 rpm e sem controle de pH.

O estudo cinético de remoção em banho finito foi realizado para concentrações iniciais de 0,184, 0,460 e 0,736 mmol.L⁻¹ de cafeína. Foi obtido um tempo de equilíbrio de 40 horas. Os modelos matemáticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, resistência à transferência de massa em filme externo, Boyd e difusão intrapartícula foram ajustados aos dados experimentais, sendo que o modelo de pseudossegunda ordem foi o que melhor representou os dados experimentais (com maiores valores de R^2 e menores valores de $AICc$). A cinética de adsorção de cafeína por argila Verde-lodo calcinada tem a transferência de massa em filme externo como etapa controladora do processo e a difusão intrapartícula como etapa presente, porém menos significativa.

Pelo estudo das isotermas de equilíbrio, observou-se que o processo de adsorção de cafeína pela argila Verde-lodo calcinada foi favorecido pelo aumento da temperatura dentro da faixa analisada. A capacidade máxima de adsorção de Langmuir foi obtida para a temperatura de 60 °C e foi de 0,7328 mmol.g⁻¹. Para as temperaturas de 15 e 25 °C, o modelo de Dubinin-Radushkevich apresentou o melhor ajuste e para as temperaturas de 40 e 60 °C, o ajuste do modelo de Freundlich pôde ser considerado o que melhor descreveu os dados experimentais. Os dados obtidos na etapa de estudo de equilíbrio indicaram que o fenômeno estudado é uma mistura de quimissorção e fisissorção.

No estudo de adsorção em sistema de leito fixo, os melhores resultados (maiores tempos de ruptura e porcentagens de remoção) foram obtidos para vazão de 1 mL.min⁻¹ e concentração de alimentação de cafeína de 0,2 mmol.L⁻¹. De maneira geral, os sistemas

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

removeram até o tempo de ruptura aproximadamente 100% da cafeína alimentada, o que indica que a argila Verde-lodo calcinada é um adsorvente promissor para ser utilizado em sistemas de leito fixo para remoção de cafeína. Para tempos de operação mais longos, os modelos de Thomas e Yoon e Nelson apresentam ajustes mais satisfatórios e, para tempos menores, o modelo de Yan e colaboradores foi o melhor.

Os testes de caracterização mostraram a Verde-lodo calcinada teve sua área superficial e seu volume de poros reduzidos e densidade real aumentada após o contato com a cafeína, fatos que evidenciaram a ocorrência do fenômeno de adsorção. Além disso, a análise de FT-IR identificou picos referentes aos grupos funcionais da cafeína na argila Verde-lodo calcinada após a adsorção e a análise de MEV apontou uma mudança na superfície do material argiloso após contato com o contaminante.

Conclui-se, após a realização deste estudo, que a argila Verde-lodo calcinada é um excelente material para ser investigado como adsorvente de cafeína em efluentes reais.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

A metodologia utilizada neste trabalho foi desenvolvida para que os experimentos fossem concluídos no prazo de um ano. Posteriormente, estudos similares poderão adaptar a metodologia utilizada para a realização de experimentos em maiores períodos ou em diferentes condições experimentais.

Em relação aos planejamentos experimentais, em trabalhos futuros, sugere-se a investigação de faixas mais amplas de valores para os fatores analisados (massa de argila por 100 mL de solução, pH, velocidade de agitação e concentração inicial de cafeína), ressaltando que é importante desenvolver métodos para estudar adsorção de cafeína a concentrações iniciais cada vez menores (na ordem de nanogramas por litro), para que as condições simuladas se assemelhem ainda mais com as encontradas no meio hídrico. Também seria interessante a realização de um planejamento que variasse o tamanho médio da partícula da argila e a temperatura de calcinação desta.

Para os estudos de adsorção em banho finito, o estudo cinético, futuramente, pode incluir a avaliação de outras concentrações iniciais de cafeína em solução. Neste trabalho, foi sugerido que a adsorção estudada é uma combinação de processos de natureza física e química e que a temperatura é um fator que influencia de maneira diferente esses processos. Dessa forma, futuros estudos de equilíbrio podem investigar faixas de temperaturas mais amplas do que as já investigadas e novas temperaturas dentro da faixa estudada, com o objetivo de definir a influência da temperatura de operação na adsorção física e na adsorção química. Em relação

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

à adsorção em sistema de leito fixo, sugere-se o estudo da regeneração do adsorvente, para que seja possível a utilização da argila em sistemas de leitos alternados. Como a decomposição da cafeína ocorreu a uma temperatura de 400 °C sem que houvesse dano à estrutura da argila, é possível que uma das técnicas de regeneração estudadas seja a regeneração térmica.

De maneira geral, estudos futuros sobre a adsorção de cafeína devem utilizar metodologias que aproximem cada vez mais os sistemas sintéticos estudados dos sistemas naturalmente encontrados de águas contaminadas com cafeína. Para isso, sugere-se a investigação do fenômeno de adsorção para soluções em concentrações próximas às reais e em sistemas multicomponentes, com a presença de outros contaminantes emergentes.

CAPÍTULO 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIRRE-MARTÍNEZ, G. V. et al. Using lysosomal membrane stability of haemocytes in *Ruditapes philippinarum* as a biomarker of cellular stress to assess contamination by caffeine, ibuprofen, carbamazepine and novobiocin. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 7, p. 1408–1418, 2013.
- AHMAD, A. A.; HAMEED, B. H. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1–3, p. 298–303, 2010.
- AKAIKE, H. **Information theory as an extension of the maximum likelihood principle.** (B. N. . Petrov, F. Csaki, Eds.) Second International Symposium on Information Theory. Budapest: Akademiai Kiado, 1973
- AL-KHATEEB, L. A.; ALMOTIRY, S.; SALAM, M. A. Adsorption of pharmaceutical pollutants onto graphene nanoplatelets. **Chemical Engineering Journal**, v. 248, p. 191–199, 2014.
- ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 46, p. 34–37, 2002.
- ALMEIDA NETO, A. F. **Caracterização e avaliação de argilas como adsorventes na remoção e eluição de íons cobre e mercúrio em diferentes sistemas.** Campinas - SP: Universidade Estadual de Campinas, 2011.
- ALMEIDA NETO, A. F.; VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. G. C. **Caracterização térmica de argilas bentoníticas destinadas à remoção de metais.** VI Conferência Brasileira sobre Temas de Tratamento Térmico. Atibaia - SP: 2012
- ALOTHMAN, Z. A. A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. **Materials**, v. 5, n. 12, p. 2874–2902, 2012.
- ÁLVAREZ, S. et al. Low-cost adsorbent for emerging contaminant removal in fixed-bed columns. **Chemical Engineering Transactions**, v. 32, p. 61–66, 2013.
- ÁLVAREZ, S. et al. Synthesis of carbon xerogels and their application in adsorption studies of caffeine and diclofenac as emerging contaminants. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 95, p. 229–238, 2015.
- AMGARTEN, D. R. **Determinação do Volume Específico de Poros de Sílicas Cromatográficas por Dessorção de Líquidos em Excesso.** [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2006.
- ANWAR, J. et al. Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 6, p. 1752–1755, 2010.
- AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Eng Sanit Ambient**, v. 18, n. 3, p. 187–204, 2013.
- BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of hazardous materials**, v. 97, n. 1–3, p. 219–243, 2003.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARROS NETO, B. DE; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas - SP: Editora da Unicamp, 2001.
- BELISÁRIO, M. et al. O emprego de resíduos naturais no tratamento de efluentes contaminados com fármacos poluentes. **Inter Science Place**, v. 10, p. 1–13, 2009.
- BERTAGNOLLI, C.; GURGEL, M. Characterization of Brazilian Bentonite Organoclays as Sorbents of Petroleum-derived Fuels. **Materials Research**, v. 15, n. 2, p. 253–259, 2012.
- BERTAGNOLLI, C.; KLEINÜBING, S. J.; SILVA, M. G. C. Preparo e avaliação de argilas Verde-Lodo organofílicas para uso na remoção de derivados de petróleo. **Adsorption Journal Of The International Adsorption Society**, v. 5, n. 2005, p. 1–7, 2009.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523–530, 2003.
- BOLEDA, M. R. . et al. Evaluation of the presence of drugs of abuse in tap waters. **Chemosphere**, v. 84, p. 1601–1607, 2011.
- BONATE, P. L. **Pharmacokinetic-Pharmacodynamic Modeling and Simulation**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 2011.
- BOND, R. et al. Zero liquid discharge desalination of brackish water with an innovative form of electrodialysis: Electrodialysis metathesis. **Florida Water Resources Journal**, n. July, p. 36–44, 2011.
- BOYD, G. E.; ADAMSON, A. E.; MYERS JR., L. S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites II. **Kinetics. Journal of American Chemical Society**, v. 69, p. 2836–2848, 1947.
- BRANDT, E. M. F. **Avaliação da remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em sistemas simplificados de tratamento de esgoto (reatores UASB seguidos de pós-tratamento)**. Belo Horizonte - MG: Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.
- BRITO, C. DO N.; ARAÚJO, E. G. DE; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Aplicação de Métodos Oxidativos Avançados para a Desinfecção de Água. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 5, p. 1617–1634, 2015.
- BRUNAUER, S. **The Adsorption of Gases and Vapors Vol I - Physical Adsorption**. [s.l.] Read Books, 2008.
- BUTT, H. J.; GRAF, K.; KAPPL, M. **Physics and chemistry of interfaces**. 2nd. ed. [s.l.] Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2006.
- C. SURYANARAYANA, M. G. N. **X-Ray Diffraction: A Practical Approach**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 2013.
- CABRERA-LAFAURIE, W. A.; ROMÁN, F. R.; HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J. Transition metal modified and partially calcined inorganic–organic pillared clays for the adsorption of salicylic acid, clofibric acid, carbamazepine, and caffeine from water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 386, n. 1, p. 381–391, 2012.
- CABRERA-LAFAURIE, W. A.; ROMÁN, F. R.; HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J. Single and multi-component adsorption of salicylic acid, clofibric acid,

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- carbamazepine and caffeine from water onto transition metal modified and partially calcined inorganic-organic pillared clay fixed beds. **Journal of Hazardous Materials**, v. 282, p. 174–182, 2015.
- CALERO, M. et al. Study of Cr (III) biosorption in a fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1–3, p. 886–893, 2009.
- CALVET, R. Adsorption of Organic Chemicals in Soils. **Environmental Health Perspectives**, v. 83, p. 145–177, 1989.
- CÂMARA, J. G. A.; FERREIRA, G. A. J. M.; MOTTA, M. A. **Análise das variáveis que influenciam na adsorção do íon (Cu 2+) em resíduo mineral**. X Encontro Brasileiro sobre Adsorção. Guarujá - SP: 2014
- CANELA, M. C. et al. **Cafeína em águas de abastecimento público no Brasil**. São Carlos - SP: Editora Cubo, 2014.
- CANTELI, A. M. D. **Recuperação do Aroma de Café, Benzaldeído, em Coluna de Adsorção Utilizando Carvão Ativado**. Curitiba - PR: Universidade Federal do Paraná, 2013.
- CANTUARIA, M. L. et al. **Analysis of silver's adsorption on calcined verde-lodo clay**. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Florianópolis - SC: 2014
- CANTUARIA, M. L. **Remoção de prata iônica monovalente por adsorção em argila bentonítica**. Campinas - SP: Universidade Estadual de Campinas, 2014.
- CANTUARIA, M. L. et al. Adsorption of silver from aqueous solution onto pre-treated bentonite clay: complete batch system evaluation. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, n. July 2015, p. 1112–1121, 2016.
- CARDARELLI, F. **Materials Handbook: A Concise Desktop Reference**. Tucson, AZ: Springer Science & Business Media, 2008.
- CHEN, M. et al. Pharmaceuticals and endocrine disruptors in wastewater treatment effluents and in the water supply system of Calgary, Alberta, Canada. **Water Quality Research Journal Canada**, v. 41, p. 351–364, 2006.
- CHEN, Z. et al. Determination of caffeine as a tracer of sewage effluent in natural waters by on-line solid-phase extraction and liquid chromatography with diode-array detection. **Water Research**, v. 36, n. 19, p. 4830–4838, 2002.
- COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. D. S.; SANTOS, H. D. S. Argilas especiais: O que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 146–152, 2007.
- COMNINELLIS, C. et al. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 83, p. 769–776, 2008.
- CONAMA. **Resolução n 357, 17 de março de 2005, Diário Oficial**, 2005.
- CONAMA. **Resolução n 430, 13 de maio de 2011, Diário Oficial**, 2011.
- COUTO, O. M. et al. Effect of solution pH and influence of water hardness on caffeine adsorption onto activated carbons. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 93, n. 1, p. 68–77, 2015.
- COUTO JUNIOR, O. M. **Adsorção de cafeína e paracetamol em carvão ativado funcionalizado**. Maringá - PR: Universidade Estadual de Maringá, 2014.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DA ROCHA, O. R. S. et al. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1369–1374, 2012.
- DA SILVEIRA, E. Contaminação emergente. **Pesquisa Fapesp**, v. 230, n. Z, p. 70–71, 2015.
- DANESHVAR, A. et al. Evaluating pharmaceuticals and caffeine as indicators of fecal contamination in drinking water sources of the Greater Montreal region. **Chemosphere**, v. 88, p. 131–139, 2012.
- DAS, S.; DASH, H. R. **Handbook of Metal-Microbe Interactions and Bioremediation**. [s.l.] CRC Press, 2017.
- DAVRANCHE, M. et al. An Easy Determination of the Surface Chemical Properties of Simple and Natural Solids. **Journal of Chemical Education**, v. 80, n. 1, p. 76, 2003.
- DE ANDRADE, J. R. et al. Adsorption of Pharmaceuticals from Water and Wastewater Using Nonconventional Low-Cost Materials: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 9, p. 3103–3127, 2018.
- DE MARIA, C. A. B.; MOREIRA, R. F. A. Cafeína: Revisão sobre métodos de análise. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 99–105, 2007.
- DEMIRBAŞ, E. et al. Removal of Ni(II) from aqueous solution by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: Equilibrium studies. **Bioresource Technology**, v. 84, n. 3, p. 291–293, 2002.
- DONALD L. PAVIA, GARY M. LAMPMAN, GEORGE S. KRIZ, J. A. V. **Introduction to Spectroscopy**. [s.l.] Cengage Learning, 2008.
- DORES, E. F. G. DE C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso – análise preliminar. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 27–36, 2001.
- DUBININ, M. M.; RADUSHKEVICH, L. V. Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal. **Proceedings of the Academy of Sciences**, v. 331–333, p. 875–890, 1947.
- DUONG, D. DO. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. [s.l.] Imperial College Press, 1998.
- FARMACOPEIA BRASILEIRA. **Farmacopeia Brasileira**. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/hotsite/cd_farmacopeia/index.htm>. Acesso em: 1 set. 2016.
- FATTA-KASSINOS, D.; DIONYSIOU, D. D.; KÜMMERER, K. Advanced Treatment Technologies for Urban Wastewater Reuse. In: **The Handbook of Environmental Chemistry**. [s.l.] Springer, 2016. p. 305.
- FERNANDES, R. **Adsorção de cafeína e atrazina em filtros domiciliares de carvão ativado granular**. Campinas - SP: Universidade Estadual de Campinas, 2016.
- FISONE, G.; BORGKVIST, A.; USIELLO, A. Caffeine as a psychomotor stimulant: Mechanism of action. **Cellular and Molecular Life Sciences**, v. 61, n. 7–8, p. 857–872, 2004.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- FÖLDEVÁRI, M. **Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice**. Budapest: Geological Institute of Hungary, 2011.
- FOUST, A. S.; CLUMP, C. W. **Princípios das Operações Unitárias**. 2ª Ed. ed. [s.l.] Ltc, 1982.
- FRAKER, S. L.; SMITH, G. R. Direct and interactive effects of ecologically relevant concentrations of organic wastewater contaminants on *Rana pipiens* tadpoles. **Environmental Toxicology**, v. 19, n. 3, p. 250–256, 2004.
- FRANÇOIS, L. L. **Remoção de cafeína por adsorção em carvão ativado visando o tratamento de efluentes hospitalares**. Porto Alegre - RS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.
- FRANÇOIS, L. L. et al. **Remoção de cafeína por adsorção em carvão ativado**. 5º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente. Bento Gonçalves – RS: 2016
- FREITAS, E. D. et al. **Adsorção de Prata e Cobre por Argila Bentonítica: caracterização do adsorvente pré e pós processo**. XXXVII ENEMP. São Carlos - SP: 2015
- FREITAS, E. D. **Adsorção competitiva de íons prata e cobre em argila bentonítica**. Campinas - SP: Universidade Estadual de Campinas, 2016.
- FREUNDLICH, H.; HATFIELD, H. **Colloid [and] capillary chemistry**. London: Methuen, 1926.
- FROEHLER, S. et al. Tracking Anthropogenic Inputs in Barigui River, Brazil Using Biomarkers. **Water Air and Soil Pollution**, v. 210, p. 33–41, 2010.
- GAMA, M. R. Processos fenton como alternativa na remoção de interferentes endócrinos e outros micropoluentes ambientais. **Revista Virtual de Química**, v. 4, n. 6, p. 777–787. GAMA, M. R. Processos fenton como alternati, 2012.
- GAÑÁN-GÓMEZ, J. et al. Preparation and characterization of activated carbons from impregnation pitch by ZnCl₂. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 17, p. 5976–5979, 2006.
- GASPAR, A. T. F. DA SILVA. **Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora**. Campinas - SP: Universidade Estadual de Campinas, 2003.
- GHISELLI, G. **Avaliação das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas: ocorrência e determinação dos interferentes endócrinos (IE) e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP)**. Campinas - SP: Universidade Estadual de Campinas, 2006.
- GIESCHE, H. Mercury porosimetry: A general (practical) overview. **Particle and Particle Systems Characterization**, v. 23, n. 1, p. 9–19, 2006.
- GOLDSTEIN, J. et al. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: A Text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists**. [s.l.] Springer Science & Business Medi, 2012.
- GOPAL, N. et al. Continuous fixed bed adsorption studies of Rhodamine-B dye using polymer bound adsorbent. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 23, p. 53–58, 2016.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- GRASSI, M. et al. Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process. In: **Emerging Compounds Removal from Wastewater: Natural and Solar Based Treatments**. Giusy Lofr ed. [s.l: s.n.]. p. 15–38.
- GRIM, R. E.; ROWLAND, R. A. **Differential thermal analysis of clay materials and other hydrous materials* Part I**. [s.l.] Urbana, 1942.
- GUGGENHEIM, S.; VAN GROOS, K. A. F. Basline studies of the clay minerals society source clays: thermal analysis. **Clays**, v. 49, n. 5, p. 433–443, 2001.
- GUPTA, V. K.; ALI, I. Removal of ddd and dde from wastewater using bagasse fly ash, a sugar industry waste. **Water Research**, v. 35, p. 33–40, 2001.
- HAN, R. et al. Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves. **Desalination**, v. 245, p. 284–297, 2008a.
- HAN, R. et al. Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 8, p. 2938–2946, 2008b.
- HE, H. et al. A X-ray photoelectron spectroscopy study of HDTMAB distribution within organoclays. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 66, n. 4–5, p. 1180–1188, 2007.
- HEBERER, T.; REDDERSEN, K. **Occurrence and Fate of Pharmaceutical Residues in the Aquatic System of Berlin as an Example for Urban Ecosystems** Berlin, Germany University of Berlin, , 2002.
- HILLS JR., C. G. **An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design**. Madison, Wisconsin: John Wiley & Sons, Inc., 1977.
- HO, Y. S. Citation Review of Lagergren Kinetic Rate Equation on Adsorption Reactions. **Scientometrics**, v. 59, n. 1, p. 171–177, 2004.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, n. November, p. 332–340, 1998.
- HO, Y. S.; OFOMAJA, A. E. Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, n. 1–3, p. 137–142, 2006.
- HOBSON, J. Physical adsorption isotherms extending from ultrahigh vacuum to vapor pressure. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 309, n. 22, p. 2720–2727, 1969.
- HOLTZER, M.; BOBROWSKI, A.; GRABOWSKA, B. Montmorillonite : A Comparison of Methods for Its Determination in Foundry Bentonites. **Metalurgija**, v. 50, n. 2, p. 119–122, 2011.
- IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts. **Pure & Applied Chemistry**, v. 73, n. 1, p. 381–394, 2001.
- JOSS, A. et al. Removal of estrogens in municipal wastewater treatment under aerobic and anaerobic conditions: Consequences for plant optimization. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 11, p. 3047–3055, 2004.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- KALAVATHY M., H. et al. Modelling, analysis and optimization of adsorption parameters for H₃PO₄ activated rubber wood sawdust using response surface methodology (RSM). **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 70, n. 1, p. 35–45, 2009.
- KARAKASSIDES, M. A. An Infrared Reflectance Study of Si-O Vibrations in Thermally Treated Alkali-Saturated Montmorillonites. **Clay Minerals**, v. 34, p. 429–438, 1999.
- KELLER, J.; STAUDT, R. **Gas Adsorption Equilibria - Experimental Methods and Adsorption Isotherms**. [s.l.] Springer, 2005.
- LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, p. 1–39, 1898.
- LAILACH, G. E.; THOMPSON, T. D.; BRINDLEY, G. W. Absorption of pyrimidines, purines, and nucleosides by Li-, Na-, Mg-, and Ca-montmorillonite (Clay-organic studies XII). **Clays and Clay Minerals**, v. 16, n. 4, p. 285–293, 1968.
- LAM, M. W. et al. Aquatic persistence of eight pharmaceuticals in a microcosm study. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 23, n. 6, p. 1431–1440, 2004.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.
- LEUNG, H. W. et al. Pharmaceuticals in tap water: Human health risk assessment and proposed monitoring framework in China. **Environmental Health Perspectives**, v. 121, p. 839–846, 2013.
- LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**. 3th. ed. [s.l.] John Wiley and Sons Inc., 1992.
- LEWINSKY, A. A. **Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis**. New York, NY: Nova Science Publishers Inc., 2007.
- LIMA, L. K. DOS S. **Bioadsorção de íons metálicos em sistemas simples e competitivos preparados a partir de diferentes macrófitas**. Campinas - SP: Universidade Estadual de Campinas, 2015.
- LOOS, R. et al. Polar herbicides, pharmaceutical products, perfluorooctanesulfonate (PFOS), perfluorooctanoate (PFOA), and nonylphenol and its carboxylates and ethoxylates in surface and tap waters around Lake Maggiore in Northern Italy. **Analytical Bioanalytical Chemistry**, v. 387, p. 1469–1478, 2007.
- LOOS, R.; LOCORO, G.; CONTINI, S. Occurrence of polar organic contaminants in the dissolved water phase of the Danube River and its major tributaries using SPELCS-MS(2) analysis. **Water Research**, v. 44, p. 2325–2335, 2010.
- LÜTZENKIRCHEN, J. et al. Potentiometric Titrations as a Tool for Surface Charge Determination. **Croatica Chemica Acta**, v. 85, n. 4, p. 391–417, 2012.
- MAIA, G. S. et al. Affinity Studies between Drugs and Clays as Adsorbent Material. **Chemical Engineering Transactions**, v. 57, p. 583–588, 2017.
- MATEUS, N. B.; BARBIN, D.; CONAGIN, A. Viabilidade de uso do delineamento composto central. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 23, n. 6, p. 1537–1546, 2001.
- MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. [s.l.] McGraw-Hill College, 2004.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- MENEZES, M. L. et al. Determinação de cafeína em urina por injeção direta em HPLC. **Salusvita**, v. 18, n. 2, p. 35–42, 1999.
- MICHAEL CLUGSTON, R. F. **Advanced Chemistry**. Oxford, NY: OUP Oxford, 2000.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria MS Nº 518/2004 Regulation**, 2004.
- MOBASHERPOUR, I.; SALAHI, E.; EBRAHIMI, M. Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu(II) from aqueous solutions onto multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 18, n. 6, p. 792–801, 2014.
- MOORE, D. M.; REYNOLDS JR., R. C. **X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. 2nd Ed. ed. [s.l.] Oxford University Press, 1997.
- NAWROT, P. et al. Effects of caffeine on human health. **Food additives and contaminants**, v. 20, n. 1, p. 1–30, 2003.
- NAZARIO, R. L. et al. **Expressão e sensibilidade à cafeína de receptores adenosinérgicos de peixe zebra (Danio rerio) nos estágios iniciais do desenvolvimento**. XI Salão de Iniciação Científica. Porto Alegre - RS: 2010
- NG, C. et al. Freundlich adsorption isotherms of agricultural by-product-based powdered activated carbons in a geosmin-water system. **Bioresource Technology**, v. 85, n. 2, p. 131–135, 2002.
- PÁDUA, V. **Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano**. [s.l: s.n.].
- PALENSKE, N. M. **Effects of triclosan, triclocarban, and caffeine exposure on the development of amphibian larvae**. Denton: University of North Texas, 2009.
- PINTO, V. G. **Análise comparativa de legislações relativas à qualidade da água para consumo humano na América do Sul**. Belo Horizonte - MG: Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.
- PONNUSAMI, V.; RAJAN, K. S.; SRIVASTAVA, S. N. Application of film-pore diffusion model for methylene blue adsorption onto plant leaf powders. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, n. 3, p. 236–242, 2010.
- PORTINHO, R.; ZANELLA, O.; FÉRIS, L. A. Grape stalk application for caffeine removal through adsorption. **Journal of Environmental Management**, v. 202, p. 178–187, 2017.
- PURANIK, P. .; MODAK, J. .; PAKNIKAR, K. . A comparative study of the mass transfer kinetics of metal biosorption by microbial biomass. **Hydrometallurgy**, v. 52, n. 2, p. 189–197, 1999.
- RAIMUNDO, C. C. M. **Contaminantes emergentes em água tratada e seus mananciais: sazonalidade, remoção e atividade estrogênica**. Campinas - SP: Universidade Estadual de Campinas, 2011.
- RAJIV ASTHANA, ASHOK KUMAR, N. B. D. **Materials Processing and Manufacturing Science**. [s.l.] Elsevier, 2006.
- REICHENBERG, D. Properties of ion-exchange resins in relation to their structure. III. Kinetics of exchange. **Journal of the American Chemical Society**, v. 75, n. 3, p. 589–597, 1953.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- RICHARDSON, J. F.; HARKER, J. H.; BACKHURST, J. R. Particle Technology and Separation Processes. In: **Volume 2 of Coulson and Richardson's Chemical Engineering**. [s.l.] Butterworth-Heinemann, 2002. p. 1208.
- RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processo**. 3ª ed. Campinas - SP: Cárita Editora, 2014.
- ROSA, A. H. et al. Interferentes endócrinos em sistemas aquáticos: origem, distribuição e efeitos ecotoxicológicos. In: **Ecologia de reservatórios e interfaces**. Sorocaba - SP: [s.n.]. p. 354–366.
- ROUQUEROL, J. et al. **Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications**. San Diego: Academic Press, 2013.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 1984.
- SALIHI, E. Ç.; MAHRAMANLIOGLU, M. Equilibrium and kinetic adsorption of drugs on bentonite: Presence of surface active agents effect. **Applied Clay Science**, v. 101, p. 381–389, 2014.
- SANTOS, P. S. **Tecnologia de Argilas aplicada às argilas brasileiras: Fundamentos. Volume 1**. [s.l.] Edgard Blücher Ltda., 1975.
- SCHIRMER, W. N. **Avaliação do desempenho de nanotubos de carbono “cup-stacked” na remoção de compostos orgânicos voláteis (COV) de correntes gasosas**. Florianópolis - SC: Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.
- SHALMASHI, A.; GOLMOHAMMAD, F. Solubility of caffeine in water, ethyl acetate, ethanol, carbon tetrachloride, methanol, chloroform, dichloromethane, and acetone between 298 and 323 K. **Latin American Applied Research**, v. 40, n. 3, p. 283–285, 2010.
- SHIONO, T. et al. Selective decaffeination of tea extracts by montmorillonite. **Journal of Food Engineering**, v. 200, p. 13–21, 2017.
- SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, p. 23–65, 2008a.
- SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Esmectitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores / fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, p. 1–11, 2008b.
- SIMONIN, J. P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 300, p. 254–263, 2016.
- SINGH, B. R. et al. Infra-Red Spectroscopy in Combination With Attenuated Total Biochemists. **Biochemical Education**, v. 26, p. 243–247, 1998.
- SKOOG, D. A. et al. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. Belmont, CA: Cengage Learning, 2013.
- SOTELO, J. L. et al. Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, n. 7, p. 967–974, 2012a.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- SOTELO, J. L. et al. Adsorption of pharmaceutical compounds and an endocrine disruptor from aqueous solutions by carbon materials. **J Environ Sci Health B**, v. 47, n. 7, p. 640–652, 2012b.
- SOTELO, J. L. et al. Study of natural clay adsorbent sepiolite for the removal of caffeine from aqueous solutions: Batch and fixed-bed column operation. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 224, n. 3, p. 15, 2013.
- SOTELO, J. L. et al. Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 240, p. 443–453, 2014.
- SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2ª Ed. ed. [s.l.] Edgard Blücher Ltda., 1992.
- SPILLER, G. A. **Caffeine**. [s.l.] CRC Press, 1997.
- TAHIR, S. S.; RAUF, N. Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. **Chemosphere**, v. 63, n. 11, p. 1842–1848, 2006.
- TAVARES, C.; SAKATA, R. K. Cafeína para o Tratamento de Dor. **Revista Brasileira de Anestesiologia**, v. 62, n. 3, p. 394–401, 2012.
- THOMAS, H. C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. **Journal of the American Chemical Society**, v. 66, n. 2, p. 1664–1666, 1944.
- THOMAS, H. C. Chromatography: a Problem in Kinetics. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 49, n. 2, p. 161–182, 1948.
- THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. **Adsorption Technology and Design**. [s.l.] Elsevier Science & Technology Books, 1998.
- THOMMES, M. et al. **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)** Pure and Applied Chemistry. [s.l.: s.n.].
- TOGOLA, A. E.; BUDZINSKI, H. Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples. **Journal of Chromatography**, v. 1177, p. 150–158, 2008.
- TRAN, H. N.; YOU, S. J.; CHAO, H. P. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 2671–2682, 2016.
- TRAPIDO, M. et al. Emerging micropollutants in water/wastewater: growing demand on removal technologies. **Environ Sci Pollut Res**, v. 21, p. 12217–12222, 2014.
- TREYBAL, R. E. **Mass-Transfer Operations**. 3rd ed. ed. [s.l.] McGraw-Hill Book Company, 1980.
- TUBBS, D.; FREIRE, R. B.; YOSHINAGA, S. Utilização da Cafeína como Indicador de Contaminação Das Águas Subterrâneas Por Esgotos Domésticos No Bairro De Piranema – Municípios De Seropédica E Itaguaí / RJ. **XIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas**, p. 1–9, 2004.
- U.S. PHARMACOPEIA. **Pharmacopeia**. Disponível em: <www.pharmacopeia.cn/USP.ASP>. Acesso em: 20 mar. 2018.
- USEPA. **United States Environmental Protection Agency Special report on environmental endocrine disruption: an effects assessment and analysis** Washington. Washington - DC: [s.n.].

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- VALCÁRCEL, Y. et al. Detection of pharmaceutically active compounds in the rivers and tap water of the Madrid Region (Spain) and potential ecotoxicological risk. **Chemosphere**, v. 84, p. 1336–1348, 2011.
- VELI, S.; ALYÜZ, B. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, p. 226–233, 2007.
- VILLEMURE, G. X-ray diffraction patterns of montmorillonite oriented films exchanged with enantiomeric and racemic tris(2, 2'-bipyridyl) ruthenium(II). **Clays and Clay Minerals**, v. 39, n. 6, p. 580–585, 1991.
- VOLESKY, B.; HOLAN, Z. R. Biosorption of heavy metals. **Biotechnology progress**, v. 11, n. 3, p. 235–50, 1995.
- VYSTAVNA, Y. et al. Pharmaceuticals in rivers of two regions with contrasted socio-economic conditions: occurrence, accumulation, and comparison for Ukraine and France. **Water Air and Soil Pollution**, v. 223, p. 2111–2124, 2012.
- WANG, C. et al. Investigation of pharmaceuticals in Missouri natural and drinking water using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Water Research**, v. 45, p. 1818–1828, 2011.
- WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption carbon from solutions. **Journal Sanitary Engineering Division Proceedings**, v. 89, p. 31–60, 1963.
- WELTY, J. R. et al. **Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer**. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- WESOLOWSKI, M.; SZYNKARUK, P. Thermal decomposition of methylxanthines: Interpretation of the results by PCA. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 93, n. 3, p. 739–746, 2008.
- XU, Z.; CAI, J.-G.; PAN, B.-C. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. **Journal of Zhejiang University-SCIENCE A (Applied Physics & Engineering)**, v. 14, n. 3, p. 155–176, 2013.
- YAN, G.; VIRARAGHAVAN, T.; CHEN, M. A New Model for Heavy Metal Removal in a Biosorption Column. **Adsorption Science Technology**, v. 19, p. 25–43, 2001.
- YANG, K.; XING, B. Adsorption of organic compounds by carbon nanomaterials in aqueous phase: Polanyi theory and its application. **Chemical reviews**, v. 110, n. 10, p. 5989–6008, 2010.
- YANG, R. T. **Adsorbentes - Fundamentals and Applications**. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 2003.
- YOON, Y. H.; NELSON, J. H. Application of Gas Adsorption Kinetics I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life. **American Industrial Hygiene Association Journal**, v. 45, n. 8, p. 509–516, 1984.
- YU, Y.; ZHUANG, Y.-Y.; WANG, Z.-H. Adsorption of Water - Soluble Dye onto Functionalized Resin. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 242, p. 288–293, 2001.
- ZHOU, Q. et al. Changes in the surfaces of adsorbed para-nitrophenol on HDTMA organoclay-The XRD and TG study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 307, n. 1, p. 50–55, 2007.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ZHU, S.; CHEN, H.; LI, J. Sources, distribution and potential risks of pharmaceuticals and personal care products in Qingshan Lake basin, Eastern China. **Environmental Safety**, v. 96, p. 155–159, 2013.