



Universidade de Brasília

Instituto de Química

Talita da Silva Campos

**ANÁLISE DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DA CAFEÍNA EM
DIFERENTES ADSORVENTES E DIMENSIONAMENTO DE UM PRÉ-
PROJETO DE UMA UNIDADE DE ADSORÇÃO**

Brasília - DF

2020

Talita da Silva Campos

**ANÁLISE DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DA CAFEÍNA EM
DIFERENTES ADSORVENTES E DIMENSIONAMENTO DE UM PRÉ-
PROJETO DE UMA UNIDADE DE ADSORÇÃO**

Trabalho de conclusão de curso em Química Tecnológica, apresentado ao Instituto de Química da Universidade de Brasília, como parte das exigências para a obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica.

Brasília, de 18 de dezembro de 2020.

Orientador (a): Prof. Dr. José Joaquín Linares León

Brasília - DF

2020

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ter me concedido o fôlego de vida, por te recolhido todas minhas lágrimas em teu odre, pelos livramentos de morte, e por ter permitido que eu tivesse saúde e determinação para concluir este trabalho.

À minha mãe Margaret Helier, por te me ensinado a palavra de Deus, obrigada por todas as orações que fizeste para mim as quais foram essenciais para me dar ânimo e disposição nos dias mais difíceis.

Aos meus irmãos Áquila Estevão, Calebe Josué, Camila Cafe, Suelber Matheus, que mesmo de longe sempre me incentivaram a prosseguir e nunca desistir, obrigada por tudo que estão fazendo por mim. Em especial a minha irmã Camila Cafe, que esteve comigo durante quase toda a graduação, obrigada pela união e companheirismo que mantivemos durante o curso.

Aos meus amigos da UnB: Ana Carolina, Felipe Crispim, Larissa Wanzeller, Luan Martinho, Lucas Pereira, Tatiane Gomes e William Jorge, pela companhia, companheirismo e apoio durante todo período da graduação. Muito obrigada por tudo que compartilhamos juntos.

Ao meu orientador José Joaquin, por ter me aceitado como aluna de TCC, obrigada pelas correções, sem elas este trabalho não apresentaria a qualidade que tem, obrigada pela atenção e dedicação em responder todas minhas dúvidas, obrigada por ter se dedicado ao máximo nesse final de semestre para melhoria deste trabalho. Meu sincero agradecimento a você.

À minha ex-orientadora de iniciação científica Andressa Vasques, pela oportunidade que me permitiu ter participado de seu projeto sobre adsorção. Todos os conhecimentos absorvidos durante esse período foram fundamentais para a consolidação deste trabalho.

À professora Maria Betânia, pelas correções e ensinamentos nesse último semestre que me permitiram desenvolver este trabalho.

Aos professores do Instituto de Química (IQ) e do Instituto de Física (IF), que contribuíram para minha formação intelectual ao longo do curso.

“Não te mandei eu? Sê forte e corajoso; não temas, nem te espantes, porque o SENHOR, teu Deus, é contigo por onde quer que andares.”

(Josué 1:9)

RESUMO

Os fármacos são compostos ativos necessários para o restabelecimento da saúde física e mental. Entretanto, o consumo crescente e, sobretudo, o acesso fácil de medicamentos sem prescrição médica são fatores que contribuem para o aumento da concentração desses compostos em águas superficiais e subterrâneas. Em decorrência de suas propriedades físico-químicas, os fármacos são altamente resistentes aos tratamentos biológicos e físico-químicos adotados nas estações de tratamento de esgoto e água, respectivamente, sendo necessário acudir a tecnologias alternativas que permitam uma eficaz remoção. Dentro desse conjunto de compostos se encontra a cafeína, estimulante do sistema nervoso central, que faz parte da composição de diversos medicamentos, como analgésicos e antigripais. A cafeína também é encontrada em uma variedade de produtos alimentícios, fator este, que favorece para o aumento de sua concentração no meio ambiente. Sua presença em corpos receptores pode causar efeitos adversos, como interferência no desenvolvimento embrionário de seres aquáticos. Um dos possíveis tratamentos alternativos é a adsorção, onde um adsorvente de alta área superficial possui a capacidade de reter solutos que interajam com a superfície. O escopo deste trabalho é realizar uma pesquisa bibliográfica de adsorventes usados para adsorver cafeína, levantando dados de isotermas e cinéticas para realizar um projeto de uma unidade de adsorção de cafeína que atendesse a eventuais demandas industriais. Em síntese, todos os adsorventes estudados apresentaram boa afinidade com as moléculas de cafeína e, conseqüentemente, são promissores para serem aplicados na remoção de cafeína. Por fim, foram dimensionados, por meio de dados de curvas de ruptura, duas colunas de adsorção, para os adsorventes: argila Verde-lodo calcinada e carvão ativado granular. A coluna de adsorção contendo partículas adsorventes de carvão ativado granular foi a que possuiu menor custo, já que para adsorver uma mesma quantidade de cafeína, a quantidade necessária deste adsorvente, foi menor.

Palavras-chaves: Compostos farmacêuticos; Cafeína; Adsorção em leito fixo; Argila; Carvão ativado.

ABSTRACT

Drugs are active compounds required for the recovery of the physical and mental health. Nevertheless, the growing consumption and, mainly, the easy access have contributed to the appearance of these compounds in surface and underground Waters. Owing to their physico-chemical properties, drugs are highly resistant to the biological treatments used in wastewater treatment plant, making necessary the adoption of alternative technologies that guarantee their complete removal. Caffeine belongs to this type of compounds. It is a stimulant of the central nervous system and is introduced in the formulation of diverse drugs, such as analgesic and anti-flu. Caffeine is also added to a variety of food products, which further contributes to increase their presence in the environment. When present in hydric bodies, it causes adverse effect in the embryonic development of the aquatic fauna. Adsorption is one of the alternative treatments, based on the capacity of an adsorbent to retain solutes that interact with its high surface area. The scope of this study is to perform a bibliographic search of adsorbents used to retain caffeine, obtaining information about isotherms and kinetics, used to design an adsorption unit to attend to industrial requirements. In summary, all the studied adsorbents present affinity for caffeine and, consequently, are promising for application in caffeine removal. At last, two fixed bed were design based on breakthrough curves for granular activated carbon and green-clay from calcinated sludge. The adsorption column containing granular activated carbon was the most economic since it required the smallest carbon loading.

Keywords: Drugs; Caffeine; Fixed-bed adsorption; Clay; Activated carbon.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fórmula estrutural da cafeína.....	6
Figura 2. Principais rotas de transporte de cafeína	7
Figura 3. Faixa média de concentração de cafeína encontrada na água das capitais brasileiras estudadas e as instituições responsáveis pelas coletas	8
Figura 4. Fenômeno de adsorção e estrutura porosa do carvão ativado. Os poros são classificados macro, meso e microporos de acordo com o tamanho	12
Figura 5. Possíveis formas das isotermas de adsorção	14
Figura 6. Representação esquemática de um sistema de adsorção em leito fixo com dois leitos em paralelo.....	18
Figura 7. Sistema simples de adsorção em leito fixo, em que a vazão do efluente a ser tratado é ascendente.....	19
Figura 8. Exemplo de curva de ruptura e seus principais pontos	20
Figura 9. Movimento da ZTM ao longo da coluna de adsorção em leito fixo e a curva de ruptura real e ideal	21
Figura 10. Isoterma de adsorção da cafeína em solução aquosa, ajustadas segundo o modelo de Langmuir e de Freundlich	22
Figura 11. Ajustes da isoterma de adsorção da cafeína em BC-H ₃ PO ₄	24
Figura 12. Ajustes da isoterma de adsorção da cafeína em CO-HNO ₃	25
Figura 13. Isotermas de adsorção da cafeína em argila Verde-Lodo. (a) Isoterma a 15 °C; (b) Isoterma a 25 °C; (c) Isoterma a 40 °C; (d) Isoterma a 60 °C	27
Figura 14. Etapas empregadas na síntese de carvões ativados a partir do engaço da uva	29
Figura 15. Isoterma de adsorção da cafeína em CAE85%, ajustada aos modelos de Freundlich, Langmuir e Sips.....	30
Figura 16. Curvas de ruptura obtidas nos ensaios de adsorção de cafeína em coluna de leito fixo, empregando-se o adsorvente proveniente da borra de café e o carvão de ossos.....	31
Figura 17. Curva de ruptura para a argila Verde-lodo calcinada	32
Figura 18. Curvas de ruptura obtidas para diferentes quantidades de carvão ativado granular	32

Figura 19. Relação entre o custo e o diâmetro do leito de adsorção para o adsorvente argila Verde-lodo calcinada	43
Figura 20. Relação entre o custo e o diâmetro do leito de adsorção para o adsorvente carvão ativado granular	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades da cafeína	6
Tabela 2. Processos complementares aos convencionais	9
Tabela 3. Principais diferenças entre a adsorção química e adsorção física.....	11
Tabela 4. Principais características dos modelos mais empregados no ajuste de isotermas de adsorção	17
Tabela 5. Resultados dos ajustes	23
Tabela 6. Resultados dos ajustes não lineares para isoterma de adsorção empregando carvão BC-H ₃ PO ₄	24
Tabela 7. Resultados dos ajustes para isoterma de adsorção empregando carvão CO-HNO ₃	26
Tabela 8.	27
Tabela 9. Resultados dos ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich	30
Tabela 10. Capacidades de adsorção e condições experimentais	35
Tabela 11. Características do efluente a ser tratado	36
Tabela 12. Massas de adsorvente necessária para o processo de remoção da cafeína por adsorção	36
Tabela 13. Densidade aparente dos adsorventes.....	37
Tabela 14. Volume dos leitos de adsorção	37
Tabela 15. Resultados dos cálculos para determinar o melhor diâmetro da coluna de adsorção empregando-se argila Verde-lodo calcinada	41
Tabela 16. Resultados dos cálculos para determinar o melhor diâmetro da coluna de adsorção empregando-se o carvão ativado granular	42
Tabela 17. Parâmetros de projeto utilizando argila Verde-lodo calcinada	45
Tabela 18. Parâmetros de projeto utilizando carvão ativado granular	46

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BC-H ₃ PO ₄	Tratamento da borra de café com ácido fosfórico
CAE85%	Carvão ativado impregnado com ácido fosfórico 85 %
CE	Contaminantes Emergentes
Cl	Cloro
CO-HNO ₃	Tratamento de ossos de animais com ácido nítrico
DF	Distrito Federal
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
F	Flúor
HNO ₃	Ácido nítrico
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico
MS	Mato Grosso do Sul
N	Nitrogênio
pH	Potencial Hidrogeniônico
RS	Rio Grande do Sul
S	Enxofre
ZTM	Zona de Transferência de Massa

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO.....	iv
ABSTRACT	v
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. Objetivos gerais	3
2.2. Objetivos específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. Compostos farmacêuticos.....	4
3.1.1. Cafeína	5
3.2. Métodos complementares para remoção de microcontaminantes	9
3.2.1. Processo de Adsorção.....	10
3.2.2. Propriedades do carvão ativado	11
3.2.3. Isotermas de adsorção	13
3.2.4. Adsorção em coluna de leito fixo	17
4. CENÁRIO.....	22
Dados bibliográficos sobre	22
4.1. adsorção da cafeína em diferentes adsorventes.....	22
4.2. Bases para o projeto do adsorvedor de cafeína.....	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1. Obtenção das capacidades de adsorção mediante curvas de ruptura.....	34
5.2. Determinação das massas de adsorventes	35
5.3. Determinação do volume do leito poroso adsorvente	37
5.4. Estimativa do melhor diâmetro para a coluna de adsorção em leito fixo.....	38
5.5. Resumo do pré-projeto da unidade de adsorção de cafeína.....	44

6. CONCLUSÕES	47
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	48
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49

1. INTRODUÇÃO

A fim de proporcionar uma melhor qualidade de vida aos seres humanos, a indústria farmacêutica sempre lança novos medicamentos no mercado farmacêutico. Isto tem um impacto direto no aumento do consumo desses compostos. Outros fatores como o crescimento populacional, aumento da expectativa de vida da população, bem como o acesso fácil a medicamentos sem prescrição médica nas farmácias também favorecem para o crescente aumento no consumo de fármacos. De acordo com o Conselho Federal de Farmácia, o Brasil está na lista dos dez países que mais consomem compostos farmacêuticos no mundo.¹ Sendo assim, as pessoas idosas, as quais apresentam mais frequentemente problemas crônicos de saúde, são os consumidores principais. Cerca de 42 % das pessoas sexagenárias consomem, em média, mais de cinco medicamentos por dia.²

Atualmente, a detecção constante de fármacos em ambientes aquáticos naturais, mediante métodos analíticos, decorre principalmente do aumento consolidado do consumo de medicamentos por parte das populações. Em razão de causarem efeitos adversos, como toxicidade aquática, seleção de bactérias patogênicas resistentes e genotoxicidade, os fármacos se enquadram no grupo dos contaminantes emergentes e, por esta razão, necessitam ser constantemente monitorados no meio ambiente.³ Os termos micropoluentes ou microcontaminantes são os mais utilizados para referir-se aos fármacos, uma vez que são frequentemente encontrados no meio ambiente em concentrações da ordem de microgramas por litro ou inferiores.⁴

Geralmente, os compostos farmacêuticos atingem constantemente a rede de coleta de esgoto através de excreções humanas e pelo descarte inadequado de restos de medicamentos (vencidos ou não) nas instalações sanitárias. Nas estações de tratamento de esgoto (ETE), entretanto, esses compostos são extremamente resistentes aos tratamentos convencionais, sendo removidos apenas parcialmente. Portanto, a ocorrência de fármacos no meio ambiente deve-se, sobretudo, ao lançamento de efluentes de ETE em corpos receptores. Ademais, os fármacos também podem atingir águas superficiais via lançamento de esgoto bruto, efluentes industriais e lixiviados de aterros, tratados ou não.⁵

De maneira idêntica ao que ocorre nas ETE, os fármacos presentes nos mananciais, os quais são coletadas para potabilização, passam incólumes nas estações de tratamento de água (ETA) convencionais. Por conseguinte, essas substâncias bioquimicamente ativas são encontradas nas águas destinadas para o consumo humano.⁶

A cafeína é uma substância ativa frequentemente empregada na formulação de diversos medicamentos como diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno e gemfibrozil, como também está presente em diversos produtos alimentícios altamente consumidos pelas populações. Sua presença tem sido evidenciada em águas tratadas de várias capitais do Brasil em concentrações na faixa de $\mu\text{g.L}^{-1}$.⁷ Isto demonstra seu caráter recalcitrante perante os tratamentos convencionais. Para remover completamente os fármacos de efluentes, tratamentos terciários ou complementares necessitam ser empregados nas estações de tratamento de efluentes. Membranas de filtração, reatores com membrana, adsorção e processos de oxidação avançados são exemplos de tecnologias avançadas, as quais podem ser adotadas pelas estações.⁸

Estudos apresentados na literatura tem demonstrado que a tecnologia de remoção de cafeína mediante adsorção é uma alternativa de provada eficácia.⁹⁻¹¹ Com base em todo o exposto, neste trabalho se propõe realizar uma pesquisa bibliográfica sobre dados de capacidade de adsorção da cafeína sobre diferentes adsorventes. A partir desses dados e curvas de ruptura, realizou-se um pequeno projeto junto com a pré-avaliação econômica de uma unidade proposta para tratar um hipotético efluente poluído com cafeína.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos gerais

Investigar diferentes tipos de adsorventes, presentes na literatura, que foram empregados na adsorção de cafeína de soluções aquosas. Com base nisto, e mediante dados de curvas de ruptura desses adsorventes, dimensionar colunas de adsorção para remover moléculas de cafeína de um efluente hipotético advindo de indústria farmacêutica.

2.2. Objetivos específicos

- Estudar o comportamento das isotermas de adsorção da cafeína nos diferentes tipos de adsorventes;
- Determinar a capacidade de adsorção dos adsorventes para o tempo de ruptura em que a concentração do efluente seja 5 % da concentração do afluente;
- Determinar a quantidade de cafeína a ser adsorvida do efluente da indústria farmacêutica para o período de 12h;
- Determinar as massas necessárias de adsorventes para adsorver a quantidade de cafeína a ser adsorvida durante 12h;
- Determinar os seguintes parâmetros de projeto: volume, diâmetro, altura, espessura, peso e custo da coluna de adsorção.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Compostos farmacêuticos

Compostos farmacêuticos são substâncias ativas sintetizadas com o propósito de promoverem o bem-estar social. Atualmente, para a maioria das doenças, existe uma ou mais possibilidades de tratamento em que se emprega como agente principal os fármacos. Estes, portanto, são altamente consumidos por seres humanos que apresentam algum problema de saúde. Segundo Aquino *et al.*,³ a partir do momento em que essas substâncias ativas e complexas são inseridas pelo organismo, ocorre sua absorção e distribuição pelo corpo. Seguidamente, esses compostos são metabolizados total ou parcialmente para, finalmente, serem excretados pelo organismo através das fezes e/ou urina.¹² Desse modo, esses compostos ativos presentes na formulação dos remédios atingem constantemente a rede de coleta de esgoto urbano em suas formas originais, conjugadas ou como metabólitos.

Em geral, o esgoto doméstico precisa passar por uma sequência de etapas de tratamento a fim de reduzir ou eliminar a sua carga poluidora e, assim, atender aos padrões de descarte em vigor antes de ser lançado no corpo receptor.¹³ Esse efluente frequentemente é tratado nas estações de tratamento de esgoto (ETE) convencionais, as quais empregam o processo biológico de lodos ativados ou reator anaeróbico de fluxo ascendente como etapa primordial do tratamento em que se remove a fração solúvel da matéria orgânica. Os fármacos presentes no esgoto, entretanto, não são completamente removidos, e acabam sendo inclusos nas águas superficiais que serão tratadas para o abastecimento humano. Conseqüentemente, isto constitui a principal inconveniência do tratamento convencional adotado na maioria das ETE. Portanto, essas estações representam um dos principais focos de disposição de fármacos em ambientes hídricos.^{14,15}

Com a finalidade de tornar as águas de mananciais apropriadas para o consumo humano, as estações de tratamento de água (ETA) convencionais adotam uma série de etapas a fim de remover, principalmente, material particulado e micro-organismos. Assim sendo, a água a ser potabilizada passa pelas seguintes etapas de tratamento: coagulação-floculação, sedimentação ou flotação, filtração e desinfecção.¹³ Analogamente ao que ocorre nas ETE, esse tipo de tratamento também

é ineficiente para remover por completo os compostos farmacêuticos presentes nos corpos receptores.

De acordo com Floripes *et al.*,⁸ o tratamento biológico adotado pelas ETE remove mais facilmente compostos simples (biodegradáveis), enquanto compostos com estruturas mais complexas os quais apresentam anéis aromáticos substituídos, grupos nitrogenados ou átomos de cloro são mais difíceis de serem degradados pela microbiota. Em geral, os fármacos possuem estruturas químicas complexas, em muitas ocasiões aromáticas e com grande número de substituintes, como átomos de N, Cl, F, S. Isso os torna, em linhas gerais, muito recalcitrantes e com baixa biodegradabilidade¹⁶. Por outro lado, é habitual encontrar esses compostos em ordens de concentração de $\mu\text{g.L}^{-1}$ ou mg.L^{-1} , convertendo-os nos chamados microcontaminantes ou micropoluentes.¹⁷

É certo também que a presença de fármacos em águas superficiais não apenas é resultado do lançamento de efluentes de ETE, mas também resulta da disposição de efluentes industriais e lixiviados de aterro, tratados ou não, bem como de esgoto sanitário bruto.⁸ Portanto, a existência de mais de um foco de disposição de fármacos no meio ambiente contribui de forma favorável para elevar as concentrações desses compostos nos corpos hídricos.

Diante do exposto, o manuseio dos compostos farmacêuticos deve ser muito cuidadoso, já que sua presença como resíduo no meio ambiente pode ter graves consequências para os ecossistemas. Segundo Bisognin *et al.*,¹⁸ a estabilidade e a persistência por longos períodos constituem as principais desvantagens da presença de fármacos em ambientes aquáticos. Além disso, as atenções têm-se voltado para os fármacos antimicrobianos, que conforme Montagner *et al.*⁷ indicam, essa classe de fármacos é responsável por aumentar a quantidade de bactérias resistentes.

3.1.1. Cafeína

A cafeína é um composto químico frequentemente empregado como matéria-prima na formulação de medicamentos, como por exemplo, analgésicos, antigripais e inibidores de apetite, pois apresenta a propriedade principal de estimular o sistema nervoso central. A cafeína é integrada dentro da classe de compostos denominados metilxantinas. Além das *propriedades médicas*, a cafeína é um composto presente em

vários alimentos como cafés, chás, colas, chocolate, guaraná, condimentos, assim como no tabaco. Na Figura 1, é apresentada a fórmula estrutural da cafeína, com a presença de anéis heterocíclicos contendo átomos de nitrogênio, os que a dotam de propriedades alcalinas.

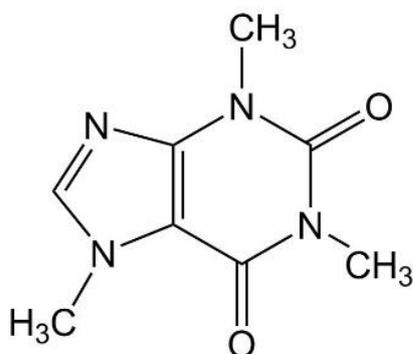


Figura 1. Fórmula estrutural da cafeína

Na Tabela 1, é possível visualizar algumas propriedades físico-químicas da cafeína onde se destaca sua elevada solubilidade em água. Em temperatura ambiente, a cafeína pura consiste em um sólido branco inodoro.

Tabela 1. Propriedades da cafeína¹⁹

Massa molar (g.mol ⁻¹)	194,2
Ponto de fusão a 1 atm (°C)	235
Solubilidade em água a 20°C e 1 atm (g.L ⁻¹)	20
Densidade a 21 °C (g.cm ⁻³)	1,23
Ponto de sublimação a 1 atm (°C)	178

No organismo, a cafeína é facilmente metabolizada, com percentual de excreção na sua forma original de 1 a 10 % da quantidade de cafeína consumida.²⁰ A média mundial de consumo de cafeína por pessoa varia de 70 a 76 mg por dia,²¹ e por esta razão, a cafeína é frequentemente encontrada em altas concentrações no esgoto sanitário bruto. Apesar da cafeína possuir certa biodegradabilidade,²² o tratamento nas ETE convencionais não permite sua completa degradação.²³ Isto possibilita o despejo do efluente tratado com resquícios de cafeína, o que pode causar efeitos adversos nos seres aquáticos.²⁴ Além disso, a cafeína pode ser encontrada

nas águas destinadas ao abastecimento público, posto que a água a ser potabilizada é captada nesses mananciais impactados.

Na Figura 2, é possível visualizar as diferentes rotas de transporte de cafeína no ambiente. Inicialmente, a cafeína pode atingir o esgoto bruto a partir de excreções urinárias e pelo descarte de resíduos de medicamentos, alimentos e bebidas em pias e/ou vasos sanitários. Em seguida, o esgoto bruto contaminado com cafeína é canalizado até a estação de tratamento de esgoto ou descartado sem nenhum tratamento prévio em águas superficiais. Assim como nas ETE, os processos convencionais de tratamento adotados nas ETA são ineficientes para remover a cafeína por completo e, conseqüentemente, a água para consumo humano acaba sendo contaminada ²⁴.



Figura 2. Principais rotas de transporte de cafeína²⁴

A presença de cafeína em água potável vem sendo investigada por pesquisadores de vários países. Santos *et al.*,²⁵ por exemplo, monitoraram a cafeína e outros cinco compostos farmacêuticos em águas residuais afluentes e efluentes de estações de tratamento de água da Espanha. Com exceção do diclofenaco, todos os fármacos foram detectados. A cafeína foi detectada em concentrações médias de 6,17 µg.L⁻¹ e 2,02 µg.L⁻¹ nas águas residuais afluentes e efluentes, respectivamente.

No Brasil, Canela *et al.*²⁴ investigaram os níveis de cafeína em cem amostras de água tratada provenientes de vinte e uma capitais estaduais e do Distrito Federal (DF). Apenas sete dessas amostras não apresentaram cafeína em sua composição. Conforme a Figura 3, as capitais apresentaram grande variação nos níveis de concentração de cafeína. Em síntese, a maior faixa média de concentração de cafeína foi detectada nos estados do Mato Grosso do Sul (MS) e Rio Grande do Sul (RS).

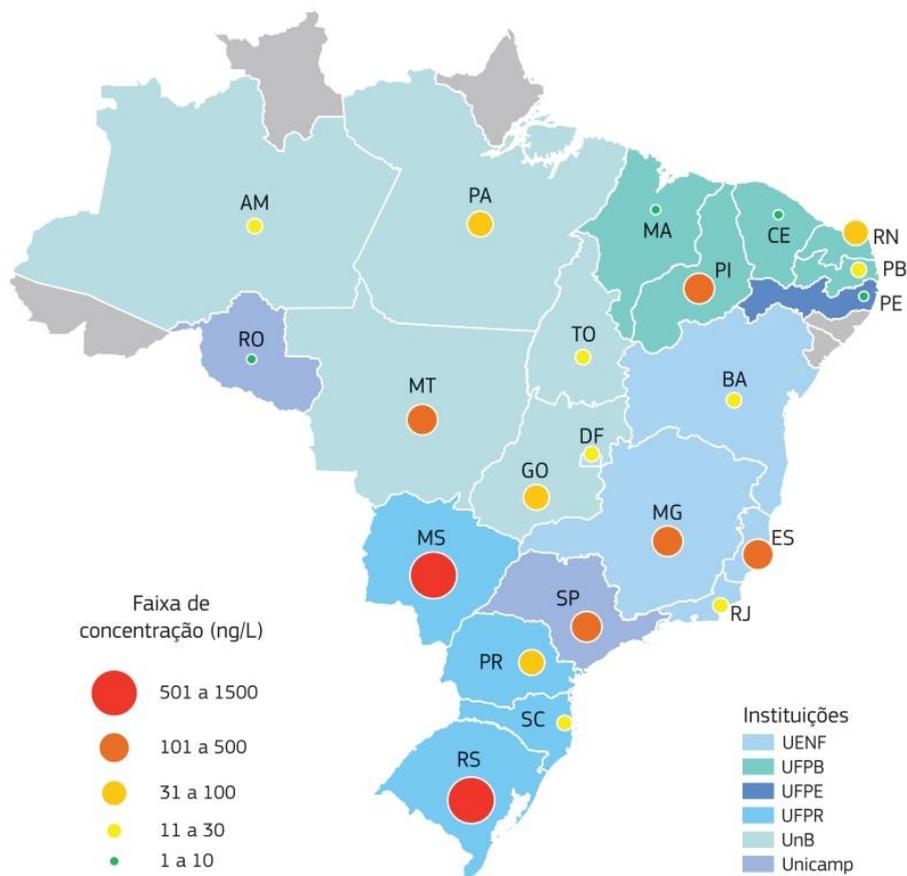


Figura 3. Faixa média de concentração de cafeína encontrada na água das capitais brasileiras estudadas e as instituições responsáveis pelas coletas²⁴

Segundo estes autores, no Brasil a presença de cafeína em águas superficiais deve-se principalmente ao aporte de esgoto sanitário, porquanto a prática de descarte de esgoto bruto em rios ainda é muito recorrente no País²⁴. Assim sendo, a cafeína presente em águas naturais, pode causar efeitos adversos em micro-organismos, peixes e anfíbios. Em concentrações superiores a 300 mg.L⁻¹, um estudo revelou que a cafeína provocava a morte de embriões do peixe bandeirinha, enquanto que em concentrações de 150 mg.L⁻¹ afetava o desenvolvimento embrionário desses peixes.²⁶

A detecção de cafeína em mananciais pode indicar muitas vezes a contaminação por esgoto como também a presença de outros contaminantes emergentes, principalmente, interferentes endócrinos, já que o esgoto sanitário apresenta muitos compostos que causam alterações no sistema endócrino de organismos aquáticos.²⁷ Dessa forma, em conformidade com Montagner *et al.*,⁷ a cafeína é considerada como marcador químico de contaminação antrópica.

3.2. Métodos complementares para remoção de microcontaminantes

Uma vez que os processos convencionais utilizados nas plantas de tratamento de águas residuárias são insuficientes na degradação de micropoluentes, de acordo com Clemente *et al.*,²⁸ é necessário empregar sistemas terciários ou avançados de tratamento a fim de remover por completo esses contaminantes. Na Tabela 2, é apresentado as vantagens e desvantagens de alguns métodos de tratamento complementares aos convencionais.

Tabela 2. Processos complementares aos convencionais

Método	Vantagens	Desvantagens
Membranas de Filtração	Retêm grandes quantidades de CE	Não degrada CE Entupimento da membrana
Reatores com membrana	Capazes de degradar CE	Alto custo de operação Incapazes de degradar substâncias muito solúveis em água e recalcitrantes
Processos de oxidação avançados (POAs)	Capazes de oxidarem CE resistentes e refratários	Custo elevado Subprodutos podem ser mais tóxicos e resistentes
Adsorção em carvão ativado	Remoção de compostos orgânicos	Difícil regeneração Capacidade de remoção limitada pelo tempo de contato

CE: contaminantes emergentes

3.2.1. Processo de Adsorção

O processo de adsorção é uma técnica frequentemente aplicada na remoção de contaminantes emergentes devido à sua elevada seletividade.³⁴ A adsorção é um processo de transferência de massa de um ou mais componentes de uma fase fluida para a superfície externa de um sólido poroso. Esse fenômeno de superfície ocorre em virtude da existência de um gradiente de concentração entre os componentes presentes na fase fluida e os componentes retidos nas partículas adsorventes. As moléculas que migram espontaneamente para a superfície do sólido são denominadas de adsorvato ou adsorbato, enquanto a superfície pela qual essas espécies se concentram é designada de adsorvente.²⁹

O processo de acúmulo de espécies na interface de um material sólido depende tanto das propriedades físicas e químicas do material adsorvente como das propriedades das moléculas adsorvidas. Conforme Coelho e Rozário,³⁰ as propriedades físicas dos adsorventes dependem principalmente do tamanho dos poros e da área superficial específica. Por outro lado, as propriedades químicas são dependentes da natureza dos grupos presentes na superfície do adsorvente. Já as características mais relevantes do adsorvato são a polaridade, tamanho molecular e as propriedades ácidas ou básicas. Estas podem influenciar significativamente no processo de adsorção.

Na transferência de massa do tipo sólido-fluido, as espécies adsorvidas podem interagir física ou quimicamente com as partículas adsorventes. A maneira como vão interagir dependerá da natureza das forças envolvidas na adsorção.²⁹ Em síntese, quando o adsorvato interage com a superfície do adsorvente mediante forças intermoleculares de Van der Waals, pressupõe-se que ocorreu adsorção física ou fisissorção. Nela, a energia liberada quando uma molécula ou íon é adsorvido fisicamente é da mesma ordem de grandeza da entalpia de condensação e, por esta razão, as moléculas fisicamente adsorvidas retêm sua identidade. Em contrapartida, quando o adsorvato une-se à superfície do adsorvente através de ligações químicas, ocorre adsorção química ou quimissorção. Neste caso, as moléculas do adsorvato podem ser decompostas em virtude das forças de valências dos átomos da superfície do adsorvente. Portanto, na adsorção química as moléculas se encontram fortemente ligadas à superfície; como resultado, a entalpia de adsorção química é superior à da

adsorção física.³¹ É importante destacar também que, na adsorção física, existe a possibilidade de formar sobre a superfície do material adsorvente multicamadas de adsorvato. Já na adsorção química, forma-se apenas monocamada. Dessa forma, enquanto a fisissorção é inespecífica, a quimissorção é altamente específica, pois apenas as moléculas do fluido capazes de interagirem com os sítios ativos são adsorvidas.²⁹ Além disso, uma mesma molécula pode ser adsorvida fisicamente em baixas temperaturas, e com a elevação da temperatura ser adsorvida quimicamente.³² apud³³ Na Tabela 3, é possível visualizar as principais diferenças entre a quimissorção e a fisissorção.

Tabela 3. Principais diferenças entre a adsorção química e adsorção física²⁹

Quimissorção	Fisissorção
Interação forte - Ligação química	Interação fraca - Van der Waals
Sítios ativos - Monocamada	Multicamada
Específica	Inespecífica
Difícil regeneração	Fácil regeneração
Localizada - Sítios ativos	Não localizada
Altera a natureza química do adsorvato	Não altera a natureza química do adsorvato
Calor envolvido na faixa de 200 kcal/mol	Calor envolvido na faixa de 20 kcal/mol

3.2.2. Propriedades do carvão ativado

Carvão ativado é um material constituído principalmente de carbono com elevada porosidade interna, e isto lhe confere a característica de possuir grande capacidade de adsorção.³⁵ Por essa razão, o carvão ativado pode ser utilizado tanto como adsorvente quanto como suporte de catalisador.³⁶ Segundo Gomide,³⁷ a propriedade mais importante de um adsorvente é sua área interfacial, ou seja, a área exposta pela estrutura porosa do carvão. Desse modo, a área de adsorção aumenta consideravelmente quando as moléculas a serem adsorvidas apresentam dimensões da mesma ordem de grandeza dos poros do adsorvente.

Qualquer material com alto teor de carbono pode ser empregado como agente precursor de carvões ativados. São exemplos materiais de origem verde como casca de coco, turfas, madeiras, ou materiais de origem fóssil como o coque do petróleo. A produção de carvões envolve basicamente duas etapas, a carbonização ou pirólise e a ativação ou oxidação. A primeira etapa é feita na ausência de ar e em temperaturas entre 500 e 800 °C a fim de modificar quimicamente o material. Já a segunda etapa visa aumentar o número de poros do material, sendo efetuada com gases oxidantes em temperaturas de 800 a 900 °C.³⁶ Dessa forma, no processo de produção do carvão, este ganha porosidade o que aumenta notavelmente sua área superficial a centenas ou milhares de m²/g de material. Forma-se uma estrutura que se assemelha a “uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores”,³⁶ conforme pode ser observado na Figura 4. Em suma, é nessa rede porosa que ocorrerá a retenção das espécies a serem adsorvidas.

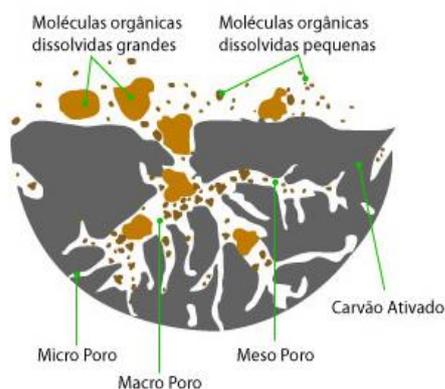


Figura 4. Fenômeno de adsorção e estrutura porosa do carvão ativado. Os poros são classificados macro, meso e microporos de acordo com o tamanho (**Fonte:** <http://www.macroventa.com.br/carvao-ativado.php>)

De acordo com Lopes,³⁸ os carvões ativados possuem a tendência de ser hidrofóbicos ou organofílicos, e por isso são constantemente utilizados na adsorção de compostos orgânicos. Em geral, a superfície do carvão ativado pode conter grupos ácidos ou básicos, a depender das condições de produção e da temperatura do processo de oxidação.²⁹ Um adsorvente cuja superfície é ácida contém geralmente os seguintes grupos orgânicos: carboxílico, fenol, carbonila, anidrido carboxílico e ciclo peróxido. Já aqueles que apresentam superfície básica são constituídos principalmente pelo grupo funcional pirano.³⁶ As propriedades químicas do carvão,

portanto, são dependentes tanto da natureza como da presença ou ausência desses grupos sobre a superfície do carvão. Em resumo, o poder adsorptivo do carvão ativado é decorrente não só de sua elevada área interfacial, mas também da presença de diferentes grupos funcionais de superfície. De acordo com Fukumoto e Kuroda,³⁹ para um determinado contaminante, a capacidade do adsorvente em retê-lo sobre sua superfície vai depender principalmente das condições experimentais empregadas no processo adsorptivo, como pH, temperatura, tempo de contato e agitação, e também das propriedades do adsorvente, como tamanho e distribuição de poros, volume, presença ou ausência de grupos funcionais de superfície, teor de cinzas, dentre outros.

3.2.3. Isotermas de adsorção

Quando uma solução é colocada em contato com um material capaz de concentrar em sua superfície constituintes dessa solução, ocorre espontaneamente a migração de um ou mais solutos para a superfície do material, até sua completa saturação. A força motriz que causa essa modificação no sistema consiste no gradiente de concentração existente entre a solução e o material. Assim sendo, existe uma tendência natural de ocorrer transferência de massa entre duas substâncias ou fases que não estão no equilíbrio.

A relação de equilíbrio existente entre o soluto adsorvido na superfície do carvão ativado e o soluto não adsorvido na solução, em temperatura fixa, portanto, é descrita pelas isotermas de adsorção. Estas são obtidas experimentalmente por meio de ensaios de adsorção em que concentrações diferentes do adsorvato são colocadas em contato com uma quantidade fixa de adsorvente. Geralmente, o equilíbrio de adsorção é atingido quando não ocorre variações perceptíveis na concentração de soluto presente na solução em contato com as partículas adsorventes. Portanto, o estudo das isotermas de adsorção é de suma importância para obter conhecimentos acerca da interação entre adsorvente e adsorvato.

Em conformidade com Oliveira *et al.*,⁴⁰ as isotermas de adsorção são definidas pela relação entre a capacidade de adsorção, que expressa a quantidade de partículas adsorvidas por unidade de massa de adsorvente, e a concentração de equilíbrio do adsorvato, em uma determinada temperatura mantida constante. A

representação gráfica de isotermas, em geral, possui formato de hipérbole. No entanto, alterações em sua forma podem ocorrer em virtude da influência de parâmetros experimentais, como pH, temperatura e tipo de adsorvente usado nos ensaios de adsorção.^{29,33,41}

Na Figura 5, são apresentadas as formas mais comuns das isotermas de adsorção. Conforme McCabe, Smith e Harriott,⁴² as isotermas ditas favoráveis são aquelas convexas, uma vez que uma grande quantidade de adsorvato pode ser retida pelo adsorvente mesmo em baixas concentrações de soluto na fase líquida. Em contraposição, as isotermas desfavoráveis são côncavas, neste caso, uma capacidade de adsorção reduzida mesmo em soluções com altas concentrações de soluto em equilíbrio.

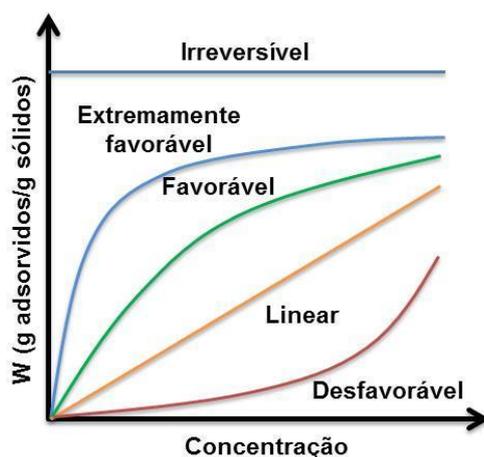


Figura 5. Possíveis formas das isotermas de adsorção (adaptado de McCabe, Smith e Harriot⁴²)

Como mencionado anteriormente, as isotermas de adsorção são obtidas experimentalmente. Dessa forma, a fim de obter a quantidade de adsorvato retida por unidade de massa de adsorvente, efetua-se um balanço de massa do sistema. Este se baseia no princípio de igualdade entre a quantidade de soluto retida no sólido e a quantidade de soluto removida do líquido, conforme é demonstrado pela Equação 1, onde q é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), C_0 é a concentração inicial de soluto, C_e é a concentração de soluto no equilíbrio, ambas em $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, V é o volume da solução (L) e m_a é a massa de adsorvente (g).

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m_a} \quad (1)$$

Na literatura, é possível encontrar uma variedade de modelos matemáticos que foram propostos a fim de ajustar os dados experimentais de equilíbrio, expressos graficamente pelas isotermas de adsorção. Os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais frequentemente empregados para ajustar os dados das isotermas.

Com a finalidade de explicar o comportamento do equilíbrio de adsorção, Langmuir considerou as seguintes postulações: i) o processo de adsorção ocorre em monocamada de soluto sobre a superfície das partículas adsorventes; ii) os sítios ativos de adsorção presentes nos adsorventes são idênticos e finitos; iii) as energias adsorptivas dos sítios ativos são equivalentes; iv) não ocorre interação entre as moléculas adsorvidas; v) os sítios vizinhos não interferem na capacidade de um soluto ser adsorvido em um sítio; e vi) em cada sítio ativo somente ocorre adsorção de uma molécula do adsorvato.^{29,43,44}

Segundo Langmuir, o equilíbrio de adsorção é atingido quando não há mais sítios desocupados. Nesse momento, a superfície do adsorvente é coberta completamente por uma camada monomolecular de espécies adsorvidas.⁴⁴ Este modelo não ajusta bem dados de adsorventes com superfícies heterogêneas, já que considera uma superfície de adsorção homogênea, condição que não se cumpriria com os adsorventes mais complexos.

A equação de ajuste proposta por Langmuir é representada pela Equação 2. Pelo ajuste dos dados experimentais a esta equação, é possível obter a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (q_{max}), que representa a quantidade máxima de adsorvato que pode ser retida por unidade de massa de adsorvente a uma determinada temperatura. Já o parâmetro k_L , constante de Langmuir, é relacionado à energia livre de adsorção, que representa a afinidade entre o adsorvente e adsorvato,²⁹ e q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente.

$$q_e = \frac{q_{max} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (2)$$

A relação entre q_e e C_e , expressa pela isoterma de adsorção, também pode ser ajustada pelo modelo de Freundlich. Em contraste com o modelo de Langmuir, esse modelo se baseia nos seguintes princípios: i) o processo de adsorção ocorre em multicamada de adsorvato sobre a superfície do adsorvente; ii) as energias adsorptivas dos sítios ativos de adsorção não são equivalentes; iii) a superfície do adsorvente é heterogênea; e iv) as moléculas do adsorvato interagem entre si.⁴³

Desse modo, o modelo de Freundlich admite que o processo de adsorção seja reversível, já que ocorre formação de várias camadas de adsorvato. Em geral, esse modelo ajusta melhor os dados experimentais obtidos quando o tipo de interação entre os adsorvatos e as partículas adsorventes é de natureza física. Além disso, à medida que o soluto preenche a superfície do adsorvente, a energia adsorptiva tende a decrescer de forma logarítmica em decorrência da heterogeneidade da superfície.^{21,45}

A expressão matemática, proposta pelo modelo de Freundlich, é apresentada na Equação 3. O ajuste dos dados com esta equação fornece os parâmetros n e k_F , os quais representam o fator de heterogeneidade e a constante de Freundlich, respectivamente.⁴³ Mediante os valores do inverso do fator de heterogeneidade, é possível investigar se a adsorção é favorável ou não. Assim sendo, quanto menor for esse valor mais forte será a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Geralmente, a adsorção é favorável quando o fator de heterogeneidade está entre 1 e 10.²⁹

$$q_e = k_F C_e^n \quad (3)$$

Vale salientar que, conforme a Equação 3, a capacidade de adsorção aumentaria proporcionalmente com a concentração de soluto; todavia, para o processo de adsorção esse fenômeno é fisicamente impossível. Portanto, dados experimentais obtidos empregando-se soluções diluídas se ajustam melhor ao modelo de Freundlich. Em síntese, na Tabela 4, são apresentadas as principais características de ambos os modelos.

Tabela 4. Principais características dos modelos mais empregados no ajuste de isotermas de adsorção

Modelo de Langmuir	Modelo de Freundlich
Adsorção química	Adsorção física
Monocamada	Multicamadas
Superfície homogênea	Superfície heterogênea
Mesma energia adsortiva	Diferente energia adsortiva
Sem interação entre adsorvato	Com interação entre adsorvato
Equação de ajuste proposta	Equação de ajuste proposta
$q_e = \frac{q_{\max} k_L C_e}{1 + k_L C_e}$	$q_e = k_F C_e^n$

Por fim, a combinação dos dois modelos descritos deu origem ao modelo de Sips. Neste caso, quando o adsorvato se encontra em altas concentrações, o ajuste dos dados mediante este modelo se assemelha ao ajuste de Langmuir. Por outro lado, em concentrações baixas de adsorvato o ajuste é semelhante ao de Freundlich. A equação de ajuste proposta por Sips é representada pela Equação 4, onde q_p é a capacidade máxima de adsorção de sips (mg.g^{-1}), K_p é a constante de equilíbrio de adsorção (L.mg^{-1}) e n_p consiste no parâmetro que caracteriza a heterogeneidade do sistema⁴⁶.

$$q_e = \frac{q_p K_p C_e^{n_p}}{1 + K_p C_e^{n_p}} \quad (4)$$

3.2.4. Adsorção em coluna de leito fixo

A revisão da seção anterior corresponde à obtenção dos dados de equilíbrio que definem a capacidade e a afinidade de um adsorvente pelo soluto alvo. No entanto, do ponto de vista prático, os processos de adsorção ocorrem de duas formas habitualmente: i) adsorção em leito fixo ou ii) adsorção em leito fluidizado. No primeiro caso, o modo operacional é semicontínuo, com o efluente alvo passando de forma contínua através do leito, enquanto o sólido opera em batelada até saturação. Isto faz com que seja necessária a operação com dois leitos em paralelo: um deles operando

em forma de retenção, enquanto o segundo leito se encontra em regeneração. A Figura 6 apresenta de forma esquemática o funcionamento deste sistema. Como pode ser observado, são usados dois leitos em paralelo, o que permite que a operação possa ser executada em contínuo. Um dos leitos se encontra em operação, com o adsorvente retendo o soluto até a saturação, o que se reflete através da saída do adsorvato (contaminante alvo) pela saída. Nesse momento, o leito mudará a modo regenerativo, com ajuda da passagem de um fluido (solvente ou vapor deste pressurizado) para recuperar o adsorvente. Antes desta mudança, o leito que anteriormente se encontrava em regeneração, agora já limpo, passa para o modo normal de operação (retenção).

Para garantir o funcionamento satisfatório do sistema, a vazão dessa corrente de fluido contendo o adsorvato deve ser constante e baixa com o propósito de garantir a estática das partículas sólidas do adsorvente no leito.⁴² Portanto, a taxa de fluxo de adsorvato a ser removido ao longo do leito é constante. Do ponto de vista operacional, existe a possibilidade de operar em fluxo ascendente ou descendente. Em geral com líquidos se opera no primeiro modo, enquanto com gases/vapores costuma operar-se em modo descendente.⁴⁶

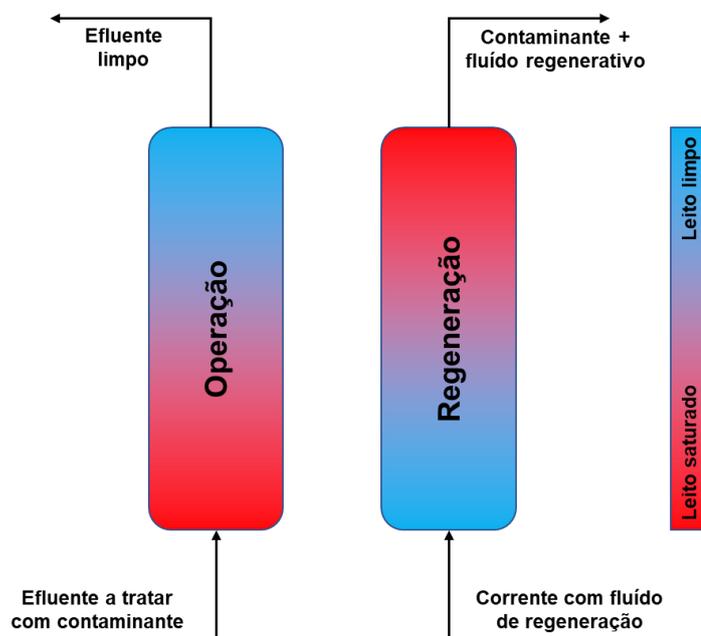


Figura 6. Representação esquemática de um sistema de adsorção em leito fixo com dois leitos em paralelo⁴⁷

Nos estudos em escala de bancada, utiliza-se sistemas similares ao apresentado na Figura 7 que simula o sistema da Figura 6.

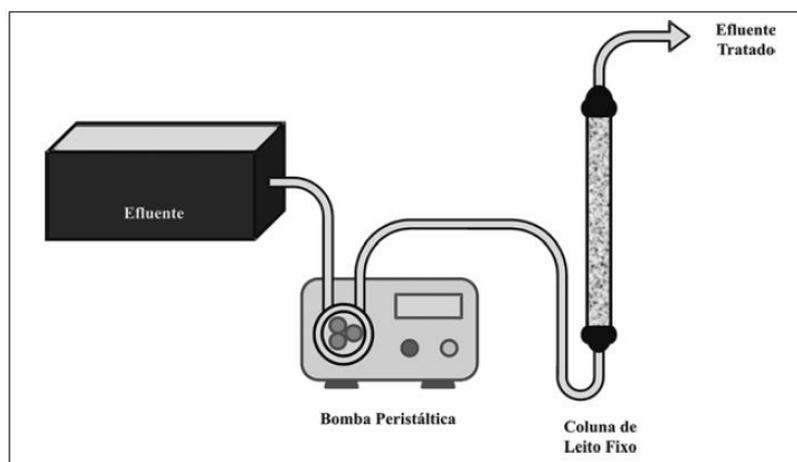


Figura 7. Sistema simples de adsorção em leito fixo, em que a vazão do efluente a ser tratado é ascendente²⁹

Em sistemas de adsorção em leito fixo, a concentração de adsorvato tanto na fase líquida como na fase sólida varia no espaço e no tempo.⁴² Desse modo, em conformidade Gomide,³⁷ a partir do momento em que a solução a ser tratada entra em contato com o leito poroso de adsorvente, imediatamente o soluto é adsorvido pelas partículas adsorventes. Nos primeiros instantes, a solução de saída da coluna não apresenta soluto. À medida que a solução atravessa o leito começa a ser notado no efluente de saída, porém em concentrações muito baixas, uma vez que o adsorvente ainda possui muitos sítios ativos de adsorção. Com o decorrer do processo, mais sítios ativos vão sendo ocupados e, como resultado a concentração de adsorvato na solução de saída começa a aumentar consideravelmente, até se igualar a concentração da solução inicial. Nesse instante, o leito se encontra saturado. A adsorção em leito fixo, apesar dos inconvenientes da operação em regime semicontínuo, possui a vantagem de tratar de forma econômica grandes volumes de efluente com uma quantidade constante de adsorvente.⁴⁶

3.2.4.1. *Curva de ruptura*

A curva de ruptura consiste na representação gráfica do processo de adsorção que ocorre dentro da coluna de leito fixo ao receber o fluxo contínuo de solução com concentração conhecida de soluto. Mediante essa curva, é possível determinar, por

exemplo, o intervalo de tempo necessário para o leito poroso se tornar saturado, como também o instante em que o efluente de saída atinge a concentração de soluto desejada ou a exigida pela legislação. Em geral, as curvas de ruptura relacionam a razão entre a concentração da solução de saída e de entrada com o tempo e, portanto, indicam o avanço da concentração de adsorvato no efluente de saída em cada instante durante a operação.

Na Figura 8, é apresentada uma curva de ruptura característica. Esta descreve o comportamento dinâmico de um leito poroso de adsorção. Conforme Voltan *et al.*,⁴⁷ a curva de ruptura consiste no monitoramento da solução tratada ao longo do tempo de operação, sendo o ponto de ruptura o instante em que a concentração do contaminante no efluente de saída alcança seu valor máximo permitido na legislação ou desejado. O ponto de exaustão ou saturação designa o instante em que o adsorvente não possui mais sítios ativos de adsorção, isto é, quando está completamente saturado, conforme visualizado na Figura 8.⁴⁷

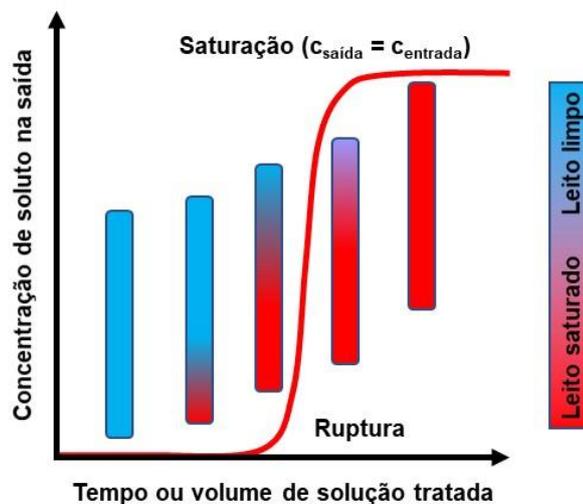


Figura 8. Exemplo de curva de ruptura e seus principais pontos⁴⁷

De acordo com Gomide,³⁷ fatores como o calor de adsorção, vazão e concentração do efluente a ser tratado, profundidade do leito, bem como a natureza do adsorvato e do adsorvente contribuem para determinação da forma da curva de ruptura. Em uma curva de ruptura ideal (Figura 9), admite-se que nas porções iniciais de efluente tratado, a concentração de adsorvato é praticamente nula, pois pressupõe-se que os adsorvatos foram removidos completamente pelo leito. Conforme o

processo transcorre, há o desenvolvimento de uma camada pouco espessa no leito, denominada de zona de transferência de massa (ZTM). É nessa região que ocorre a maior parte da adsorção, isto é, onde a transferência de massa é mais intensa. A ZTM é uma região intermediária localizada entre o adsorvente saturado e o adsorvente não saturado. Segundo Gomide,³⁷ à medida que a solução atravessa o leito poroso, a ZTM se desenvolve e percorre continuamente o leito em uma velocidade muito inferior à velocidade superficial da solução. Dessa forma, quando a ZTM alcança o fundo do leito a concentração de adsorvato no efluente de saída começa a aumentar rapidamente até atingir a concentração da solução de entrada, conforme pode-se observar na Figura 9.

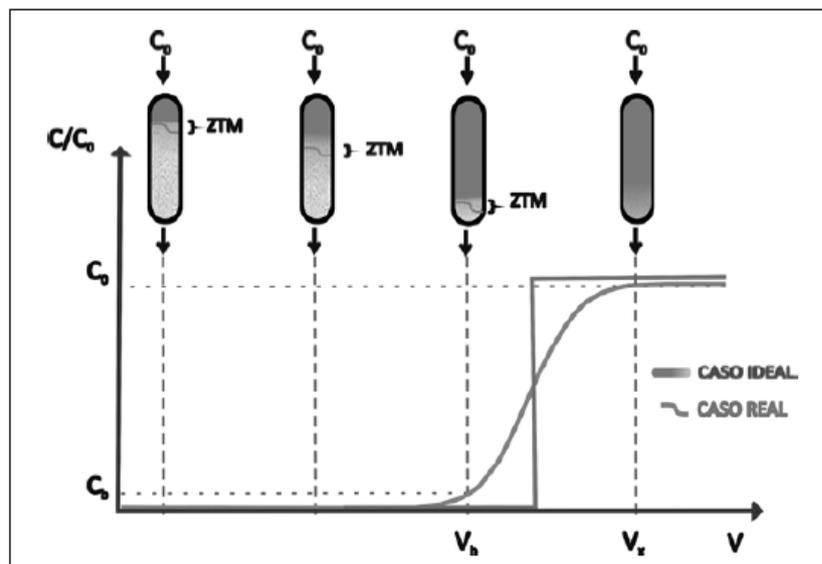


Figura 9. Movimento da ZTM ao longo da coluna de adsorção em leito fixo e a curva de ruptura real e ideal ²⁹

4. CENÁRIO

4.1. Dados bibliográficos sobre adsorção da cafeína em diferentes adsorventes

Atualmente, os processos de remoção de cafeína mediante adsorção vêm sendo investigados por muitos pesquisadores como complementação aos tratamentos convencionais nas ETE e ETA, com base na ineficácia dos processos biológicos e físico-químicos tradicionalmente usados nelas para eliminar a cafeína.^{10,48} Por este motivo, a seguir são apresentados alguns resultados encontrados na literatura sobre adsorção deste soluto em diferentes adsorventes.

François⁴⁴ empregou o carvão ativado comercial da Dinâmica, com granulometria entre 1,68 e 2,00 mm, para adsorver moléculas de cafeína de soluções aquosas. O equilíbrio dessa adsorção foi investigado por meio da construção de uma isoterma de adsorção, apresentada na Figura 10, em que se empregou as melhores condições experimentais, correspondentes ao um pH de 6, com um tempo de adsorção de 50 min e uma massa de adsorvente de 10 g.L⁻¹.

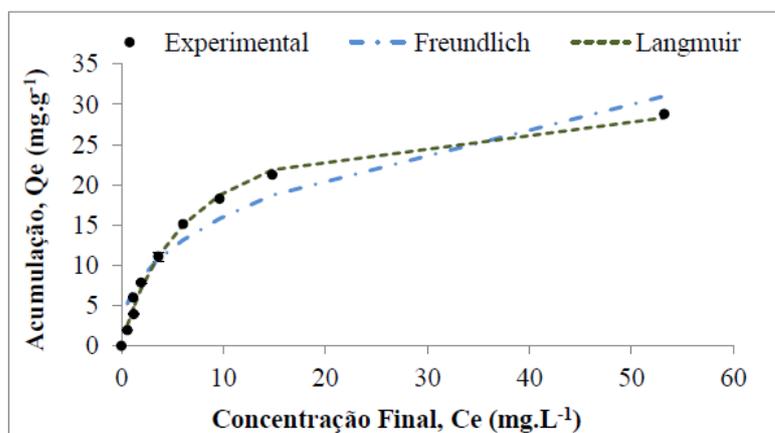


Figura 10. Isotherma de adsorção da cafeína em solução aquosa, ajustadas segundo o modelo de Langmuir e de Freundlich ⁴⁴

Os dados da quantidade de cafeína adsorvida por unidade de massa de carvão ativado (q_e) em função da concentração de cafeína no equilíbrio (C_e) foram ajustados pelos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich. De acordo com o ajuste de

Freundlich, pôde-se concluir que a adsorção foi favorável, posto que o inverso do parâmetro “n” foi de 0,394 e, portanto, está dentro do intervalo de 0,1 e 1.

Como observado na Figura 6, os dados foram melhores ajustados pelo modelo de Langmuir, o qual obteve coeficiente de determinação (R^2) mais próximo de 1. Conseqüentemente, esses resultados revelam que a adsorção ocorreu em monocamada, o que concluiu-se que a cafeína liga-se à superfície do adsorvente mediante ligações químicas (quimissorção). Nesse ajuste, a quantidade máxima de cafeína que foi adsorvida na superfície do carvão ativado foi de 31,94 mg.g⁻¹. Todos os parâmetros fornecidos pelos ajustes estão expressos na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados dos ajustes⁴⁴

Langmuir		Freundlich	
$q_{máx}$ (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	n	K_F (mg.g ⁻¹) / (L.mg ⁻¹)
31,94	0,1464	2,54	6,47
$R^2 = 0,9886$		$R^2 = 0,8994$	

Com a proposta inovadora de reaproveitar a borra de café, resíduo sólido produzido em cafeterias, residências e indústrias de produção de café, Leal Jaime⁴⁶ propôs desenvolver adsorventes a partir desse resíduo para serem empregados na remoção de cafeína de soluções aquosas. Na literatura é possível encontrar outros autores que empregaram o mesmo material precursor para produzir carvões ativados. A exemplo, Carvalho *et al.*⁴⁹ produziram carvões seletivos na adsorção de cafeína mediante impregnação da borra de café com cloreto de zinco seguida por ativação em cápsulas de alumínio. O reaproveitamento da borra de café é uma alternativa com vista a minimizar os custos operacionais nas estações de tratamento de efluentes, além de beneficiar o meio ambiente. Segundo Leal Jaime,⁴⁶ a borra de café possui elevado teor de carbono e uma estrutura bastante porosa. Na produção dos carvões ativados a partir da borra de café, primeiramente, foi efetuado um pré-tratamento para remover a cafeína presente na borra. Logo após, empregou diferentes métodos de tratamento químico e térmico. A borra de café ativada quimicamente com ácido fosfórico e tratada termicamente em forno micro-ondas (BC-H₃PO₄) foi a que gerou adsorventes com maior capacidade de adsorção.

No ensaio de adsorção em batelada Leal Jaime⁴⁶ empregou 5 g.L⁻¹ do adsorvente BC-H₃PO₄ de granulometria entre 20 e 100 mesh, com uma temperatura de 25 °C, tempo de residência de 24 h, velocidade de agitação de 150 rpm e pH neutro. A isoterma resultante desse ensaio foi ajustada pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips, conforme apresentado na Figura 11. O modelo de Freundlich apresentou maior coeficiente de determinação (R²). Em conformidade com este modelo, a adsorção de cafeína pelo carvão BC-H₃PO₄ foi favorável, uma vez que o parâmetro “n” se encontra dentro do intervalo 1 a 10 (Tabela 6). Além disso, o adsorvente desenvolvido possui grande afinidade com as moléculas de cafeína visto que, de acordo com o modelo de Langmuir, a quantidade máxima de cafeína adsorvida (q_{max}) é relativamente alta. Dessa forma, a borra de café é um excelente material precursor para produção de adsorventes seletivos na adsorção de cafeína.

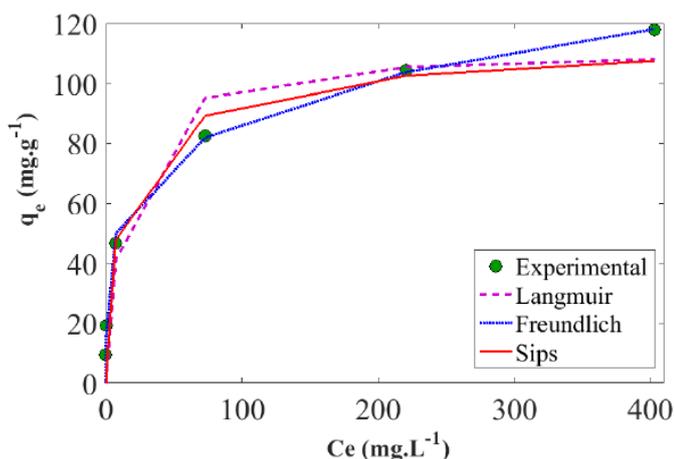


Figura 11. Ajustes da isoterma de adsorção da cafeína em BC-H₃PO₄⁴⁶

Tabela 6. Resultados dos ajustes não lineares para isoterma de adsorção empregando carvão BC-H₃PO₄⁴⁶

Langmuir		Freundlich	
q _{max} (mg.g ⁻¹)	K _L (L.mg ⁻¹)	n	K _F (mg ^{(n-1)/n} L ^{1/n} .g ⁻¹)
111,38	0,080	4,66	32,62
R ² = 0,983		R ² = 0,997	

Leal Jaime⁴⁶ também estudou a produção de carvões de ossos tratados térmica e quimicamente de formas diferentes, com o propósito de compará-los com os

adsorventes provenientes da bora de café. Estes materiais geraram um adsorvente carbonoso e poroso, constituído essencialmente por hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), constituinte inorgânico dos ossos de animais. Assim sendo, a ativação química com ácido nítrico em forno micro-ondas (CO-HNO₃) forneceu carvões de ossos com maior capacidade de adsorção.

Na Figura 12, é apresentada a isoterma de adsorção resultante dos ensaios de equilíbrio utilizando o adsorvente CO-HNO₃ para adsorver cafeína de soluções aquosas.

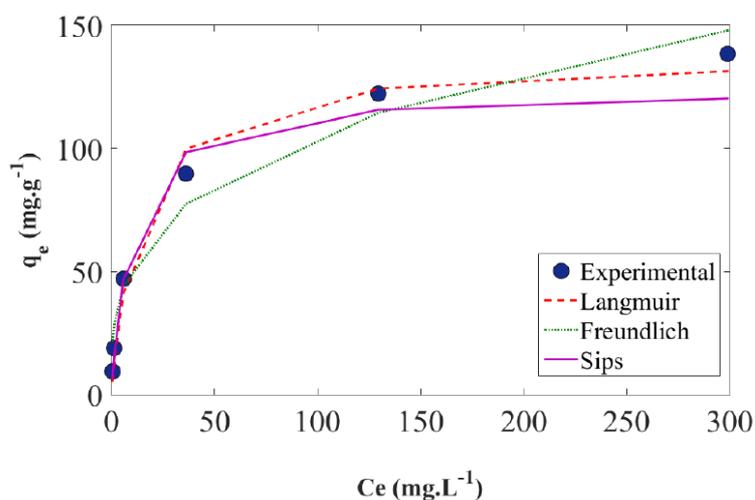


Figura 12. Ajustes da isoterma de adsorção da cafeína em CO-HNO₃ ⁴⁶

Os dados experimentais obtidos nos ensaios de equilíbrio de adsorção também foram ajustados aos três modelos antes citados. Os parâmetros concedidos por esses modelos são apresentados na Tabela 7. Em contraposição com a adsorção em BC-H₃PO₄, os modelos de Langmuir e Sips foram os que ajustaram melhor os dados e, portanto, descreveram melhor a interação entre a cafeína e a superfície do carvão de osso. Assim, houve formação de multicamada de cafeína na superfície do adsorvente BC-H₃PO₄, característica da adsorção física, enquanto na superfície do carvão de osso ocorreu formação apenas de uma cobertura de cafeína, indicando adsorção química. Além disso, o adsorvente CO-HNO₃, apresentou maior capacidade máxima de adsorção de cafeína que o adsorvente BC-H₃PO₄. Contudo, o rendimento de produção desses carvões em comparação com os produzidos a partir da borra de café foi menor.

Tabela 7. Resultados dos ajustes para isoterma de adsorção empregando carvão CO-HNO₃⁴⁶

Langmuir		Freundlich	
q _{max} (mg.g ⁻¹)	K _L (L.mg ⁻¹)	n	K _F (mg.g ⁻¹) / (L.mg ⁻¹)
137,38	0,074	3,263	25,80
R ² = 0,994		R ² = 0,982	

A adsorção de cafeína em carvões produzidos a partir de materiais precursores de origem natural também foi estudado por Oliveira.²⁰ Neste caso, o processo se iniciou com a moenda e peneiramento de uma argila Verde-lodo na sua forma bruta a fim de selecionar partículas com granulometria de 0,855 mm. Posteriormente, o material resultante foi calcinado em forno mufla a 500 °C por 24 h.

O estudo de equilíbrio de adsorção das moléculas de cafeína em 0,1520 g de argila Verde-lodo calcinada foi efetuado sob temperaturas de 15, 25, 40 e 60 °C, com agitação constante por um período de 48 h, tempo suficiente, segundo o autor, para atingir o equilíbrio de adsorção. As isotermas de adsorção obtidas nesse estudo para as quatro temperaturas são apresentadas na Figura 13. Empregaram-se os modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para ajuste.

De modo geral, todos os modelos empregados ajustaram bem aos dados e, portanto, a interação entre as moléculas de cafeína e a superfície do carvão produzido a partir da ativação térmica da argila Verde-lodo é consideravelmente favorável, já que as isotermas apresentaram a forma de hipérbole. As isotermas de adsorção adquiridas nas temperaturas de 40 e 60 °C foram bem ajustadas pelo modelo de Freundlich. Pelo ajuste de Langmuir, observou-se que a capacidade máxima de adsorção do adsorvente foi mais alta para as temperaturas maiores (Tabela 8). Assim sendo, percebeu-se que em temperaturas maiores a adsorção de cafeína torna-se mais favorecida.

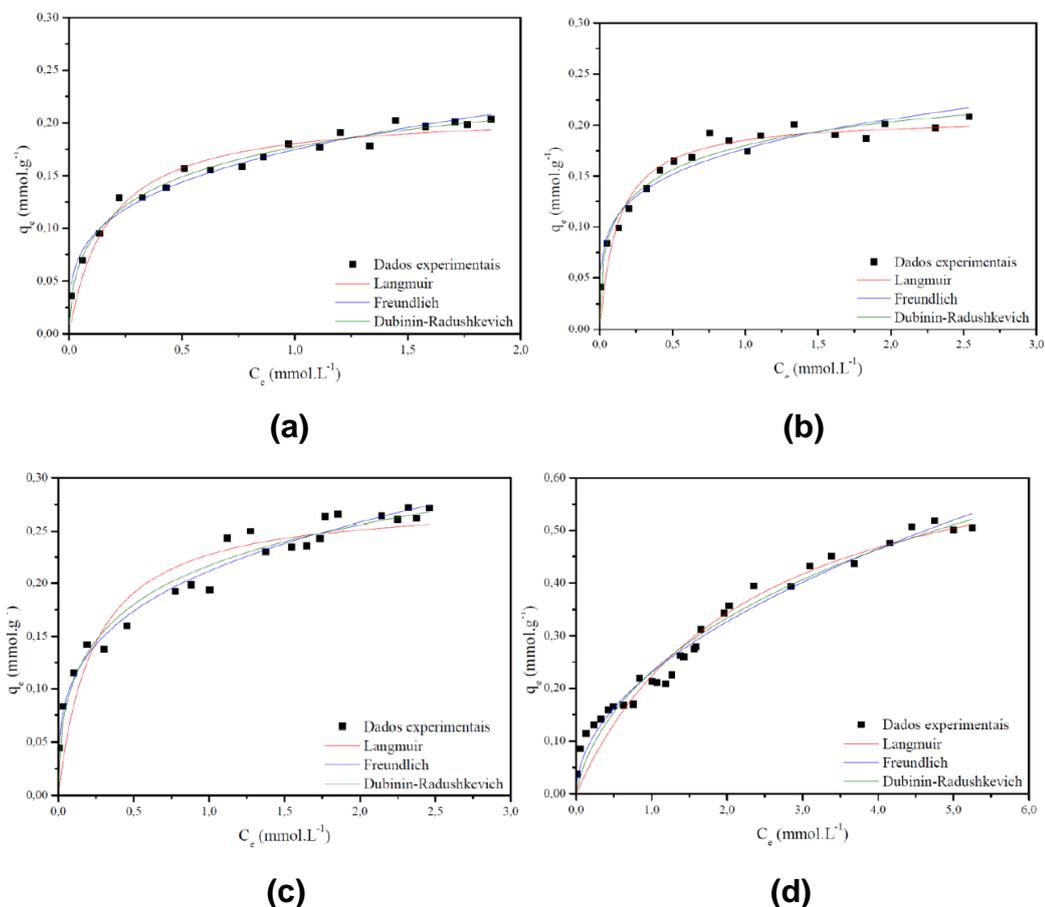


Figura 13. Isotermas de adsorção da cafeína em argila Verde-Lodo. **(a)** Isotherma a 15 °C; **(b)** Isotherma a 25 °C; **(c)** Isotherma a 40 °C; **(d)** Isotherma a 60 °C²⁰

Tabela 8. Resultados dos ajustes das isotermas de adsorção empregando carvão de argila Verde-lodo calcinada em diferentes temperaturas ²⁰

Langmuir				
Temperatura (°C)	15	25	40	60
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
R²	0,946	0,935	0,891	0,951
Freundlich				
Temperatura (°C)	15	25	40	60
n	3,566	4,497	3,482	1,975
K_F (mmol.g⁻¹). (L.mmol⁻¹)^{1/n}	0,175	0,177	0,212	0,230
R²	0,975	0,930	0,972	0,976

Em síntese, Oliveira,²⁰ concluiu que a adsorção da cafeína em argila Verde-lodo calcinada pode ser de natureza química, porquanto essa transferência de massa foi favorecida em temperaturas superiores à temperatura ambiente. Contudo, não se descarta uma combinação de processos adsorptivos físicos e químicos. Ademais, o modelo de Freundlich também ajustou bem os dados e isto significa, portanto, ocorrência de formação de multicamadas na superfície da argila Verde-lodo calcinada.

De acordo com Dal Bosco *et al.*,⁵⁰ a temperatura desempenha grande influência no processo de adsorção no que diz respeito a constante de velocidade de adsorção. Em temperaturas mais altas, as moléculas do adsorvato são mais energéticas e possuem maior mobilidade no seio da solução.²⁹ Similarmente, segundo Gomide,³⁷ as operações de adsorção, em geral, empregam temperaturas muito altas com a intenção de promoverem uma difusão de solutos mais facilitada, ou seja, a taxa de difusão do adsorvato para a superfície do adsorvente aumenta com o aumento da temperatura. É certo também que tanto a solubilidade quanto o potencial químico do adsorvato podem ser alterados com o aumento da temperatura do sistema. Desse modo, alterações na temperatura podem afetar o estado de equilíbrio de adsorção. Além disso, os poros podem ser desobstruídos com a elevação da temperatura e, por conseguinte, a capacidade de adsorção do carvão ativado pode elevar-se.

Portinho²¹ sintetizou carvões ativados a partir do engaço da uva com a finalidade de empregá-los na remoção de cafeína de soluções aquosas. Os resíduos agrícolas, conforme o autor, são ricos em carbono e material volátil e pobres em compostos inorgânicos. Além disso, são materiais de baixo custo com grande disponibilidade na natureza. A metodologia proposta por Portinho para sintetizar os carvões ativados, mediante impregnação com ácido fosfórico e tratamento térmico do engaço da uva é apresentada na Figura 14. Essa biomassa também foi usada por Villaescusa *et al.*⁵¹ na adsorção de fármacos.

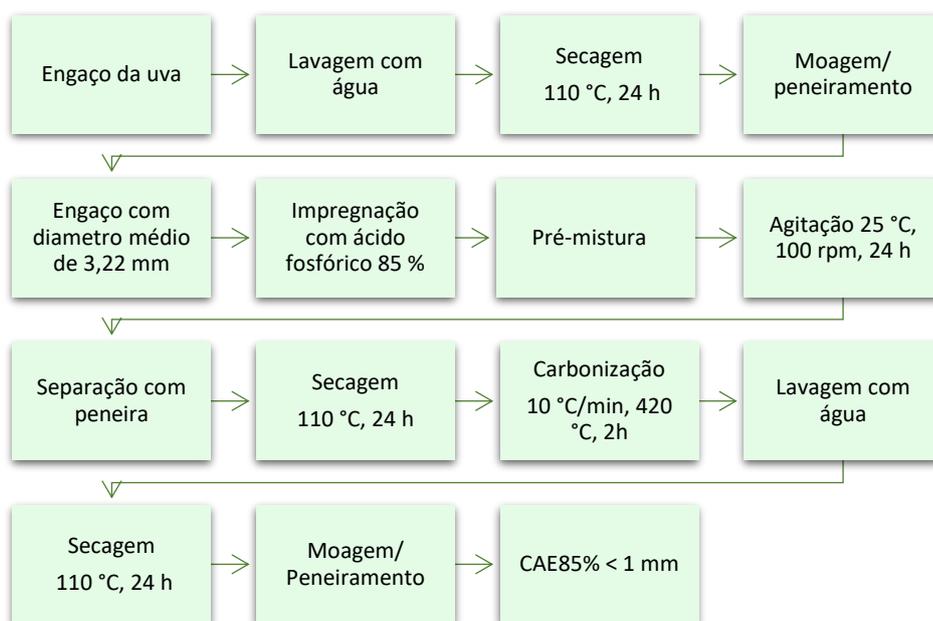


Figura 14. Etapas empregadas na síntese de carvões ativados a partir do engaço da uva²¹

Por fim, o estudo do equilíbrio de adsorção da cafeína em carvões ativados impregnados com ácido fosfórico 85 % (CAE85%), por meio de isotermas de adsorção, foi realizado a pH 4,0, tempo de residência de 60 min e uma concentração de sólido adsorvente de 1 g.L⁻¹. A isoterma de adsorção obtida foi ajustada aos modelos de Freundlich, Langmuir e Sips (Figura 15). O modelo proposto por Freundlich ajustou bem os dados, uma vez que o coeficiente de determinação (R²) foi maior para este modelo. O parâmetro “n” de 4,067 foi maior que a unidade, por conseguinte a adsorção da cafeína em CAE85% foi favorável. E a forma convexa da isoterma possivelmente indica que a afinidade das partículas adsorventes pelas moléculas de cafeína é boa.²¹

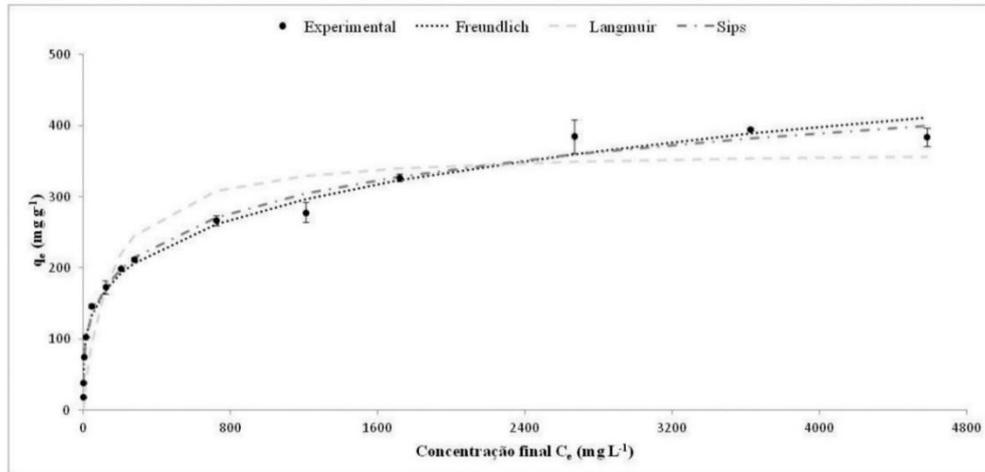


Figura 15. Isoterma de adsorção da cafeína em CAE85%, ajustada aos modelos de Freundlich, Langmuir e Sips²¹

Tabela 9. Resultados dos ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich ²¹

Langmuir		Freundlich	
q_{\max} (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	n	K_F (mg.g ⁻¹) / (L.mg ⁻¹)
367,216	$7,187 \times 10^{-3}$	4,067	51,803
$R^2 = 0,895$		$R^2 = 0,983$	

4.2. Bases para o projeto do adsorvedor de cafeína

Com o propósito de montar teoricamente um projeto simples de uma unidade de adsorção de cafeína, foram selecionados diferentes adsorventes da literatura, baseado em um bom rendimento de remoção de cafeína: 1) carvão de borra de café ativado com H_3PO_4 ; 2) carvão de ossos ativado com HNO_3 , ambos de Leal Jaime;⁴⁶ 3) argila Verde-lodo de Oliveira;²⁰ e 4) carvão ativado granular de Sotelo *et al.*⁵² Em princípio, o pré-projeto apresentaria dois leitos fixos, uma vez que operações contínuas em escala industrial necessitam de, pelo menos, dois leitos de adsorção como apresentado na fundamentação teórica.

A sequência de cálculo envolve a obtenção da capacidade de adsorção dos adsorventes através das curvas de ruptura. Esta informação é fundamental para o projeto do leito, já que determina a quantidade de cafeína que este pode reter antes

de alcançar um determinado valor limite na saída. Isto fixa a quantidade de carvão que o leito a projetar deve contar. Do ponto de vista operacional, foram considerados dois ciclos diários do leito dividido em 12 h de operação e regeneração em ciclos continuados, sendo estabelecida a troca quando a concentração na saída (C) alcança 5 % da concentração na entrada (C_0). Além disso, são necessárias informações das características físico-químicas dos adsorventes, tais como o diâmetro médio das partículas, porosidade e densidade que auxiliam na estimativa do volume necessário de leito e a perda de carga. Além disto, estimativas do custo do material são feitas com base em equações empíricas de avaliação econômica em função das dimensões da coluna de adsorção e o custo unitário do material usado. Com isto, chega-se ao melhor projeto, correspondente ao menor investimento.

As curvas de ruptura obtidas experimentalmente por Leal Jaime⁴⁶ no estudo da adsorção de cafeína em leito fixo, constituído pelo adsorvente produzido a partir da borra de café (BC- H_3PO_4) e pelo carvão de ossos (CO- HNO_3) são apresentadas na Figura 16.⁴⁶ Para obtenção dessas curvas, foi utilizada uma coluna de vidro preenchida com 5 g de adsorvente de granulometria entre 20 e 100 mesh, pelo qual passava um fluxo ascendente de solução de cafeína cuja concentração e vazão eram de 700 mg.L^{-1} e 23 mL.min^{-1} , respectivamente.

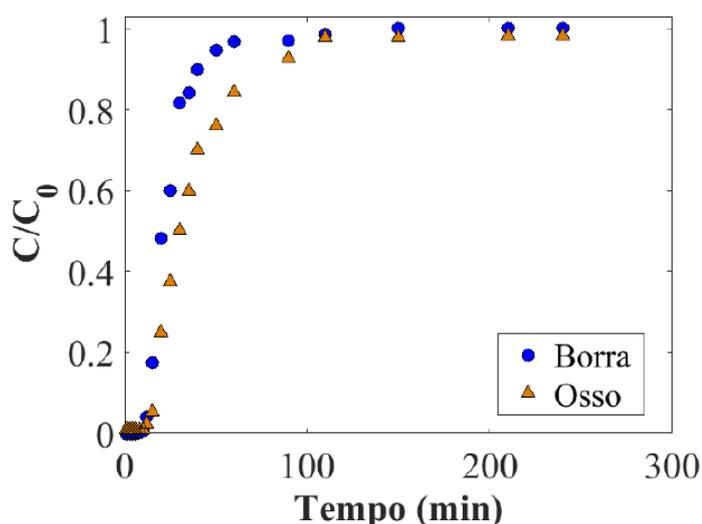


Figura 16. Curvas de ruptura obtidas nos ensaios de adsorção de cafeína em coluna de leito fixo, empregando-se o adsorvente proveniente da borra de café e o carvão de ossos⁴⁶

A curva de ruptura para a argila Verde-lodo calcinada é apresentada na Figura 17. Nesse estudo, usou-se um leito poroso com uma concentração de cafeína de $0,2 \text{ mmol.L}^{-1}$ e uma vazão volumétrica de 1 mL.min^{-1} .

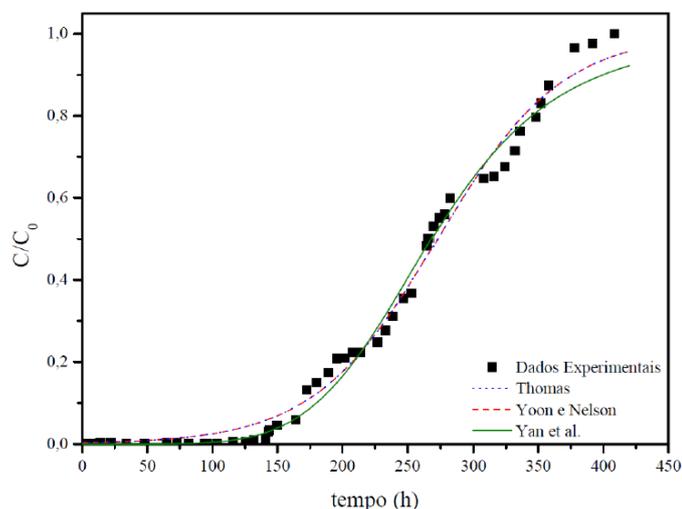


Figura 17. Curva de ruptura para a argila Verde-lodo calcinada²⁰

As curvas de ruptura para o carvão ativado granular são apresentadas na Figura 18. Nestes estudos, usou-se uma concentração de cafeína de 15 mg.L^{-1} e uma vazão volumétrica de 3 mL.min^{-1} .

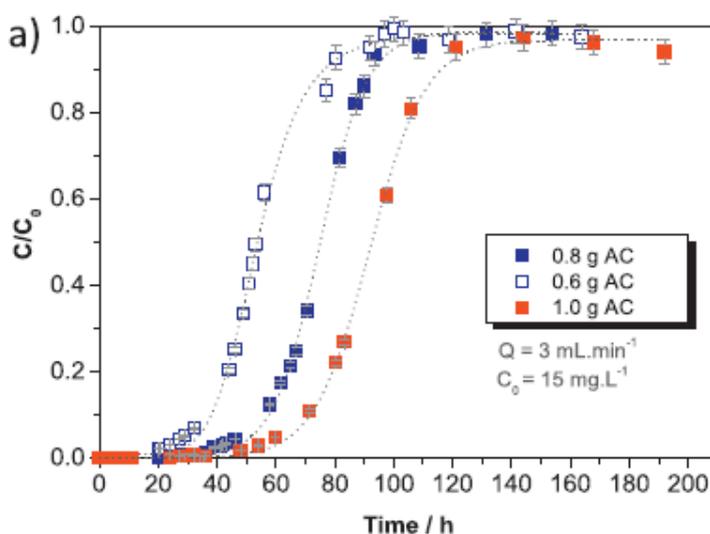


Figura 18. Curvas de ruptura obtidas para diferentes quantidades de carvão ativado granular⁵²

Os dados apresentados na sequência de Figuras 16 a 18 servem de base para a seção seguinte, onde são apresentados os resultados correspondentes ao projeto do sistema de adsorção.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Obtenção das capacidades de adsorção mediante curvas de ruptura

A primeira informação chave para o cálculo é estimar a capacidade da coluna até atingir uma razão entre concentração de saída e de entrada de 5 %. Para isto, determina-se o tempo necessário para os diferentes adsorventes alcançarem esse valor, e se aplica a Equação 5.

$$\text{Capacidade de adsorção} = \frac{\text{Cafeína retida}}{\text{Massa de adsorvente}} \quad (5)$$

Para o cálculo da quantidade total de cafeína adsorvida no leito poroso até o instante estabelecido, foi essencial determinar a quantidade de efluente tratado nesse período, mediante a Equação 6, onde Q é a vazão volumétrica da solução de cafeína a tratar e t_R é o tempo de tratamento ou tempo de ruptura.

$$\text{Volume tratado} = Q \times t_R \quad (6)$$

Com ajuda do volume tratado e da concentração inicial de cafeína, foi possível estimar a quantidade de cafeína adsorvida (será desconsiderada a fração de cafeína que sai do leito) através da Equação 7.

$$\text{Cafeína retida} = \text{Volume tratado} \cdot C_0 \quad (7)$$

A partir das curvas de ruptura anteriormente apresentadas, é possível estimar as capacidades de adsorção, cujos resultados são apresentados na Tabela 10. Esta tabela também recolhe alguns dados relevantes das condições experimentais.

Tabela 10. Capacidades de adsorção e condições experimentais

CARVÃO DE BORRA DE CAFÉ E OSSOS	
Capacidade de Adsorção (mg.g⁻¹)	
BC-H₃PO₄	38,64
CO-HNO₃	45,08
Condições experimentais	
Temperatura – 25 °C	Granulometria entre 20 e 100 mesh
pH – 7	Altura da coluna – 18,9 cm
Massa de adsorvente – 5 g	Diâmetro interno da coluna – 0,98 cm
ARGILA VERDE-LODO CALCINADA	
Capacidade de Adsorção (mg.g⁻¹)	
Argila Verde-lodo calcinada	15,99
Condições experimentais	
Temperatura – 25 ± 2 °C	Granulometria – 0,855 mm
Massa de adsorvente – 22,5 g	Altura da coluna – 14 cm
Diâmetro interno da coluna – 1,4 cm	
CARVÃO ATIVADO GRANULAR	
Capacidade de Adsorção (mg.g⁻¹)	
Carvão ativado granular	172,50
Condições experimentais	
Temperatura – 25 ± 1 °C	Granulometria entre 0,5 e 0,589 mm
Massa de adsorvente – 0,8 g	Altura da coluna – 30 cm
Diâmetro interno da coluna – 6 mm	

5.2. Determinação das massas de adsorventes

Na unidade de adsorção de cafeína proposta, o modo de operação do leito poroso adsorvente é semicontínuo. Neste caso, a solução contendo a cafeína se moveria de forma contínua através de um leito estático de adsorvente seletivo à cafeína. Considerando uma operação em regime contínuo, sugere-se ciclos de operação diários de 12 h se alternando com ciclos de regeneração. Com base em

informações contidas na literatura,⁵³ foi proposto um efluente hipotético de uma indústria farmacêutica, cujas características são apresentadas na Tabela 11.

Assim, a partir desses dados, foi possível calcular, mediante a Equação 8, a quantidade de cafeína a ser adsorvida durante o período de 12 h de operação (t_{op}). Com esse resultado, e utilizando as capacidades de adsorção, determinou-se através da Equação 5, as massas de adsorventes necessárias para adsorver essa quantidade de cafeína a fim de se obter um efluente tratado com concentração equivalente a 5 % da concentração inicial de cafeína (considera-se que a capacidade do adsorvente não se altera com uma eventual mudança de escala).

$$\text{Cafeína a reter} = Q \cdot C_0 \cdot t_{op} \quad (8)$$

Tabela 11. Características do efluente a ser tratado

Efluente hipotético	
Vazão (L.h⁻¹)	1500
Concentração de cafeína (mg.L⁻¹)	10

Na Tabela 12, é apresentado o resultado do cálculo da quantidade de cafeína a ser adsorvida, conforme as características do efluente hipotético, como também as massas de adsorventes necessárias para o tratamento. Percebe-se que para adsorventes com menor capacidade de adsorção, como a argila Verde-lodo calcinada, a massa necessária para adsorver a mesma quantidade de cafeína é maior.

Tabela 12. Massas de adsorvente necessária para o processo de remoção da cafeína por adsorção

Adsorventes	Massa de adsorvente (kg)
BC-H₃PO₄	4,7
CO-HNO₃	4,0
Argila Verde-lodo calcinada	11,2
Carvão ativado granular	1,1
Quantidade de cafeína a ser adsorvida = 180 g	

5.3. Determinação do volume do leito poroso adsorvente

A densidade aparente (ρ_a) consiste na relação entre a massa de adsorvente e o seu volume no leito poroso, conforme a Equação 9, onde M é a massa de adsorvente e V o volume aparente do leito.

$$\rho_a = \frac{M}{V} \quad (9)$$

A partir dessa equação, e empregando-se as densidades aparentes apresentadas na Tabela 13, pôde-se estimar o volume aparente das colunas de adsorção do pré-projeto, cujos resultados estão apresentados na Tabela 14. Vale salientar que o volume da coluna de adsorção foi determinado apenas para os adsorventes carvão ativado granular e argila Verde-lodo calcinada, já que não foram encontrados dados nas referências bibliográficas acerca da densidade aparente dos carvões desenvolvidos por Leal Jaime⁴⁶.

Tabela 13. Densidade aparente dos adsorventes

Densidade aparente (g.cm⁻³)	
Argila Verde-lodo calcinada	1,91
Carvão ativado granular	0,238

Tabela 14. Volume dos leitos de adsorção

Volume da coluna de leito fixo (cm³)	
Argila Verde-lodo calcinada	5893
Carvão ativado granular	4394

5.4. Estimativa do melhor diâmetro para a coluna de adsorção em leito fixo

Foram escolhidos de forma arbitrária diferentes diâmetros para a coluna de adsorção com a finalidade de determinar o diâmetro ideal, baseado em cálculos econômicos. Desse modo, a partir dos diâmetros propostos, foi possível determinar, mediante a Equação 10, a altura da coluna (L) de adsorção referente a cada diâmetro (D). O parâmetro S representa a área da seção transversal do leito.

$$L = \frac{V}{S} = \frac{4V}{\pi D^2} \quad (10)$$

A perda de carga no leito poroso foi determinada a partir da equação de Ergun (Equação 11). O parâmetro μ representa a viscosidade do meio, v é a velocidade de escoamento do fluido em leito vazio, D_p é o diâmetro da partícula e ε é a porosidade. Essa equação é válida para os regimes laminar e turbulento, pois o primeiro termo consiste na contribuição das forças de atrito viscoso (componente laminar) para a queda de pressão, enquanto o segundo termo representa a contribuição das forças inerciais (componente turbulenta).^{54,55}

$$\Delta P = 150 \frac{\mu v L}{D_p^2} \frac{(1 - \varepsilon^2)}{\varepsilon^3} + 1,75 \frac{\rho v^2 L}{D_p} \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3} \quad (11)$$

Nas operações de adsorção em leito fixo, a velocidade superficial do fluido na alimentação depende diretamente da vazão volumétrica desse fluido, e inversamente da área da seção transversal da coluna, conforme a Equação 12. À medida que o fluido escoar através da coluna, as partículas adsorventes permanecem imóveis e, portanto, o fluido apenas percola os poros das partículas e os interstícios existentes entre elas.⁵⁶

$$v = \frac{Q}{S} = \frac{4Q}{\pi D^2} \quad (12)$$

A estimativa da porosidade do leito ou fração de vazios consiste na razão entre o volume do fluido no leito, isto é, o volume de vazios do leito, e o volume total,

consoante a Equação 13. Tanto a forma das partículas quanto a granulometria influenciam na porosidade final do leito.⁵⁶

$$\varepsilon = \frac{\text{volume de vazios}}{\text{volume total do leito}} \quad (13)$$

A partir da densidade aparente do leito e da densidade do próprio adsorvente (ρ) é possível estimar a porosidade do leito de acordo com a Equação 14.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_a}{\rho} \quad (14)$$

Através das informações anteriores foi possível determinar as características geométricas e a perda de carga do leito adsorativo. Outro detalhe importante no projeto deste tipo de sistemas é a espessura do material (e) de fabricação do leito, já que impacta de forma direta na massa de material necessário que, por sua vez, determina o custo. Para estimar este valor, utilizou-se a fórmula proposta por Sinnott e Towler,⁵⁷ apresentada na Equação 15, onde P_{proj} é a pressão de projeto do equipamento, E é a eficiência da solda aplicada nas pranchas que compõem o leito e S é a tensão máxima admissível do material. Segundo estes mesmos autores, um valor típico do parâmetro E é 0,85, enquanto para o aço-carbono, material que será usado em função da baixa corrosividade da solução a tratar, um valor típico da tensão máxima admissível é de 1055 kgf.cm⁻². Como o equipamento opera a pressão atmosférica (0 kgf.cm⁻² de pressão relativa), a pressão de projeto será de 3,5 kgf.cm⁻² de pressão relativa.⁵⁸

$$e = \frac{P_{proj} D}{2SE - 1,2P_{proj}} \quad (15)$$

Para estimar o peso necessário de material, será aplicada a Equação 16,⁵⁷ onde W é a massa do material, C_w é um fator que contabiliza o peso das conexões que existem na coluna de adsorção, com valor 1,08 para colunas mais simples como este e SC é a sobre-espessura por corrosão adicionada, cujo valor típico é de 3 mm para meios pouco corrosivos.⁵⁸ Nesta equação, todas as variáveis se encontram em sistema internacional com exceção da espessura que é introduzida em mm.

$$W = 240C_w D(L + 0,8D)e \quad (16)$$

A partir dos pesos das colunas de adsorção, foi possível estimar o custo de cada coluna de adsorção em que foi considerado o valor de 6 reais por quilograma de material aço-carbono (fonte:<https://www.zulmiraambiental.com.br/produto/chapas-de-aco/>). Nas Tabelas 15 e 16 são apresentados os resultados obtidos através do conjunto anterior de equações para os dois adsorventes considerados.

Tabela 15. Resultados dos cálculos para determinar o melhor diâmetro da coluna de adsorção empregando-se argila Verde-Iodo calcinada

Diâmetro (cm)	10	11	12	13	14	15	16	17
Altura (m)	0,750	0,620	0,521	0,444	0,383	0,333	0,293	0,259
Velocidade superficial (m.s⁻¹)	0,053	0,044	0,037	0,031	0,027	0,024	0,021	0,018
Porosidade do leito	0,285	0,285	0,285	0,285	0,285	0,285	0,285	0,285
Perda de carga (Pa)	295155	185749	122642	84233	59788	43633	32607	24872
Pressão relativa de projeto (Pa)	4,75	3,65	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Espessura(mm)	3,27	3,22	3,23	3,25	3,27	3,29	3,31	3,33
Peso (kg)	10,76	10,01	9,54	9,21	8,99	8,86	8,81	8,82
Custo (R\$)	64,54	60,07	57,21	55,25	53,92	53,15	52,84	52,94

Tabela 16. Resultados dos cálculos para determinar o melhor diâmetro da coluna de adsorção empregando-se o carvão ativado granular

Diâmetro (cm)	9	10	11	12	13	14	15	16
Altura (m)	0,691	0,559	0,462	0,388	0,331	0,285	0,249	0,219
Velocidade superficial (m.s⁻¹)	0,066	0,053	0,044	0,037	0,031	0,027	0,024	0,021
Porosidade do leito	0,476	0,476	0,476	0,476	0,476	0,476	0,476	0,476
Perda de carga (Pa)	50244	29315	18178	11845	8040	5647	4083	3026
Pressão relativa de projeto (Pa)	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Espessura (mm)	3,18	3,20	3,22	3,23	3,25	3,27	3,29	3,31
Peso (kg)	8,74	8,17	7,77	7,49	7,31	7,22	7,20	7,25
Custo (R\$)	52,44	49,04	46,60	44,92	43,86	43,31	43,20	43,48

Conforme os resultados obtidos, a perda de carga é reduzida à medida que a área da seção transversal da coluna aumenta, isto é, reduzindo-se a velocidade superficial do efluente através do leito. Segundo Gomide,³⁷ essa observação é esperada, uma vez que a velocidade superficial do fluido é inversamente proporcional a área da seção transversal da coluna. É certo também que a altura da coluna diminui à proporção que o diâmetro aumenta, assim diâmetros grandes fornecem uma coluna de altura bastante reduzida. E isto, possivelmente, pode afetar a eficiência de transferência de massa do soluto para as partículas adsorventes e favorecer a formação de caminhos preferenciais.

Nas Figuras 19 e 20, é possível visualizar a relação entre o custo e o diâmetro das colunas de adsorção. Neste caso, o custo do leito é reduzido à medida que o diâmetro da coluna aumenta por se tornar o leito mais curto. Entretanto, após atingir um valor mínimo, o custo apresenta um comportamento diferente e começa a aumentar quando o diâmetro da coluna alcança valores muito grandes, devido à necessidade de maior quantidade de material. Portanto, o diâmetro escolhido para as colunas de adsorção do pré-projeto da unidade de adsorção de cafeína foi o que forneceu o custo mínimo. Neste caso, os diâmetros de 16 cm e 15 cm para os adsorventes argila Verde-lodo calcinada (Figura 19) e carvão ativado granular (Figura 20), respectivamente.

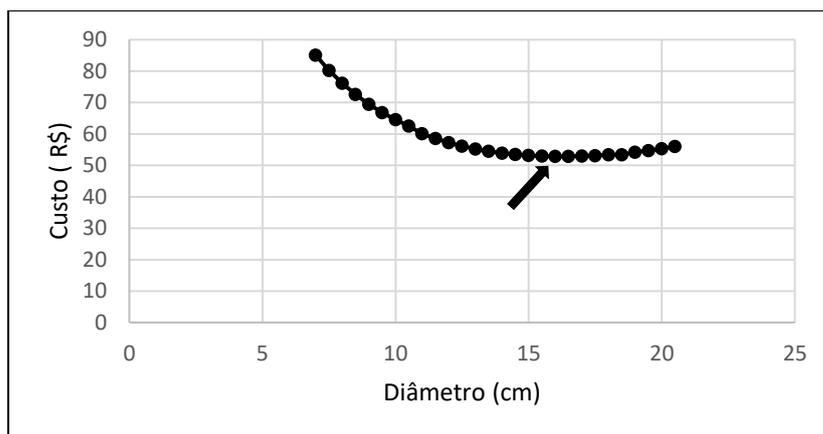


Figura 19. Relação entre o custo e o diâmetro do leito de adsorção para o adsorvente argila Verde-lodo calcinada

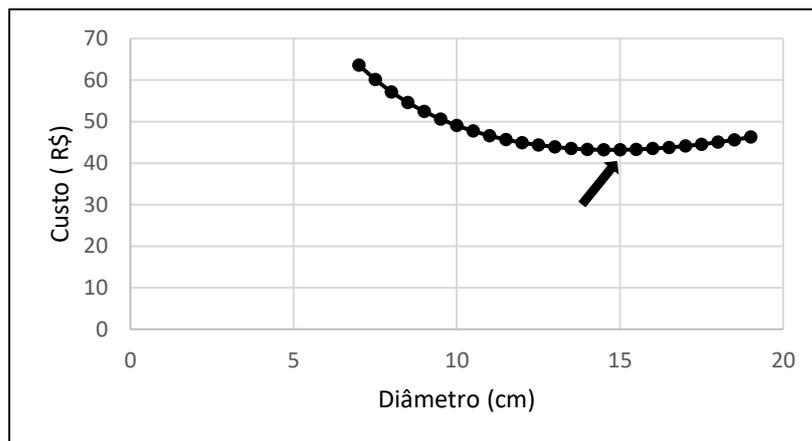


Figura 20. Relação entre o custo e o diâmetro do leito de adsorção para o adsorvente carvão ativado granular

5.5. Resumo do pré-projeto da unidade de adsorção de cafeína

Nas Tabelas 17 e 18 são apresentados todos os parâmetros necessários para o pré-projeto da unidade de adsorção de cafeína, empregando-se dois adsorventes diferentes. É importante salientar que o leito poroso de carvão ativado granular apresenta menor volume e, conseqüentemente, menor diâmetro, altura e custo, posto que possui maior capacidade de adsorção. Assim, para adsorver uma mesma quantidade de cafeína presente no efluente da indústria farmacêutica, a quantidade necessária desse adsorvente foi inferior à argila Verde-lodo calcinada, a qual apresentou menor capacidade de adsorção.

Tabela 17. Parâmetros de projeto utilizando argila Verde-Iodo calcinada

Parâmetros da coluna	
Diâmetro (m)	0,16
Altura (m)	0,293
Volume (dm ³)	5,89
Espessura (mm)	3,31
Peso (kg)	8,81
Custo (R\$)	52,84
Parâmetros do adsorvente	
Capacidade de adsorção (mg.g ⁻¹)	15,99
Massa (kg)	11,26
Densidade real (kg.m ⁻³)	2670
Densidade aparente (kg.m ⁻³)	1910
Porosidade	0,285
Granulometria (mm)	0,855
Parâmetros do efluente	
Vazão volumétrica (L.h ⁻¹)	1500
Concentração de cafeína (mg.L ⁻¹)	10
Quantidade de cafeína a adsorver em 12h (g)	180
Pressão de projeto (kg _f .cm ⁻² de pressão relativa)	3,5

Tabela 18. Parâmetros de projeto utilizando carvão ativado granular

Parâmetros da coluna	
Diâmetro (m)	0,15
Altura (m)	0,249
Volume (dm ³)	4,39
Espessura (mm)	3,29
Peso (kg)	7,2
Custo (R\$)	43,2
Parâmetros do adsorvente	
Capacidade de adsorção (mg.g ⁻¹)	172,5
Massa (kg)	1,043
Densidade real (kg.m ⁻³)	453,6
Densidade aparente (kg.m ⁻³)	237,5
Porosidade	0,476
Granulometria (mm)	0,545
Parâmetros do efluente	
Vazão volumétrica (L.h ⁻¹)	1500
Concentração de cafeína (mg.L ⁻¹)	10
Quantidade de cafeína a adsorver em 12 h (g)	180
Pressão de projeto (kgf.cm ⁻² de pressão relativa)	3,5

6. CONCLUSÕES

Uma vez que a cafeína não é totalmente degradada pelos tratamentos biológicos e físico-químicos, sua presença tanto em águas superficiais e subterrâneas quanto em água potável tem sido evidenciada por muitos autores.

A inclusão de cafeína em mananciais representa uma ameaça aos ecossistemas ali presentes, por isso efluentes contaminados com cafeína necessitam passar por tratamentos terciários ou avançados a fim de removê-la completamente.

A tecnologia de remoção de cafeína mediante adsorção em materiais carbonáceos é uma alternativa de comprovada eficácia. Dados de equilíbrio de adsorção de cafeína em diferentes adsorventes da literatura revelam que estes apresentam excelente afinidade pelas moléculas cafeína, sendo promissores na adsorção de cafeína em escala industrial.

Através de resultados de estudos de adsorção em leito fixo, efetivados em escala piloto, foi cabível dimensionar colunas de adsorção econômicas para dois adsorventes selecionados da literatura a fim de remover cafeína de um efluente hipotético de indústria farmacêutica.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Desenvolver o adsorvente argila Verde-lodo calcinada conforme a metodologia proposta por Oliveira²⁰. Fazer inicialmente estudos de adsorção da cafeína sobre a superfície da argila Verde-lodo produzida e do carvão ativado granular em escala de bancada. E posteriormente montar a unidade de adsorção contendo as colunas adsorptivas dispostas em leito fixo a fim de avaliar as melhores condições experimentais para tratar o efluente hipotético poluído com cafeína.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ICTQ As tendências para as farmácias em 2020 <https://www.ictq.com.br/varejo-farmaceutico/1079-as-tendencias-para-as-farmacias-em-2020> (accessed Nov 30, 2020).
2. Gomes, V. P.; Silva, M. T.; Galvão, T. F. Prevalence of medicine use among Brazilian adults: A systematic review. *Cienc. e Saude Coletiva* **2017**, *22*, 2615–2626.
3. Aquino, S. F. de; Brandt, E. M. F.; Chernicharo, C. A. de L. ; *Eng. Sanit. e Ambient.* **2013**, *18*, 187.
4. Montagner, C. C.; Sodré, F. F.; Acayaba, R. D.; Vidal, C.; Campestrini, I.; Locatelli, M. A.; Pescara, I. C.; Albuquerque, A. F.; Umbuzeiro, G. A.; Jardim, W. F. ; *J. Braz. Chem. Soc.* **2019**, *30*, 614.
5. Ebele, A. J.; Abou-Elwafa Abdallah, M.; Harrad, S. ; *Emerg. Contam.* **2017**, *3*, 1.
6. Wee, S. Y.; Aris, A. Z.; Yusoff, F. M.; Praveena, S. M. ; *Chemosphere* **2021**, *264*, 128488.
7. Montagner, C. C.; Vidal, C.; Acayaba, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. *Quim. Nova* **2017**, *40*, 1094–1110.
8. Floripes, T. C.; Aquino, S. F. de; Quaresma, A. de V.; Afonso, R. J. de C. F.; Chernicharo, C. A. de L.; Souza, C. L. de ; *Eng. Sanit. e Ambient.* **2018**, *23*, 1199.
9. Gil, A.; Taoufik, N.; García, A. M.; Korili, S. A. ; *Environ. Technol.* **2019**, *40*, 3017.
10. Anastopoulos, I.; Pashalidis, I.; Orfanos, A. G.; Manariotis, I. D.; Tatarchuk, T.; Sellaoui, L.; Bonilla-Petriciolet, A.; Mittal, A.; N n ez-Delgado, A. ; *J. Environ. Manage.* **2020**, *261*, 110236.
11. Ferrer-Polonio, E.; Fernández-Navarro, J.; Iborra-Clar, M.-I.; Alcaina-Miranda, M.-I.; Mendoza-Roca, J. A. ; *J. Environ. Manage.* **2020**, *263*, 110368.

12. Bachmann, K. In *Pharmacology*; Hacker, M.; Messer, W.; Bachmann, K., Eds.; Academic Press: San Diego, 2009; pp. 131–173.
13. Metcalf, E.; Eddy, H. *Wastewater engineering: treatment and reuse*; Tchobanoglous, G.; Burton, F. L.; Stensel, H. D., Eds.; 4th ed.; McGraw-Hill, 2003.
14. Ren, B.; Shi, X.; Jin, X.; Wang, X. C.; Jin, P. ;*Chem. Eng. J.* **2021**, *404*, 127024.
15. Golovko, O.; Örn, S.; Söregård, M.; Frieberg, K.; Nassazzi, W.; Lai, F. Y.; Ahrens, L. ;*Sci. Total Environ.* **2021**, *754*, 142122.
16. Wagner, M. C. Ocorrência e degradação dos fármacos amoxicilina e cafeína em esgoto doméstico e águas superficiais **2016**, 1–75.
17. Chavoshani, A.; Hashemi, M.; Mehdi Amin, M.; Ameta, S. C. In *Micropollutants and Challenges*; Chavoshani, A.; Hashemi, M.; Mehdi Amin, M.; Ameta, S. C., Eds.; Elsevier, 2020; pp. 35–90.
18. Bisognin, R. P.; Delmira, B. W.; Carissimi, E. ;*Rev. DAE* **2018**, *66*, 78.
19. NIST Caffeine <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C58082&Mask=100> (accessed Jun 2, 2020).
20. Oliveira, M. F. *Avaliação da argila verde-lodo calcinada como adsorvente na remoção de cafeína | Unicamp*; 2018; p. 149.
21. Portinho, R. **2016**, 92.
22. Ahmad, S. A. ;*Asian J. Plant Biol.* **2014**, *2*, 18.
23. Korekar, G.; Kumar, A.; Ugale, C. ;*Environ. Sci. Pollut. Res.* **2019**, *27*, 34715.
24. Canela, M. C.; Jardim, W. F.; Sodr e, F. F.; Grassi, M. T. *Cafeína em águas de abastecimento público no Brasil*; Cubo, Ed.; São Carlos, 2014.
25. Santos, J. L.; Aparicio, I.; Callejón, M.; Alonso, E. ;*J. Hazard. Mater.* **2009**, *164*, 1509.

26. Ma, Z.; Qin, Y.; Wang, G.; Li, X.; He, R.; Chuai, M.; Kurihara, H.; Yang, X. ;*PLoS One* **2012**, 7, 1.
27. Vilela, C. L. S.; Bassin, J. P.; Peixoto, R. S. ;*Environ. Pollut.* **2018**, 235, 546.
28. Rubio Clemente, A.; Chica Arrieta, E. L.; Peñuela Mesa, G. A. ;*Rev. Ambient. Água* **2013**, 8, 93.
29. do Nascimento, R. F.; de Lima, A. C. A.; Vidal, C. B.; de Quadros Melo, D.; Raulino, G. S. C. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*; 1st ed.; Edições UFC: Fortaleza, CE, Brasil, CE, Brasil, 2014.
30. Coelho, E. R. C.; Rozário, A. do ;*Eng. Sanit. e Ambient.* **2019**, 24, 453.
31. Lian, L.; Guo, L.; Guo, C. ;*J. Hazard. Mater.* **2009**, 161, 126.
32. Cavalcante Jr, C. L. *Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Procedimento em Escala Comercial*, Universidade Federal do Ceará, 1998.
33. Saraiva Pereira, J. E. *Biossorção de cobre em solução aquosa utilizando os pós das folhas do cajueiro (Anacardium occidentale L.) e da carnaúba (Copernicia prunifera)* **2017**, 1–87.
34. Dai, Y.; Zhang, N.; Xing, C.; Cui, Q.; Sun, Q. ;*Chemosphere* **2019**, 223, 12.
35. Fischer, H. C. V.; Lima, L. S. de; Felsner, M. L.; Quinaia, S. P. ;*Ciência Florest.* **2019**, 29, 1090.
36. Vizcarra Valencia, C. A. *Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola*, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro: Rio de Janeiro, Brazil, 2007.
37. Gomide, R. *Operações Unitárias - Operações de Transferência de Massa*; 1st ed.; São Paulo, Brazil, 1988; Vol. 4.
38. Lopes, A. S. da C. *Modificação da superfície de carvão ativado comercial (GAC) para a aplicação na adsorção de benzeno e tolueno*, Universidade Federal do

- Pará: Belem, PA, Brazil, 2012.
39. Fukumoto, A. A. F.; Kuroda, E. K. ;*Eng. Sanit. e Ambient.* **2019**, *24*, 295.
 40. Oliveira, F. M. de; Coelho, L. M.; Melo, E. I. de ;*Matéria* **2018**, *23*, 1.
 41. Gomes, E. C. C.; de Sousa, A. F.; Vasconcelos, P. H. M.; Melo, D. Q.; Diógenes, I. C. N.; de Sousa, E. H. S.; do Nascimento, R. F.; San Gil, R. A. S.; Longhinotti, E. ;*Chem. Eng. J.* **2013**, *214*, 27.
 42. McCabe, W.; Smith, J.; Harriot, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*; 4th ed.; McGraw Hill, 2004.
 43. Ferreira, P. P. L.; Braga, R. M.; Teodoro, N. M. A.; Melo, V. R. M.; Melo, D. M. A.; Melo, M. A. F. ;*Cerâmica* **2015**, *61*, 435.
 44. François, L. L. Remoção de cafeína por adsorção em carvão ativado visando o tratamento de efluentes hospitalares, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.
 45. Fernandes, G. Extração e purificação de cafeína da casca de café, Universidade Federal de Uberlândia, 2007.
 46. Leal Jaime, F. K. Avaliação de tratamentos térmicos e químicos na preparação de carvão ativado a partir de borra de café na adsorção de cafeína em meio aquoso, Universidade Federal de Minas Gerais: Belo Horizonte, MG, Brazil, 2016.
 47. Voltan, P. E. N.; Dantas, A. D. B.; Paschoalato, C. F. R.; Di Bernardo, L. ;*Eng. Sanit. e Ambient.* **2016**, *21*, 241.
 48. Riguetto, C. V. T.; Nazari, M. T.; De Souza, C. F.; Cadore, J. S.; Brião, V. B.; Piccin, J. S. ;*J. Water Process Eng.* **2020**, *35*, 101231.
 49. Carvalho, E. H. de S.; Cuba, R. M. F.; Teran, F. J. C. In *3o Congresso Internacional da Rede de Saneamento e Abastecimento de Água*; Belo Horizonte, MG, Brazil, 2017; pp. 1–9.

50. Dal Bosco, S. M.; Jimenez, R. S.; Carvalho, W. A. ;*Eclética Química* **2004**, 29, 47.
51. Villaescusa, I.; Fiol, N.; Poch, J.; Bianchi, A.; Bazzicalupi, C. ;*Desalination* **2011**, 270, 135.
52. Sotelo, J. L.; Rodríguez, A.; Álvarez, S.; García, J. ;*Chem. Eng. Res. Des.* **2012**, 90, 967.
53. Gadipelly, C.; Pérez-González, A.; Yadav, G. D.; Ortiz, I.; Ibáñez, R.; Rathod, V. K.; Marathe, K. V ;*Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53, 11571.
54. Maia, C. L. da S. Determinação de equação empírica para predição da perda de carga no módulo de leito fixo de aulas práticas, Universidade Federal da Paraíba: João Pessoa, PB, Brazil, 2018.
55. Pereira, B. M. O. C.; Velloso, C. M.; Castro, L. F. A. de; Sampaio, R. S.; Faleiro, R. M. R. In *44º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro*; Editora Edgard Blucher, Ltda., 2014; pp. 25–34.
56. Cremasco, M. A. *Operações Unitárias em Sistemas Particulados e Fluidomecânicos*; 3rd ed.; Blucher: São Paulo, SP, Brazil, 2018.
57. Towler, G.; Sinnott, R. In *Chemical Engineering Design*; Towler, G.; Sinnott, R., Eds.; Butterworth-Heinemann: Boston, 2013; pp. 563–629.
58. de Lucas Martínez, A.; Ruiz Fernandez, F.; Ramos Marcos, M. J. *Metodologías del diseño aplicado y gestión de proyectos para ingenieros químicos*; 1st ed.; Universidad de Castilla-La Mancha: Ciudad Real, Spain, 2010.