



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA**

**AVALIACÃO DE TRATAMENTOS TÉRMICOS E QUÍMICOS NA PREPARAÇÃO
DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE BORRA DE CAFÉ NA ADSORÇÃO DE
CAFEÍNA EM MEIO AQUOSO**

Autor: Flor Karina Leal Jaime

Orientador: Prof. Dra. Adriana França

Belo Horizonte, 28 de Novembro de 2016

Autor: **Flor Karina Leal Jaime**

**AVALIAÇÃO DE TRATAMENTOS TÉRMICOS E QUÍMICOS NA PREPARAÇÃO
DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE BORRA DE CAFÉ NA ADSORÇÃO DE
CAFEÍNA EM MEIO AQUOSO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de
Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do
título de Mestre em Engenharia Mecânica

Área de concentração: Energia e Sustentabilidade

Orientador: Prof. Dra. Adriana França

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2016

DEDICATORIA

Dedico esta dissertação a DEUS, aos meus pais, JAIRO JESUS LEAL RUBIO e BERNARDA JAIME MEDINA e a meus irmãos Edwin, Julieth e Natalia pelo incentivo, apoio, amor e carinho.

"Empieza haciendo lo necesario, después lo posible, y de repente te encontrarás haciendo lo imposible." - San Francisco de Asís

AGRADECIMENTOS

Principalmente agradeço a Deus pela vida, saúde e por minha família

Aos meus pais, Jairo Jesus Leal Rubio e Bernarda Jaime Medina, pelo apoio e confiança durante toda minha vida.

Aos meus irmãos Edwin Alexis, Julieth Andrea e Ludy Natalia, pela companhia nos meus projetos e força para superar cada um dos obstáculos que se apresentaram no meio do caminho.

Ao meu namorado, JUAN JOSE GARCIA, pelo amor, compressão, apoio e suas palavras de motivação, que me ajudaram nos momentos difíceis durante a excussão deste trabalho. Agradeço ainda pela assessoria no uso do software MATLAB®.

À minha amiga Tatiana Martins, por suas boas aulas conversacionais de português, por ter sido minha amiga e colega favorita do laboratório e pelo aprendizado sobre adsorção. E a minha amiga Vanessa Anício pela amizade sincera, pela sua preocupação e por sempre torcer pelo meu sucesso.

Às minhas amigas colombianas Marcelas e Diana, porque ainda com a distância, sempre estiveram escutando cada história dando-me palavras de conforto e ânimo.

À Adriana Silva França e ao Leandro Soares Oliveira meus sinceros agradecimentos pela orientação e pelo aprendizado transmitido.

À Universidade Federal de Minas Gerais e ao Departamento de Engenharia Mecânica, pela oportunidade de realizar meus estudos de Pós-Graduação.

Agradeço à CNPq pela bolsa de estudos concedida.

Aos meus amigos Carlos e Oscar, pela recepção neste país e me incentivar com seu otimismo.

Aos meus colegas do Laboratório Vitor, Edna, Verônica, Daniela, Pablo, Carol, Michelle, Laís B, Laís M, pelo ambiente de trabalho e conversas agradáveis em especial a Fernando Lage e Andréia Suzuki, pela ajuda com ideias, seus conhecimentos sobre agentes químicos e revisões de relatórios.

RESUMO

Os processos de descafeinação apresentam como resultado final uma solução de cafeína em fase aquosa. A cafeína é removida da solução pelo uso de carvão ativado ou outros adsorventes. Na procura de adsorventes seletivos para a adsorção de cafeína, a borra de café foi considerada um resíduo de baixo custo, com potencial para a produção de carvão ativado. Neste trabalho, foram avaliados diferentes métodos de produção de carvão ativado a partir de borra de café para adsorção de cafeína, inicialmente foi realizado um pré-tratamento na borra de café para remoção de cafeína, em seguida a amostra foi submetida a diferentes tratamentos químicos e térmicos. Os agentes químicos utilizados foram KOH, K_2CO_3 , H_3PO_4 e HNO_3 , e os tratamentos térmicos foram realizados em forno mufla ou micro-ondas convencional. Ensaio de adsorção foram conduzidos com o objetivo de identificar o adsorvente com melhor desempenho na adsorção de cafeína em soluções aquosas no sistema em batelada. As avaliações foram realizadas em termos de capacidade de adsorção e rendimento de produção. O melhor adsorvente foi o ativado com H_3PO_4 em forno micro-ondas, para o qual foram realizados estudos de cinética, equilíbrio e influência dos parâmetros de adsorção em batelada. No estudo de cinética de adsorção foram testados os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem, a equação que melhor se ajustou aos dados experimentais foi a de pseudo segunda ordem. Os modelos aplicados aos dados de equilíbrio foram Langmuir, Freundlich e Sips, a capacidade máxima de adsorção do material foi de $117,65 \text{ mg.g}^{-1}$, em um tempo de equilíbrio de 24h. O melhor ajuste foi dado pelo modelo de Freundlich, indicando que a adsorção ocorreu em camadas múltiplas. No estudo de influência das condições de adsorção foram avaliados os efeitos da concentração inicial do adsorvato, da dosagem e da granulometria do adsorvente, e do pH da solução de adsorvato. Observou-se a existência de um ponto de equilíbrio entre a capacidade e a porcentagem de adsorção na concentração inicial de 600 mg.L^{-1} . As condições ótimas encontradas para o processo foram dosagem de 5 g.L^{-1} , tamanho de partícula de 60-100 mesh, e pH neutro igual a 7. Como complemento dos resultados obtidos no estudo de adsorção em batelada, foram realizados estudos de adsorção em leito fixo. Alguns parâmetros operacionais foram avaliados, tais como a vazão de alimentação e concentração inicial. Uma vazão de 23 mL.min^{-1} foi encontrada como ótima e o aumento da concentração inicial não alterou significativamente a taxa de adsorção útil. As curvas de rupturas foram modeladas por regressões não lineares para os modelos Bohart-Adams, Yoon-Nelson, Thomas e Dose-Response, sendo este último o que apresentou o melhor ajuste. Para efeitos de comparação foram produzidos adsorventes a partir de carvão de osso tratados térmica e quimicamente com os mesmos agentes químicos utilizados na borra de café. Os resultados mostraram que só o adsorvente ativado com HNO_3 em forno micro-ondas conseguiu igualar as capacidades de adsorção obtidas pelo adsorvente de borra de café. No entanto, o carvão de osso mostrou algumas desvantagens como menor porcentagem de rendimento e menor velocidade de adsorção tanto em estudos de batelada como em leito fixo. Os adsorventes foram caracterizados por determinação do ponto de carga zero, análise termogravimétrica, difração de raios X, espectrometria de fluorescência de raios-X e espectroscopia no infravermelho (FTIR). Finalmente a borra de café demonstrou um bom potencial como adsorvente na adsorção de cafeína em fase aquosa.

Palavras chaves: Borra de café, Carvão ativado, Adsorção, Cafeína.

ABSTRACT

The decaffeination processes present as final result a caffeine solution in aqueous phase. Caffeine is removed from the solution by using activated carbon or other adsorbents. In search of selective adsorbents for caffeine adsorption, spent coffee grounds were considered a low cost waste, with potential for activated carbon production. In this work, we evaluated different methods of activated carbon production from spent coffee grounds for caffeine adsorption. It was initially performed a pretreatment in coffee grounds for caffeine removal and then, the sample was subjected to different chemical and thermal treatments. The chemical agents used were KOH, K₂CO₃, H₃PO₄ e HNO₃, and the thermal treatments were carried out in muffle furnace or conventional microwave. Adsorption experiments were conducted with the aim of identifying the adsorbent with better performance on caffeine adsorption in aqueous solutions in the batch. Evaluations were carried out in terms of adsorption capacity and production yield. The best adsorbent was activated with H₃PO₄ in microwave oven, for which studies of kinetic, equilibrium and the influence of adsorption parameters in batch were performed. In the adsorption kinetic study, models of pseudo first-order and pseudo second-order were tested. The equation that best fitted the experimental data was the pseudo second-order. The models applied to equilibrium data were Langmuir, Freundlich and Sips, the maximum adsorption capacity of the material was 117.65 m.g⁻¹, in an equilibrium time of 24 hours. The best fit was given by Freundlich model, indicating that the adsorption occurred in multiple layers. In the study of adsorption conditions influence, the effects of the initial concentration of adsorbate, the dosage and particle size of the adsorbent, and the pH of the adsorbate solution was evaluated. It was observed that there is an equilibrium point between the capacity and the percentage of adsorption in the initial concentration of 600 mg.L⁻¹. The optimum conditions found for the process were: dosage of 5 g.L⁻¹, particle size in the range of 60-100 mesh, and a neutral pH of 7. As a complement to results obtained in the study of adsorption in batch, adsorption studies in fixed-bed columns were performed. Some operating parameters were evaluated, such as flow rate and initial concentration. A flow rate of 23 mL.min⁻¹ was found as optimal and the increase of the initial concentration did not significantly alter the rate of useful adsorption. The breaks curves were modeled by non-linear regressions for the Bohart-Adams, Yoon-Nelson, Thomas and Dose-Response models, being the last model, the one with the best fit. For comparison purposes, adsorbents were produced from bone char treated thermally and chemically with the same chemical agents used in the spent coffee grounds. The results showed that only the adsorbent activated with HNO₃ in microwave oven, obtained an adsorption capacity similar to the spent coffee grounds adsorbent. However, the bone char showed some disadvantages such as lower percentage yield and lower adsorption velocity in the studies in batch and fixed-bed columns. The adsorbents were characterized by determining the zero-charge point, thermogravimetric analysis, X-ray diffraction, X-ray Fluorescence Spectroscopy and infrared spectroscopy (FTIR). Finally, spent coffee grounds demonstrated a good potential as adsorbent in the removal of caffeine in the aqueous phase.

Keywords: Spent coffee ground, Activated carbon, Adsorption, Caffeine.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
2. OBJETIVOS	22
2.1. Objetivo geral	22
2.2. Objetivos específicos	22
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	23
3.1. Cafeína	23
3.1.1. Problemas de saúde associados ao consumo de cafeína.....	24
3.2. Cafeína no café	26
3.2.1. Processos de descafeinação do café.....	26
3.2.1.1. Descafeinação por solvente	27
3.2.1.2. Descafeinação com dióxido de carbono supercrítico	28
3.2.1.3. Descafeinação por água	29
3.2.1.4. Outros métodos.....	30
3.3. Adsorção de cafeína.....	30
3.4. Materiais adsorventes utilizados na adsorção de cafeína.....	31
3.4.1. Uso de carvão ativado na adsorção de cafeína	31
3.5. Borra de café.....	32
3.6. Carvão de osso	33
3.7. Processo de adsorção	34
3.7.1. Adsorção física	35
3.7.2. Adsorção química	35
3.8. Carvão ativado	35
3.8.1. Produção do carvão ativado.....	36
3.8.1.1. Carbonização	36
3.8.1.2. Ativação física	37

3.8.1.3. Ativação química.....	37
3.8.2. Propriedades físico-químicas do carvão ativado	38
3.8.2.1. Porosidade	38
3.8.2.2. Química da superfície.....	39
3.8.3. Fatores que influenciam o processo de adsorção.....	40
3.9. Cinética de adsorção	40
3.9.1. Modelo de pseudo primeira-ordem.....	41
3.9.2. Modelo de pseudo segunda-ordem	41
3.9.3. Modelo de difusão intra-partícula.....	42
3.10. Isotermas de adsorção	42
3.10.1. Isotherma de Langmuir	44
3.10.2. Isotherma de Freundlich	45
3.10.3. Isotherma de Sips.....	45
3.11. Adsorção em coluna de leito fixo.....	46
3.11.1. Curvas de ruptura.....	47
3.11.2. Modelos de adsorção em coluna de leito fixo.....	49
3.11.2.1. Modelo Bohart-Adams.....	49
3.11.2.2. Modelo Yoon-Nelson.....	50
3.11.2.3. Modelo de Thomas	50
3.11.2.4. Modelo de Dose-Response	51
3.12. Técnicas de caracterização dos adsorventes.....	51
3.12.1. Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG).....	51
3.12.2. Difração de raios-X.....	52
3.12.3. Fluorescência de raios-X.....	53
3.12.4. Espectroscopia na região do infra-vermelho com transformada de Fourier ...	54
4. MATERIAIS E METODOS	56

4.1. Materiais	56
4.2. Procedimento experimental	56
4.3. Métodos para a produção dos adsorventes	57
4.3.1. Material precursor.....	57
4.3.2. Tratamento primário das amostras.....	57
4.3.3. Tratamentos térmicos e químicos	57
4.3.3.1. Metodologias para produção do carvão a partir de borra de café.....	58
4.3.4. Rendimentos	60
4.3.5. Ensaio de adsorção	60
4.4. Cinética de adsorção	60
4.4.1. Ajuste dos modelos.....	61
4.5. Ensaio de equilíbrio	61
4.6. Influência dos parâmetros de adsorção de cafeína.....	61
4.6.1. Efeitos da concentração inicial das soluções de cafeína.....	62
4.6.2. Efeitos da variação da dosagem do carvão	63
4.6.3. Efeitos da granulometria do material adsorvente	63
4.6.4. Efeitos da modificação do pH da solução.....	63
4.7. Ensaio de adsorção em leito fixo.....	63
4.7.1. Estudo da vazão ótima de operação	64
4.7.2. Efeito da concentração inicial da solução de cafeína	65
4.7.3. Modelagem matemática da curva de ruptura.....	65
4.8. Caracterização da matéria-prima e do adsorvente	65
4.8.1. Determinação do ponto de carga zero (pH_{PZC}).....	65
4.8.2. Análise termogravimétrica (TGA) e derivada termogravimétrica (DTG).....	66
4.8.3. Difração de raios- X (XRD)	66
4.8.4. Fluorescência de Raio-X (FRX)	66

4.8.5. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	66
4.9. Estudo comparativo com carvão de osso	66
4.9.1. Preparo dos adsorventes	67
4.9.2. Ensaio de adsorção	68
4.9.3. Caracterização do material	68
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
5.1. Rendimentos da produção dos adsorventes a partir de borra de café	69
5.2. Desempenho dos adsorventes	70
5.3. Cinética de adsorção	72
5.4. Isotermas de equilíbrio de adsorção.....	75
5.5. Influência dos parâmetros de adsorção de cafeína.....	77
5.5.1. Efeitos da concentração inicial das soluções de cafeína.....	77
5.5.2. Efeitos da variação de dosagem do carvão	78
5.5.3. Efeitos da granulometria do material adsorvente	79
5.5.4. Efeitos da modificação do pH da solução.....	80
5.6. Ensaio em leito fixo.....	81
5.6.1. Influência da vazão de alimentação no leito fixo	82
5.6.2. Efeito da concentração inicial da solução de cafeína	84
5.6.3. Modelagem matemática da curva de ruptura.....	86
5.6.3.1. Modelo Bohart-Adams	86
5.6.3.2. Modelo Yoon-Nelson	87
5.6.3.3. Modelo de Thomas	89
5.6.3.4. Modelo de Dose-Response	90
5.6.3.5. Comparação entre os modelos para prever a curva de ruptura.....	91
5.7. Estudo comparativo com carvão de osso	93
5.7.1. Rendimentos dos adsorventes a partir de carvão de osso	93

5.7.2. Avaliação dos carvões ativados de osso.....	93
5.7.3. Equilíbrio de adsorção do carvão ativado de osso.....	95
5.7.4. Efeitos das condições de adsorção de cafeína com carvão ativado de osso.....	97
5.7.5. Estudos em leito fixo do carvão ativado de osso.....	98
5.8. Caracterização dos adsorventes.....	102
5.8.1. Carvão ativado a partir de borra de café.....	102
5.8.1.1. Determinação do ponto de carga zero.....	102
5.8.1.2. Análise termogravimétrica.....	103
5.8.1.3. Difração de raios-X.....	104
5.8.1.4. Fluorescência de raios-X.....	105
5.8.2. Carvão ativado a partir de osso.....	108
5.8.2.1. Determinação ponto de carga zero.....	108
5.8.2.2. Análise termogravimétrica.....	109
5.8.2.3. Difração de raios-X.....	110
5.8.2.4. Fluorescência de raios-X.....	111
5.8.2.5. Espectroscopia na região do infra-vermelho com transformada de Fourier.....	111
6. CONCLUSÕES.....	113
6.1. Sugestões para trabalhos futuros.....	114
REFERÊNCIAS.....	116

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química da cafeína e de outras metilxantinas	23
Figura 2. Composição do grão típico do <i>Coffea arabica L.</i>	26
Figura 3. Processo geral de descafeinação direta de grão de café por solvente.	28
Figura 4. Processo de Descafeinação por CO ₂ Supercrítico.....	29
Figura 5. Método de descafeinação por água.	30
Figura 6. Sistema de preparação de café por filtração.....	32
Figura 7. Esquema da superfície de adsorção.....	34
Figura 8. Gradiente de temperatura nos métodos de carbonização.	37
Figura 9. Imagem microscópio eletrônico de varredura de diferentes superfície e poros característicos do carvão ativado (<i>Mohamed, 2015</i>).	38
Figura 10. Representação esquemática dos tipos de poros de carvão ativado	38
Figura 11. Principais grupos funcionais na superfície dos carvões (<i>Fernandes, 2005</i>).....	39
Figura 12. Diferentes isotermas de adsorção (<i>Do, 1998</i>).	43
Figura 13. Principais tipos de isotermas (<i>Iupac, 1982</i>).	43
Figura 14. Esquema de um sistema de adsorção em coluna de leito fixo.	46
Figura 15. Curva de ruptura em coluna de leito fixo.....	47
Figura 16. Diagrama de um equipamento para análises termogravimétricas.....	52
Figura 17. Espalhamento de raios-X (a) construtivo e (b) destrutivo.	53
Figura 18. Interferómetro de Infravermelho com transformada de Fourier.	55
Figura 19. Procedimento experimental geral.....	56
Figura 20. Procedimentos para produção de carvão ativado.	57
Figura 21. Esquema do desenho experimental da influência das condições de adsorção.	62
Figura 22. Unidade experimental para sistema de adsorção em leito fixo.....	64
Figura 23. Procedimento para produção de carvão ativado a partir de carvão de osso.....	67
Figura 24. Adsorventes produzidos a partir de borra de café por tratamentos térmicos e químicos a) BC-KOH, b) BC- HNO ₃ , c) BC- H ₃ PO ₄ (MF), d) BC- K ₂ CO ₃ (MF), e) BC-KOH (MW), f) BC- K ₂ CO ₃ (MW), g) BC- H ₃ PO ₄ (MW), h) BC- HNO ₃ (MW).	69
Figura 25. Curvas das capacidades de adsorção ao longo do ensaio dos diferentes adsorventes produzidos a partir de borra de café.	70
Figura 26. Percentual de remoção de cafeína dos adsorventes a partir de borra de café.	71

Figura 27. Cinética de adsorção de cafeína em fase aquosa em concentração inicial 100 e 600 mg.L ⁻¹ com o adsorvente BC-H ₃ PO ₄ (MW).....	72
Figura 28. Difusão intrapartícula.....	74
Figura 29. Ajuste dos modelos de Isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips não lineares aos dados experimentais de adsorção de cafeína em fase aquosa com BC-H ₃ PO ₄ (MW).	75
Figura 30. Efeitos da concentração inicial da cafeína (BC-H ₃ PO ₄ (MW)).....	78
Figura 31. Efeitos da dosagem de adsorvente (BC-H ₃ PO ₄ (MW)).....	79
Figura 32. Efeitos do tamanho da partícula do adsorvente (BC-H ₃ PO ₄ (MW)).....	80
Figura 33. Efeitos do pH da solução (BC-H ₃ PO ₄ (MW)).....	81
Figura 34. Curvas de ruptura em diferentes vazões.....	82
Figura 35. Efeito da concentração de entrada na adsorção de cafeína em leito fixo.....	85
Figura 36. Curvas de ruptura obtidas experimentalmente para a adsorção de cafeína em leito fixo e ajustadas pelo modelo Bohart-Adams.	87
Figura 37. Curvas de ruptura obtidas experimentalmente para a adsorção de cafeína em leito fixo e ajustadas pelo modelo Yoon-Nelson.	88
Figura 38. Curvas de ruptura obtidas experimentalmente para a adsorção de cafeína em leito fixo e ajustadas pelo modelo de Thomas.	90
Figura 39. Curvas de ruptura obtidas experimentalmente para a adsorção de cafeína em leito fixo e ajustadas pelo modelo de Dose-response.	91
Figura 40. Curvas das capacidade de adsorção ao longo do tempo de carvões ativados a partir de carvão de osso.	94
Figura 41. Porcentagem de remoção de cafeína com carvão de osso de bovino.....	95
Figura 42. Ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips não lineares para CO-HNO ₃ (MW).	96
Figura 43. Efeitos da concentração inicial da cafeína (CO-HNO ₃ (MW)).....	97
Figura 44. Efeitos da dosagem de adsorvente (CO-HNO ₃ (MW)).....	98
Figura 45. Influência na adsorção para CO-HNO ₃ (MW) a) dosagem, b) granulometria.....	98
Figura 46. Comparativo do ensaio de adsorção em leito fixo.	99
Figura 47. Ajuste do modelo Dose-Response para BC-H ₃ PO ₄ (MW) e CO-HNO ₃ (MW).....	101
Figura 48. Determinação do ponto de carga zero BC-H ₃ PO ₄ (MW).	102
Figura 49. Curva TG/DTG para as amostras a) borra de café pré-tratada b) BC-H ₃ PO ₄ (MW).	103

Figura 50. Difractogramas comparativos das amostras de borra pré-tratada e BC-H ₃ PO ₄ (MW).	104
Figura 51. Espectros de FTIR das amostras borra de café natura e pre-tratada.	106
Figura 52. Espectros de FTIR das amostras borra de café descafeinada, carvão de borra café ativado com H ₃ PO ₄ e carvão após ensaio de adsorção de cafeína.....	107
Figura 53. Determinação do ponto de carga zero CO-HNO ₃ (MW).....	108
Figura 54. Curva TG/DTG para as amostras de carvão de osso a) antes e b) após da ativação com HNO ₃ (MW).	109
Figura 55. Difractograma carvão de osso sem ativação.	110
Figura 56. Difractograma de amostra CO-HNO ₃ (MW).	110
Figura 57. Espectros de FTIR das amostras carvão de osso sem ativação, ativado e após da adsorção.	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades da cafeína (Kopcak, 2003)	24
Tabela 2. Solubilidade da cafeína em água (Sfredo, 2002)	24
Tabela 3. Quantidade de cafeína em produtos (Musgrave <i>et al.</i> , 2016)	25
Tabela 4. Composição elementar da borra de café	33
Tabela 5. Estudos de adsorção com borra de café	33
Tabela 6. Diferenças entre adsorção física e química.	35
Tabela 7. Materiais usados.	56
Tabela 8. Condições experimentais da vazão ótima de operação.....	64
Tabela 9. Procedimentos de ativação química para carvão de osso.	67
Tabela 10. Rendimentos dos adsorventes produzidos.	69
Tabela 11. Parâmetros de cinética do carvão BC-H ₃ PO ₄ (MW).	73
Tabela 12. Parâmetros dos modelos de equilíbrio para BC-H ₃ PO ₄ (MW).....	76
Tabela 13. Capacidade máxima de adsorção de diferentes adsorventes.	77
Tabela 14. Efeitos da vazão na adsorção em coluna.	83
Tabela 15. Efeito da variação da concentração de entrada no leito fixo.	85
Tabela 16. Parâmetros calculados a partir da equação não linear de Bohart-Adams.....	86
Tabela 17. Parâmetros calculados a partir da equação não linear de Yoon-Nelson.....	88
Tabela 18. Parâmetros calculados a partir da Equação não linear de Thomas.....	89
Tabela 19. Parâmetros calculados a partir da equação não linear de Dose-response.....	90
Tabela 20. Comparativo Bohart-Adams, Yoon- Nelson, Thomas e Dose-Response.....	91
Tabela 21. Capacidades experimentais de leito fixo para a adsorção de cafeína por adsorventes comerciais e produzidos desde resíduos agrícolas.	92
Tabela 22. Rendimentos da ativação de carvão de osso.....	93
Tabela 23. Parâmetros dos modelos de isotermas para carvão ativado de osso.....	96
Tabela 24. Comportamento dos adsorventes BC-H ₃ PO ₄ (MW) e CO-HNO ₃ (MW) na adsorção de cafeína em leito fixo.	99
Tabela 25. Comparativo dos modelos de coluna para BC-H ₃ PO ₄ (MW) e CO-HNO ₃ (MW).	100

Tabela 26. Caracterização via FRX das amostras borra de café pré-tratada e BC- H ₃ PO ₄ (MW).	105
Tabela 27. Caracterização via FRX das amostras carvão de osso e CO-HNO ₃	111

NOMENCLATURA

Parâmetro	Unidades
a Constante do modelo de Dose-respose	
b Constante do modelo de Dose-respose	[L]
d Distância inter-planar do cristal	[Å]
C Concentração de saída	[mg.L ⁻¹]
C_B Ponto de ruptura	[mg.L ⁻¹]
C_D Ponto de saturação	[mg.L ⁻¹]
C_e Concentração de adsorvato no equilíbrio	[mg.L ⁻¹]
C_L Ponto limite de operação	[mg.L ⁻¹]
C_o Concentração inicial	[mg.L ⁻¹]
E Distribuição do tempo de residência	[min ⁻¹]
H Altura total do leito	[cm]
H_{UNB} Altura do leito não utilizável	[cm]
h_1 Velocidade inicial da adsorção de pseudo primeira-ordem	[mg.g ⁻¹ .min ⁻¹]
h_2 Velocidade inicial da adsorção de pseudo segunda-ordem	[mg.g ⁻¹ .min ⁻¹]
k_{BA} Constante de velocidade Bohart-Adams	[L.mg ⁻¹ .min ⁻¹]
K_i Parâmetro de difusão intrapartícula	[mg.g.min ^{-0,5}]
K_F Parâmetro de Freundlich relativo à distribuição de sítios ativos	[mg ^{(n-1)/n} .L ^{1/n} .g ⁻¹]
K_L Constante de equilíbrio de Langmuir	[L.mg ⁻¹]
K_p Constante de equilíbrio Sips	[L.mg ⁻¹]
K_{TH} Constante de Thomas	[min ⁻¹]
k_{YN} Constante cinética Yoon e Nelson	[min ⁻¹]

K_1	Constante da taxa de adsorção da pseudo primeira-ordem	[min ⁻¹]
K_2	Constante da taxa de adsorção de pseudo segunda-ordem	[g.mg ⁻¹ .min ⁻¹]
m	Massa do adsorvente	[g]
n	Parâmetro exponencial de Freundlich	
n_d	Ordem de difração	
N_0	Capacidade de adsorção do adsorvente por unidade de volume do leito	[mg.L ⁻¹]
n_p	Parâmetro exponencial de Sips	
Q	Vazão volumétrica	[L.min ⁻¹]
q_e	Capacidade de adsorção em equilíbrio	[mg.g ⁻¹]
q_m	Capacidade máxima de adsorção de Langmuir	[mg.g ⁻¹]
q_p	Capacidade máxima de adsorção de Sips	[mg.g ⁻¹]
q_t	Capacidade de adsorção no tempo	[mg.g ⁻¹]
q_T	Capacidade total de adsorção	[mg.g ⁻¹]
q_u	Capacidade de adsorção útil	[mg.g ⁻¹]
R_m	Porcentagem de remoção	[%]
R_L	Parâmetro de equilíbrio de Langmuir	
$RMSE$	Erro Médio quadrático	
R_0	Relação entre a condição operacional ideal e a condição real	
S	Área da secção transversal da camada do leito	[cm ²]
t	Tempo	[min]
t_B	Tempo de ruptura	[min]
t_D	Tempo de saturação	[min]
T_T	Tempo total efetivo	[min]

T_U Tempo útil	[min]
t_{50} Tempo necessário para que o adsorvente chegue a 50% da sua saturação	[min]
\bar{T} Tempo de residência médio	[min]
U_0 Velocidade superficial	[cm.min ⁻¹]
V Volume do adsorvente	[L]
V_{ef} Volume do efluente na coluna.	[L]
Z Altura do leito do adsorvente	[cm]
ZTM Zona de transferência de massa	[cm]
θ Ângulo de difração	[°]
λ Comprimento de onda dos raios-X	[Å]
τ Relação da fração do comprimento útil do leito até o ponto de ruptura	
σ Variância adimensional	

1. INTRODUÇÃO

A cafeína (1,3,7-trimetilxantina) é um composto químico, encontrado naturalmente em mais de 63 espécies de plantas, as principais fontes são erva-mate, café, chá, cacau e guaraná (Fernandes e Finzer, 2010). É usada principalmente em refrigerantes, bebidas energéticas e preparações farmacêuticas, sendo, uma das substâncias psicoativas mais consumidas do mundo (Chou e Benowitz, 1994; Gummadi *et al.*, 2012; Xu *et al.*, 2016).

No entanto, os estudos científicos sobre os efeitos da cafeína no corpo humano ainda são controversos. O consumo excessivo é associado a uma grande variedade de problemas de saúde como ansiedade, tonturas, dores de cabeça, taquicardia, insônia e osteoporose acelerada (Garattini, 1993; Fredholm *et al.*, 1999; Katzung, 2003; Bear *et al.*, 2007; Youngberg *et al.*, 2011). A cafeína também está relacionada com a mutação e inibição da reparação do ADN, estimulação adrenal, arritmias cardíacas e aumento do débito cardíaco (França, 2015). Portanto, há uma procura crescente de bebidas comuns como chá e café em forma descafeinada (Gummadi *et al.*, 2012).

O grão de café apresenta um teor de cafeína que varia de 1,72 a 2,2% dependendo da sua espécie. Assim, para que um produto seja considerado descafeinado, o valor máximo permitido de cafeína deve ser de 0,1% e para produtos solúveis 0,3% (Anvisa, 2005). Muitos métodos são utilizados na descafeinação de produtos naturais, os principais são: por meio de solventes, dióxido de carbono supercrítico e água.

A descafeinação por solvente pode ser de forma direta ou indireta. No método indireto os grãos de café verde são primeiro vaporizados para aumentar sua umidade, então eles são tratados com o solvente, para remover a maior parte da cafeína. Finalmente os grãos são aquecidos para remover o solvente residual e o excesso de umidade. No método indireto, os grãos são imersos em água quente para dissolver cafeína, seguidamente a água é separada e tratada com o solvente para remover a cafeína; a água residual que carrega os compostos solúveis do café é retornada aos grãos, os quais são então lavados para retirar os traços de produto químico.

Um processo que permite a remoção da cafeína sem alterar os componentes do café é a extração com fluidos supercríticos, por exemplo, dióxido de carbono, nitrogênio, óxido nitroso, metano, etileno, propano (Katz *et al.*, 1990). O dióxido de carbono é o mais usado (Kazlas *et al.*, 1994; Saldaña *et al.*, 2000; Park *et al.*, 2007), os grãos de café com uma umidade aproximada a 50% são levados para um compartimento selado, o dióxido de carbono em estado supercrítico é bombeado permitindo a remoção de 97 a 99% da cafeína presente no grão; esta cafeína é recuperada do processo pelas técnicas que incluem a adsorção, a destilação, recristalização, água em contracorrente, entre outros. O desenvolvimento deste processo precisa de bons investimentos, controle de parâmetros, conhecimento nas operações e instalações, o que faz dele um processo complexo e comercialmente viável para determinados níveis de produção.

No processo de descafeinação usando água os grãos de café são hidrolisados por calor para liberar a cafeína, existem dois métodos, “swiss” e “French”(Vuong e Roach, 2014). Para o

primeiro método, os grãos são imersos em água quente e o extrato resultante é levado a colunas de adsorção para retirar a cafeína, a mistura livre de cafeína é recirculada aos grãos de café. Finalmente os grãos são secados. O processo French faz a recirculação e secagem duas vezes com o objetivo de aumentar a reabsorção.

Para todos os processos de descafeinação mencionados anteriormente, o resultado final é uma solução de cafeína em fase aquosa. O aproveitamento desta cafeína sugere a necessidade de um material adsorvente. Atualmente estão sendo desenvolvidas muitas alternativas como carvão ativado (Sotelo, Rodríguez, Mateos, *et al.*, 2012; Couto *et al.*, 2015) filtração por membrana, gel de sílica (La *et al.*, 2015), microrganismos (Kurtzman Jr e Schwimmer, 1971; Haas e Stieglitz, 1980), polímeros (Lu *et al.*, 2010; Dong *et al.*, 2011; Ma *et al.*, 2012), processos oxidativos avançados (Klavarioti *et al.*, 2009) entre outros.

O carvão ativado tem sido estudado com uma boa expectativa porque permite a remoção da cafeína sem adição de subprodutos indesejáveis. Normalmente utilizado nas colunas de adsorção da descafeinação, em uma relação de 10 a 20% de carvão em até 8 extratores em série (Green e Blanc, 1985). O carvão ativado é um produto de alto custo e apresentam alguns problemas para posterior reutilização (Cañizares *et al.*, 2006; Crini, 2006). Tais aspectos vêm incentivando a utilização de resíduos agrícolas para produzir carvão ativado de baixo custo, alta eficiência e com possibilidade de recuperação do adsorvato (Demirbas, 2008; Oliveira e Franca, 2008).

O material precursor geralmente são resíduos que estão disponíveis em grandes quantidades e são renováveis, no caso da adsorção de cafeína a literatura apresenta carvão ativado a partir de madeira de pinho (Galhetas *et al.*, 2014), coco babaçu (Couto *et al.*, 2015), cortiça pré-tratada (Mestre *et al.*, 2014), sementes de pêssego (Torrellas, Lovera, *et al.*, 2015), casca de amendoim (Navarrete *et al.*, 2006). A produção do carvão ativado é efetuada por tratamentos térmicos e/ou químicos (Boehm, 1994; Figueiredo *et al.*, 1999; Szymański *et al.*, 2002; Franca *et al.*, 2010; Oliveira e Franca, 2011). Estes tratamentos tem o intuito de remover compostos voláteis, aumentar a porosidade do material, modificar os grupos químicos que estão presentes na superfície do material, o que afeta significativamente a sua seletividade.

O objetivo principal deste trabalho é a produção de carvão a partir de borra de café para a adsorção de cafeína em meio aquoso. Foi selecionada a borra de café devido às características desejáveis tais como: alto teor de carbono, alta homogeneidade, baixo custo e disponibilidade (Fonseca, 2013).

Uma fundamentação teórica sobre o processo de adsorção com carvão ativado é apresentada no capítulo 3. No capítulo 4 são descritos os materiais e métodos empregados para produzir e testar o carvão ativado neste trabalho. O capítulo 5 mostra os resultados da adsorção de cafeína com carvão ativado de borra de café para sistemas em batelada e leito fixo, e a caracterização do adsorvente. Finalmente apresenta-se as conclusões do trabalho no item 6.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo deste estudo é avaliar a aplicabilidade do resíduo borra de café como material precursor para produção de carvão ativado seletivo na adsorção de cafeína em solução aquosa.

2.2. Objetivos específicos

- Produzir adsorventes para remoção de cafeína a partir de borra de café com diferentes métodos de carbonização e ativação.
- Estudar a cinética e equilíbrio de adsorção em batelada e avaliar seus respectivos modelos.
- Avaliar a adsorção em sistema de leito fixo para o carvão ativado de borra de café e ajustar os modelos para as curvas de ruptura.
- Realizar uma análise comparativa entre os carvões ativado de borra de café e osso na adsorção de cafeína.
- Caracterizar os adsorventes produzidos.

3. REVISÃO DE LITERATURA

Neste capítulo são apresentados detalhes sobre a cafeína e a necessidade de ser adsorvida em fase aquosa. A borra de café como material precursor para o carvão ativado também é descrita. Por últimos são relatados os fundamentos teóricos sobre o processo de adsorção.

3.1. Cafeína

A cafeína é classificada como um alcaloide farmacologicamente ativo, e não apresenta valor nutricional, apresenta massa molar de $194,19 \text{ g.mol}^{-1}$, densidade relativa de $1,23 \text{ g.cm}^{-3}$ e sublima a $178 \text{ }^\circ\text{C}$, em condições normais de temperatura e pressão. É extremamente solúvel em água quente, não tem cheiro e apresenta sabor amargo (característicos em todos os alcaloides). Sua fórmula química é $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$, do grupo das xantinas e designado quimicamente como 1,3,7-trimetilxantina (Figura 1). As diferentes proporções dos seus constituintes são de 49,48% de carbono (C), 5,19% de hidrogênio (H), 28,85% de nitrogênio (N) e 16,48% de oxigênio (O) (Altimari *et al.*, 2000).

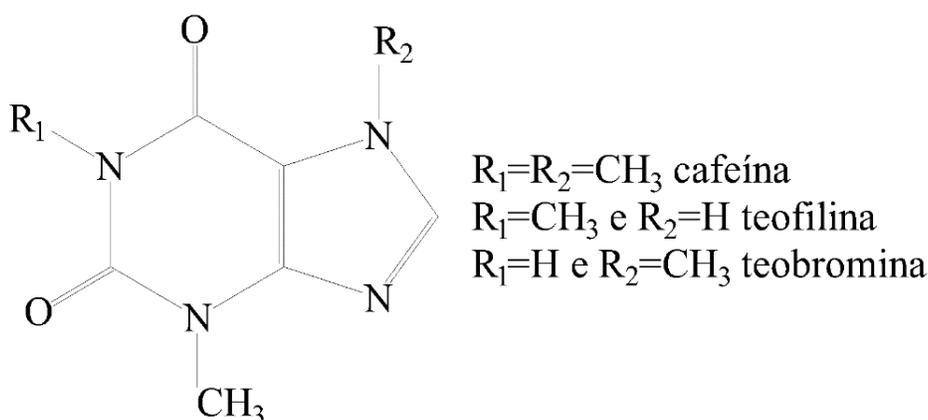


Figura 1. Estrutura química da cafeína e de outras metilxantinas

Suas propriedades são apresentadas na Tabela 1. A cafeína existe comumente em forma de um pó branco, cristalino, com aspeto brilhante. Dependendo do solvente em que é extraída, pode-se apresentar anidra ou monohidratada, com o formato de agulhas hexagonais (cristais) e incolores (Mazzafera e Carvalho, 1991).

A solubilidade da cafeína em água se encontra em função direta da temperatura (Tabela 2). Acima dos 80°C tem uma tendência a cristalizar como monohidrato, pois perde progressivamente a molécula de água. De acordo com Senol e Aydin (2006), a solubilidade da cafeína em clorofórmio é aproximadamente nove vezes maior que em água na mesma temperatura. Quimicamente a cafeína pode formar combinações estáveis com sais alcalinos como o silicato de sódio, mas sua reação com sais ácidos forma compostos instáveis.

Tabela 1. Propriedades da cafeína (Kopcak, 2003)

Propriedade	Dado
Ponto de ebulição (K)	628,2
Volume molar a 298 K (mL·mol ⁻¹)	144
Densidade (g·cm ⁻³) (C.N.T.P)	1,321-1,333
Espectro de absorção UV em água (nm)	273-280
Momento dipolo (Debye)	3,83
Ponto de sublimação (K)	451
Pressão de sublimação a 313 K (bar)	3,17 x 10 ⁹
Ponto de fusão (K)	508-511
Entalpia de fusão no ponto de fusão (J·mol ⁻¹)	21118
Pka	14

Tabela 2. Solubilidade da cafeína em água (Sfredo, 2002)

Temperatura (°C)	Solubilidade (g por 100g H ₂ O)
0	0,60
15	1,00
20	1,46
25	2,13
30	2,80
40	4,64
50	6,75
60	9,70
70	13,50
80	19,23

3.1.1. Problemas de saúde associados ao consumo de cafeína

A cafeína é considerada como a substância psicoativa mais consumida em todo o mundo (Xu *et al.*, 2016). Na natureza, a cafeína é encontrada em mais de 63 espécies de plantas e têm distribuição ampla no globo terrestre, pode ser encontrada desde regiões de clima frio até tropical (Chou e Benowitz, 1994; Gummadi, Bhavya e Ashok, 2012). Embora possa ser produzida sinteticamente, em geral, a cafeína é extraída a partir do pó das sementes e das folhas. Hoje a cafeína é facilmente encontrada em bebidas, alimentos e medicamentos como analgésicos contra gripe; no segmento de cosméticos é amplamente utilizada para reduzir a celulite, uma vez que acelera a degradação de lipídios.

A tendência do consumo de cafeína aumentou exponencialmente ao longo do tempo desde o acesso e consumo de bebidas energéticas (Chaudhary *et al.*, 2016; Koivusilta *et al.*, 2016). Existem muitas formas de se ingerir cafeína: bebidas, barras energéticas, géis e cápsulas. A Tabela 3 apresenta a concentração de cafeína em alguns produtos de consumo cotidiano.

Tabela 3. Quantidade de cafeína em produtos (Musgrave *et al.*, 2016)

Fontes de cafeína	Cafeína (mg)
Comprimidos de cafeína	100-200 por dose
Analgésicos	32-65 por dose
Suplementos para emagrecer	6-200 por dose
Chocolates	70-198 por 100g
Bebidas energéticas	80-160 por lata
Café expresso	75-85 por copo
Chá	50-80 por copo

A cafeína nos seres humanos é facilmente absorvida no trato gastrointestinal, atinge seu ponto máximo no sangue entre 1 e 2 horas e é transmitida para os órgãos e tecidos (Gaul e Donegan, 2015). O fígado é o principal responsável pela metabolização da cafeína. Sua degradação começa pela remoção dos grupos metila 1 e 7 (Figura 1). Esta reação é possível através da ação do citocromo P450 que são proteínas associadas às membranas citoplasmática, mitocondrial e do retículo endoplasmático, e atua como agente catalizador da reação, responsável pela degradação da cafeína. Através desta reação a cafeína resulta em mais dois grupos, chamados de metilxantinas: Teofilina e teobromina. Embora o fígado seja o principal responsável por sua metabolização, existem outros tecidos que participam deste processo de forma indireta, como o rim e o cérebro (Nabholz, 2007).

Por outro lado, a cafeína estimula o estômago a produzir grandes quantidades de ácido e agrava úlceras, produz vasoconstrição, eleva os níveis de ácidos graxos no plasma e suspeita-se que altos níveis de ingestão de cafeína aumentem os riscos de câncer na bexiga (Garrett e Kirkendall, 2003; Maughan e Burke, 2004). Se for consumida imoderadamente durante a gravidez pode afetar o feto, pois atravessa a placenta induzindo a malformações fetais e durante a lactação pode causar irritabilidade e vigília em bebês amamentados (Greenwood *et al.*, 2014). Além disso, em crianças tem um efeito prejudicial sobre o crescimento, porque conduz a perda de cálcio e potássio (Seifert *et al.*, 2011).

O consumo com moderação não tem sido associado a efeitos colaterais indesejáveis em indivíduos saudáveis. No entanto, a cafeína atua no sistema nervoso central e as tolerâncias individuais variam produzindo efeitos adversos tais como dificuldade de concentração, dor de cabeça, ansiedade, depressão, taquicardia, náuseas (Gunja e Brown, 2012; Kang *et al.*, 2012; Rath, 2012; Jin *et al.*, 2016). O consumo excessivo pode provocar nervosismo, alteração do humor, mal-estar gastrointestinal, insônia, irritabilidade, riscos de arritmias cardíacas e leves alucinações (Tunson, 2014), inclusive está relacionada com acidentes vasculares encefálicos (Larsson, 2014).

A quantidade de cafeína geralmente consumida é de 180-200 mg/dia e pode proporcionar o benefício desejado procurado pela maioria dos usuários, isto é, o estado de alerta mental com um baixo risco de efeitos colaterais negativos. Crianças entre os 2 e 12 anos e adolescentes com idades na faixa de 13-17 anos metabolizam a cafeína mais rapidamente do que os adultos, as quantidades de consumo de cafeína recomendadas para crianças é de 45 a 85 mg/dia e para adolescentes de 100 a 175 mg/dia (Mitchell *et al.*, 2014). Em geral, as crianças consomem menos cafeína do que os adultos. Normalmente o consumo de

cafeína pelas crianças é principalmente na forma de chá e refrigerantes, mas o consumo deve ser evitado, principalmente porque não é possível saber os impactos no desenvolvimento e no cérebro (De Mejia e Ramirez-Mares, 2014).

3.2. Cafeína no café

Em resposta à demanda de cafeína para sua utilização em bebidas e seu potencial significativo na indústria farmacêutica, a cafeína foi isolada principalmente a partir de café. A concentração de cafeína e a atividade biológica do café dependem de vários fatores, tais como, as variações de espécie, características genéticas, práticas agrícolas tradicionais ou orgânicas, técnicas de pós-colheita, condições e tempo de armazenamento, grau de torrefação, tipo de café comercial e método de fermentação do grão (De Mejia e Ramirez-Mares, 2014).

A cafeína é de grande importância no que diz respeito às propriedades fisiológicas de café e também para determinar o carácter amargo. A maior parte do café consumido no mundo é produzido pela espécie arábica (*Coffea arabica*) e robusta (*Coffea canephora*). A primeira é considerada superior devido às suas propriedades sensoriais e, por conseguinte, atinge maiores preços no mercado internacional (Esquivel e Jiménez, 2012). O grão de café torrado é composto por carboidratos (38-42% em base seca), melanoidinas (23%), lipídios (11-17%), proteína (10%), minerais (4,5-4,7%), ácidos clorogênicos (2,7-3,1%), ácidos alifáticos (2,4-2,5%), cafeína (1,3-2,4%) entre outros (Beliz *et al.*, 2009).

O teor de cafeína em grãos de café verde para a espécie *Coffea canephora* Pierre contém cerca de 2,2%, e a composição do *Coffea arabica* L. é de cerca de 1,20% de cafeína, 26% de componentes aromáticos solúveis e 74% de componentes insolúveis (Figura 2). Durante a torrefacção não há nenhuma perda significativa de cafeína, assim, um copo típico de café regular contém de 70 a 140 mg de cafeína, dependendo da preparação, mistura, e tamanho do copo (Rogers e Richardson, 1993).

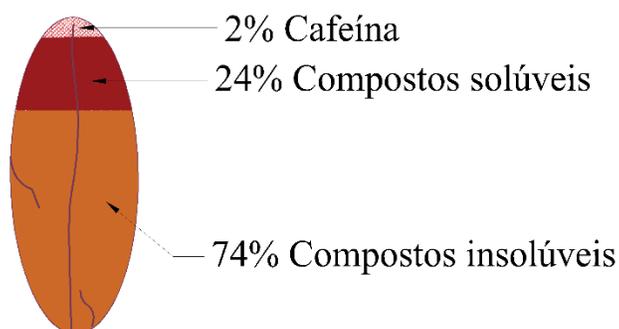


Figura 2. Composição do grão típico do *Coffea arabica* L.

3.2.1. Processos de descafeinação do café

Atualmente, o café descafeinado é responsável por aproximadamente 10-15% do consumo global de café (Esquivel e Jiménez, 2012), os mercados mais importantes estão na América do Norte e Europa (King e Bott, 2012). A origem do café descafeinado surgiu em estreito

relacionamento com a descoberta da possibilidade do emprego da cafeína em medicamentos, por outro lado, os efeitos negativos da cafeína nos humanos levaram a um aumento do consumo de café descafeinado, gerando o desenvolvimento de vários processos que removem este alcaloide dos grãos de café (Tello *et al.*, 2011).

A produção de café descafeinado requer um processo químico complexo que engloba a extração de diferentes compostos, assim, o teor de cafeína é reduzido a 0,1% em grãos de café torrados e 0,3% em café instantâneo (Sanikini *et al.*, 2015). O grande número de pesquisas voltadas ao processo de descafeinação do café surgiu devido aos problemas da perda do aroma, cor e sabor do café e ao mesmo tempo se procurava a melhoria tecnológica dos equipamentos usados no processo de descafeinação (Mazzafera e Carvalho, 1991).

Os métodos principais de descafeinação são: por meio de solventes, dióxido de carbono supercrítico e água (“swiss” e “french”) (Mazzafera, 2012). Para que o produto final esteja livre de contaminantes e possua um rendimento satisfatório, etapas posteriores de purificação devem ser aplicadas as quais são onerosas e demoradas, e dependendo do método pode estar envolvida a degradação térmica da cafeína devido às temperaturas alcançadas nos processos de extração e purificação (Kopcak, 2003).

3.2.1.1. Descafeinação por solvente

Os processos originais utilizados para descafeinação de café foram baseados na extração com solvente a partir dos grãos de café verde. A extração depende da solubilidade da cafeína em vários solventes orgânicos, incluindo acetona, benzeno, acetato de etilo, álcool etílico, éter etílico entre outros, e pode ser realizada de forma direta com solvente no grão de café, ou indireta utilizando o solvente em uma solução resultante da imersão do grão em água quente (França, 2015).

No processo de extração direta, os grãos de café verde são primeiro passados por vapor para aumentar o seu teor de umidade, em seguida, eles são tratados com solvente, para remover a maior parte da cafeína e finalmente aquecidos para remover o solvente residual e o excesso de umidade, na Figura 3 é apresentado um esquema geral do processo. No método indireto, o grão é mergulhado em água quente para dissolver a cafeína, depois a água é separada dos grãos e tratada com o solvente para a remoção de cafeína. Em seguida, compostos solúveis são devolvidos aos grãos. O método indireto não apresenta problemas de solvente residual no grão. Para os dois métodos, a separação da cafeína do solvente é feita por tratamento com água, assim o solvente pode ser reutilizado.

Inicialmente, o diclorometano foi considerado o melhor solvente para a extração de cafeína com resultados satisfatórios. Mas, na década de 1980, o cloreto de metileno foi apontado como cancerígeno e responsável pela destruição da camada de ozônio. Então, a indústria do café foi obrigada a desenvolver uma solução para continuar oferecendo o produto no mercado (Landgrebe, 1977; Williamson, 1989; Mayo *et al.*, 2010). O acetato de etilo surgiu como a melhor opção e foi aprovado e escolhido, pela *Food and Drug Administration* (FDA) dos EUA desde 1982 como o principal solvente para a descafeinação do café, sendo que a sua toxicidade nunca foi questionada devido à sua completa digestão e consumo diário em uma longa seleção de frutas. Assim, ao contrário dos outros solventes, não existe

uma quantidade limite residual nos grãos de café ao final do processo (Kumar e Ravishankar, 2009).

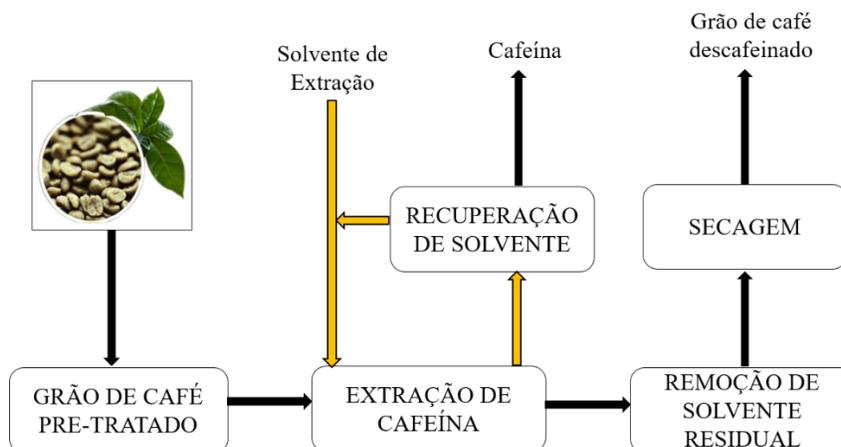


Figura 3. Processo geral de descafeinação direta de grão de café por solvente.

3.2.1.2. Descafeinação com dióxido de carbono supercrítico

O processo de descafeinação com dióxido de carbono supercrítico foi desenvolvido com sucesso em escala industrial na década de 1970, com base na patente de Kurt Zosel (Zosel, 1974), em comparação com outros métodos convencionais, este processo mostrou melhores resultados em termos de qualidade, pois o dióxido de carbono supercrítico não afeta os hidratos de carbono (açúcares) nem os peptídeos (proteínas) que durante a etapa de torrefação são convertidos em vários compostos responsáveis pelo sabor e aroma do café (Saldaña *et al.*, 2002). Por outro lado, durante o processo são usados dois solventes não tóxicos e não inflamáveis que ocorrem naturalmente e em abundância na atmosfera, o dióxido de carbono e a água. O CO₂ não tem propriedades solventes à temperatura e pressão atmosférica, por isso é convertido em estado supercrítico (Tello *et al.*, 2011).

O processo envolve duas etapas (Figura 4), geralmente é realizado a pressões variando de 180 a 300 bar e em temperaturas de 40 a 90 °C. Na primeira etapa, os grãos de café são levados até um teor de umidade de até 50% e carregados para um recipiente de adsorção onde é circulado o CO₂ em estado supercrítico no vaso de pressão que contém água. Na segunda etapa o extrato que contém a cafeína e sólidos solúveis do café é bombeado a uma câmara de adsorção onde são empregados diferentes métodos de separação (França, 2015).

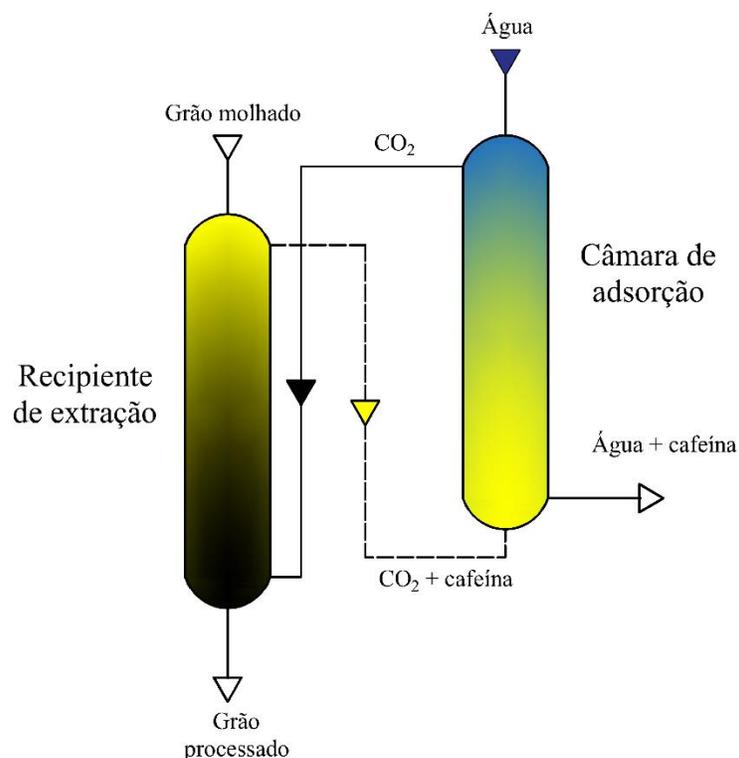


Figura 4. Processo de Descafeinação por CO₂ Supercrítico.

Existem duas grandes restrições do processo de descafeinação com dióxido de carbono. No desenvolvimento deste processo, são necessários parâmetros de processamento precisos, possuir uma boa infraestrutura técnica para manutenção da planta e ao mesmo tempo é necessária uma grande quantidade de conhecimento na operação de instalações de alta pressão, assim, este método precisa de capital intensivo e só é viável a partir de limites de comercialização e vendas (Muhlnickel, 1992; Kopcak, 2003; Wang *et al.*, 2013).

3.2.1.3. Descafeinação por água

O processo que utiliza água para descafeinação foi desenvolvido em 1934 por Jean Maclang, procurando na possibilidade de remover cafeína dos grãos de café recorrendo unicamente à água sem precisar do uso de solventes químicos. No entanto, a comercialização do processo foi lenta e só em 1970, desenvolveu-se a escala para produção comercial. A extração com água tem em consideração a solubilidade da cafeína, presente nos grãos de café.

A água é um solvente seguro e favorável ao meio ambiente e é relativamente barato e acessível em comparação com solventes orgânicos. Existem algumas variantes deste processo de descafeinação desenvolvidos na Suíça e França denominadas *Swiss Water Decaffeination* e *French Water Decaffeination*, um esquema dos processos é mostrado na Figura 5.

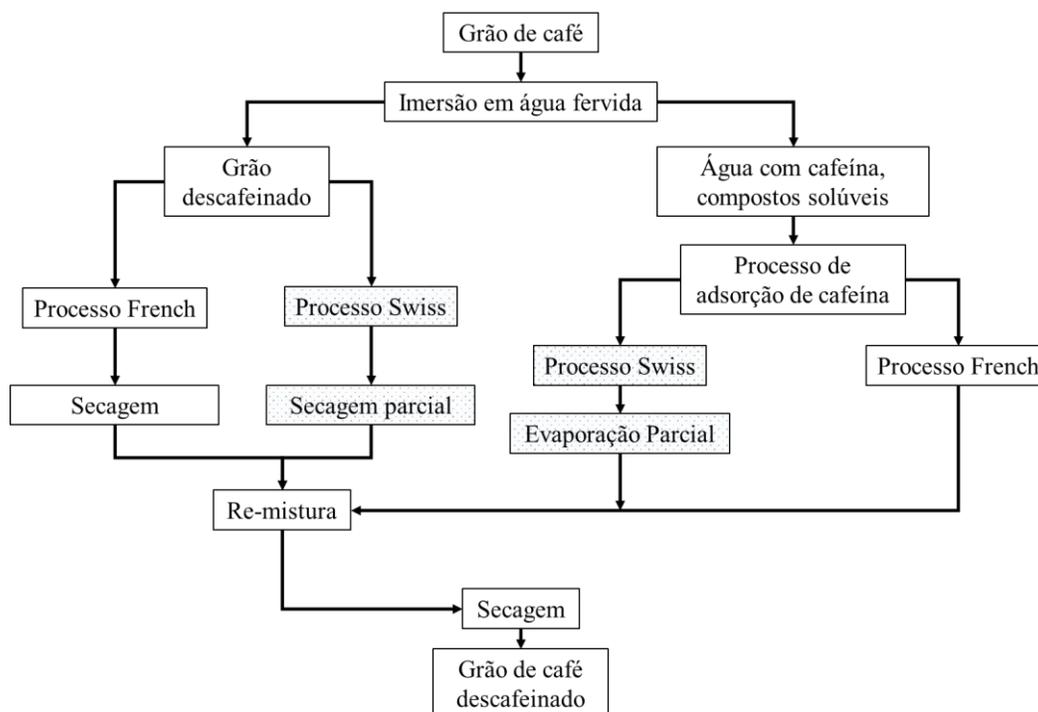


Figura 5. Método de descafeinação por água.

A chave do método de descafeinação por água suíço é que os componentes de sabor originais não sejam separados do grão, mantendo-se o seu sabor original nos grãos descafeinados e 100% livres de químicos, por outro lado o processo francês é caracterizado pela realização de uma dupla secagem dos grãos do café, após a extração da cafeína, o que lhes promove uma melhor absorção dos componentes que conferem o sabor ao café (Vuong e Roach, 2014).

3.2.1.4. Outros métodos

Atualmente, existem alguns processos que ainda se encontram em fase de estudo. Alguns deles são relativos à degradação e remoção da cafeína dos grãos de café, recorrendo às propriedades biológicas de microrganismos e de enzimas (Gummadi *et al.*, 2012).

3.3. Adsorção de cafeína

Após o método de descafeinação é normalmente obtida uma mistura de solvente rico em cafeína, esta mistura pode ser de solvente orgânico ou água, ou os dois. No caso de misturas em soluções aquosas, esta solução é levada para colunas de adsorção onde é efetuada a adsorção de cafeína pelo uso de adsorventes. Neste sistema uma série de colunas são preenchidas pelo adsorvente e o extrato é conduzido através delas consecutivamente. O número de colunas, o ciclo de tempo para cada coluna e o tempo de permanência do extrato é escolhido para alcançar o grau de descafeinação desejado e para minimizar a quantidade de adsorvente. Normalmente a quantidade de adsorvente utilizado se encontra na faixa de 10-20% do peso do café verde que foi descafeinado.

3.4. Materiais adsorventes utilizados na adsorção de cafeína

A procura de adsorventes seletivos para a adsorção de cafeína ainda está sendo efetuada, recentemente, La *et al.* (2015) conseguiram adsorver cafeína desde os componentes de chá verde, por meio da preparação de géis de *Persimmon Tannin* insolúveis em água. Na experiência foi encontrado que o gel é seletivo para a adsorção de cafeína, outro estudo em extratos de cafeína de chá foi realizado por Ma *et al.* (2012) por meio de adsorventes macroporosos de álcool polivinílico reticulado.

Por outro lado, Guo *et al.* (2015) utilizaram oxido de peroximonossulfato ativado com cobalto para remoção de cafeína a partir de solução aquosa e estudou uma variedade de condições de funcionamento. O uso de polímeros também tem sido desenvolvido para adsorção de cafeína, Dong *et al.* (2011) estudaram o *polyvinylpolypyrrolidone* e Lu *et al.* (2010) avaliou o *polyacrylamide-co-ethylene glycol dimethacrylate*. Outro adsorvente *graphite-PVC* foi estudado por Al-Qaim *et al.* (2015) e demonstraram que uma oxidação eletroquímica do adsorvente conduz a remoção de cafeína. A *Sepiolite Minclear SG36* foi avaliada para a remoção de cafeína a partir de soluções aquosas por Sotelo *et al.* (2013). Resinas funcionalizadas com clorometilo, amina, e grupos fenil-amino foram estudadas para a remoção de cafeína em extratos de chá.

Em geral, os adsorventes devem possuir características adequadas, tais como selectividade, área de superfície elevada, alta capacidade de adsorção, boa capacidade de regeneração, elevado tempo de vida e baixo custo. O carvão ativado é conhecido com um adsorvente adequado para remover efetivamente compostos orgânicos e a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) designou em 2005 o carvão ativado como a melhor tecnologia disponível para o tratamento de muitos poluentes orgânicos.

3.4.1. Uso de carvão ativado na adsorção de cafeína

Algumas pesquisas foram desenvolvidas para estudar a seletividade do carvão ativado com a molecula de cafeína, estes estudos geralmente são realizados sobre soluções de cafeína em fase aquosa.

Uma serie de carvões comerciais foram avaliados por diferentes autores; Sotelo *et al.*, (2012), utilizaram carvão comercial *Calgon* e avaliaram sua eficiência na remoção de cafeína, o carvão *Calgon F- 400* foi avaliado sobre soluções aquosas de cafeína em diferentes condições por Kim *et al.*, (2015) e Sotelo *et al.*, (2012), carvões comerciais fabricados a partir de casaca de coco comercialmente denominados *CC-602*, *Westates Carbon*, *Siemens* e *Roseville* foram estudados por Rossner *et al.*, (2009) e a marca *Comercial Merck* foi estudada por Navarrete *et al.*, (2006). Por outro lado, alguns autores realizaram ativações físicas e/ou químicas a carvões comerciais e avaliaram sua eficiência de remoção e seletividade com a cafeína, assim ativações físicas foram realizadas por Couto *et al.* (2015) para carvões comerciais *Norit1 GAC 1240 plus* e ativações químicas com HNO_3 em carvões comerciais *NS* e *GAC* foram efetuadas por Mestre *et al.* (2012) e avaliadas na adsorção de cafeína.

No entanto, o uso intensivo dos carvões ativados nos processos de adsorção de cafeína requerem uma diminuição de custos que pode ser conseguida usando precursores mais

baratos e abundantes, e de fontes renováveis. Na literatura foram encontrados estudos que relatam a viabilidade de carvões ativados produzidos a partir de resíduos sólidos, por exemplo, casca de coco (Nam *et al.*, 2014), casca de amendoim (Navarrete *et al.*, 2006), semente de pêssego (Torrellas, Lovera, *et al.*, 2015), resíduos da gaseificação de pinho (Galhetas *et al.*, 2014) e resíduos da produção de cortiça (Mestre *et al.*, 2014).

3.5. Borra de café

A borra de café é o resíduo mais abundante, e gerado em: indústrias de produção de café instantâneo, cafeterias ou residências após a preparação da bebida desde café torrado e moído. Cerca de 2 kg de borra de café úmida é obtida por cada kg de café instantâneo produzido (Murthy & Naidu, 2012b). As quantias geradas em cafeterias, restaurantes e residências entre outros, não possuem registros devido à dificuldade de contabilizar esse tipo de resíduo em diferentes locais. A preparação do café coado é realizada por meio da técnica de infusão de água quente, para isto se utiliza papel filtro, assim água quente é vertida sobre as partículas de café contidas em um funil, geralmente em forma cônica. A água quente ou vapor flui através do leito de café sob a influência da gravidade. A única resistência ao fluxo é proporcionada pelo leito poroso e o filtro. Um esquema deste processo é mostrado na Figura 6 (Moroney *et al.*, 2016).

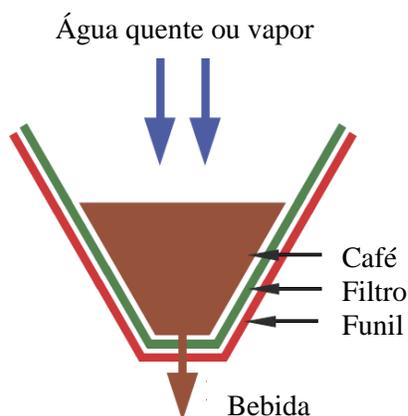


Figura 6. Sistema de preparação de café por filtração.

Diferentes aplicações foram descritas para a borra de café, principalmente em compostagem (Ronga *et al.*, 2016), ração animal (Seo *et al.*, 2015), catalisadores na produção de biocombustíveis (Gómez-De La Cruz *et al.*, 2015) entre outros. Recentemente, sua aplicação em alimentos e na área da saúde está ocorrendo (Martinez-Saez *et al.*, 2017). Diferentes estudos indicam a importância da borra como fonte de antioxidantes (Panusa *et al.*, 2013; Del Castillo *et al.*, 2014; Passos *et al.*, 2015), de fibras (Mussatto *et al.*, 2011; Passos *et al.*, 2015) e de compostos fenólicos (Zuorro e Lavecchia, 2012; Monente *et al.*, 2015; Al-Dhabi *et al.*, 2017).

Apesar do resíduo conter grandes quantidades de compostos orgânicos, que justificam sua valorização, a maioria de aplicações mencionadas acima ainda estão em fase de pesquisa com o objetivo de viabilizar sua produção em grande escala. Por outro lado, a borra de café

contem aproximadamente 29.8 %, de celulose e lignina, por tanto sua composição elementar é rica em carbono (Tabela 4), desta forma a borra também foi direcionada para vários estudos como precursora para produção de carvão ativado (Vardon *et al.*, 2013).

Tabela 4. Composição elementar da borra de café.

Propriedades	%
Celulose e lignina	29,8
C	56,1
H	7,2
N	2,4
O	34,0
S	0,14
P	0,18

Os carvões ativados são amplamente utilizados na indústria para processos de purificação, separação e recuperação. O uso de resíduos agrícolas como precursores de carvão ativado também foi encontrado como uma fonte renovável e relativamente menos custoso. Assim, qualquer material lignocelulósicos pode ser utilizado para a produção de carvão ativado (Yahya *et al.*, 2015).

Por seu conteúdo de carbono e estrutura porosa, a borra de café foi considerada como um recurso valioso e renovável para a produção de carvão ativado (Kikuchi *et al.*, 2013). Diferentes estudos com borra de café foram desenvolvidos até a data para a remoção de poluentes na água (Namane *et al.*, 2005; Reffas *et al.*, 2010; Castro *et al.*, 2011; Jung *et al.*, 2016), remoção de metais (Nakamura *et al.*, 2003; Utomo e Hunter, 2010; Yen e Lin, 2016) e adsorção de azul de metileno e n-butano (Ma e Ouyang, 2013) entre outros. A Tabela 5, apresenta alguns estudos de adsorção. Observa-se que não existem estudos referentes ao uso da borra de café como agente precursor na produção de carvão ativado para a adsorção de cafeína.

Tabela 5. Estudos de adsorção com borra de café.

Adsorvato	Agente ativante	Concentração inicial (mg.L⁻¹)	Capacidade de adsorção (mg.g⁻¹)	Autor
Azul de metileno	H ₃ PO ₄	100	98	(Reffas <i>et al.</i> , 2010)
Fenol	HNO ₃	100	10	(Silva <i>et al.</i> , 2011)
Fenol	KOH	100	9	(Silva <i>et al.</i> , 2011)
Laranja ácido	Sem agente	10	0,7	(Nakamura <i>et al.</i> , 2003)

3.6. Carvão de osso

O carvão de osso é um material carbonoso onde se distribui uma estrutura porosa de hidroxiapatita Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, sendo conhecido também por outras denominações como carvão de osso, carvão negro ou pigmento preto.

A produção do carvão de osso pode ser feita através de dois processos distintos quanto à presença de ar no sistema: calcinação e pirólise. Na calcinação, o osso é ativado em suprimento contínuo de oxigênio do ar atmosférico. Já durante a pirólise tem-se a ausência de oxigênio no sistema. A calcinação é conduzida em atmosfera limitada de ar atmosférico, em temperaturas de 500 a 800°C, o produto é denominado carvão de osso com cerca de 10% de carbono e esta característica distingue dos demais tipos de carvão convencionais que são constituídos apenas de carbono orgânico.

Aproximadamente 70 a 75% do carvão de osso é hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), o principal constituinte inorgânico dos ossos de animais, além de pequenas quantidades de calcita (CaCO_3) devido à presença de CO_2 no forno durante o processo de produção. O carbonato presente confere características alcalinas e de tampão ao carvão de osso, o que é interessante em tratamento de efluentes. Apesar do uso deste material no refino de açúcar como agente de descoloração ser conhecido há mais de um século, a sua utilização como adsorvente para diversos poluentes tem sido o foco de muitos estudos na atualidade (Dabhi *et al.*, 1999; Chueng *et al.*, 2000, 2004; Wilson *et al.*, 2003; Choy *et al.*, 2005; Rocha *et al.*, 2005).

3.7. Processo de adsorção

A adsorção é classificada como uma operação de transferência de massa de fluido-sólido em que um componente de uma fase gasosa ou líquida é transferida para a superfície de um sólido. Os componentes que se ligam à superfície são chamados adsorvatos, enquanto que a fase sólida, a qual retém o adsorvato, é chamado adsorvente. Um esquema representativo do processo de adsorção pode ser observado na Figura 7. A remoção de substâncias aderidas à superfície é chamada de dessorção (Treybal, 1980).

A intensidade das forças de atração entre adsorvente e adsorvato depende da natureza do sólido e do tipo de moléculas adsorvidas. E também varia com a temperatura e a área de superfície do adsorvente. Esta atração pode ser tão intensa que praticamente todas as moléculas incidentes são retidas na superfície sólida até que os locais ativos saturam ou até que as condições de superfície, tais como o pH e forças iônicas são modificados para reduzir as forças de atração.

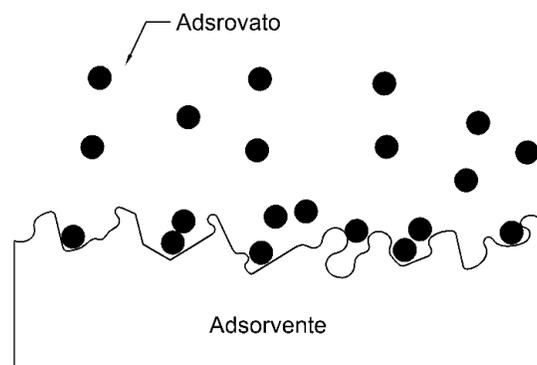


Figura 7. Esquema da superfície de adsorção.

3.7.1. Adsorção física

A fisissorção é um processo caracterizado pela interação fraca das moléculas adsorvidas com a superfície do adsorvente. O fenômeno ocorre devido às forças de Van der Waals (repulsão e dispersão) e interações eletrostáticas, as quais são responsáveis pela atração entre as moléculas da solução e do adsorvente (Nunes, 2009). A fisissorção ocorre a temperaturas baixas e, devido à baixa energia de interação com a superfície, atinge rapidamente o equilíbrio, sendo um processo reversível (Schmal, 2010). A substância adsorvida não penetra dentro da estrutura do sólido e não se dissolve nele, mas permanece inteiramente sobre a superfície.

3.7.2. Adsorção química

A quimissorção envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química. Isso resulta essencialmente em uma nova ligação química e, portanto, bem mais forte que no caso da fisissorção. A adsorção química é altamente específica e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato. Deve-se ressaltar que nem todas as moléculas presentes no fluido podem ser adsorvidas quimicamente, somente aquelas capazes de se ligar ao sítio ativo. De uma maneira geral, as diferenças entre adsorção física e adsorção química podem ser observadas na Tabela 6.

Tabela 6. Diferenças entre adsorção física e química.

Adsorção Física	Adsorção Química
<ul style="list-style-type: none">• Causada por forças de Van der Waals• Não há transferência de elétrons• Baixo calor de adsorção• Não específica• Monocamada ou multicamada• Fenômeno geral para qualquer espécie• Adsorvente quase não é afetado• Lenta ou rápida	<ul style="list-style-type: none">• Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes.• Há transferência de elétrons• Alto calor de adsorção• Altamente específica• Somente monocamada• Fenômeno específico e seletivo• Adsorvente altamente modificado na superfície• Instantânea

3.8. Carvão ativado

O carvão ativado é um sólido, poroso, material carbonáceo preto e pode ser preparado a partir de um grande número de fontes, tais como: madeira, turfa e resíduos de celulose. Qualquer fonte de carvão pode ser convertida em carvão ativado. Normalmente, o processo é dividido em carbonização e ativação. Durante carbonização a maioria dos elementos diferentes de carbono são removidos sob a forma gasosa por decomposição pirolítica do material de origem. A estrutura porosa é desenvolvida principalmente durante a ativação por meio de um agente de ativação que reage com o carvão. Esses agentes incluem ácidos,

bases, e outras substâncias de uma corrente de gases de ativação, tais como: o vapor (H₂O), nitrogênio (N₂) ou dióxido de carbono (CO₂) (Oliveira e Franca, 2011).

O carvão ativado tem uma grande área de superfície e volume de poros, tornando-o adequado para uma vasta gama de aplicações. O carvão ativado tem sido amplamente aplicado nos processos de despoluição, tanto em fase gasosa e líquida, por exemplo, descontaminação de gases de combustão de centrais elétricas e tratamentos de águas residuais (Karanfil, 2006; Pietrzak e Bandosz, 2007; Carvalho *et al.*, 2012).

Os carvões ativados são produzidos em várias formas, incluindo pó, partículas esféricas, grânulos cilíndricos e fibras os quais resultam da combinação de uma estrutura de poro altamente desenvolvida (grandes áreas de superfície específicas micro e mesoporos) e a presença de hetero-átomos, ou seja, que criam uma diversidade de grupos funcionais. (Bandosz, 2006; Marsh e Reinoso, 2006).

Um uso mais amplo de carvões ativados em tecnologias de descontaminação requer uma diminuição dos custos de produção, que pode ser conseguido através de precursores mais baratos. Portanto, a comunidade científica começou a explorar resíduos carbonáceos abundantes e renováveis como matérias-primas para a produção de carvão ativado de baixo custo e alto desempenho. Na literatura, existem numerosos estudos que relatam a viabilidade de precursores como casca de coco (Cazetta *et al.*, 2011), sisal (Mestre *et al.*, 2011) e casca de palmeira (Issabayeva *et al.*, 2006).

3.8.1. Produção do carvão ativado

As características químicas e físicas do carvão ativado que se relacionam diretamente com o desempenho e eficiência são determinadas principalmente pela natureza do agente precursor (Moreno *et al.*, 2000). Na adsorção, a escolha do material torna-se um fator determinante para o alcance de um elevado rendimento no processo (Alves, 2007).

O carvão ativado pode ser proveniente de diferentes materiais, desde que este possua elevado teor de carbono como a madeira, coque de petróleo, casca de coco entre outros. Os precursores são materiais que se enriquecem durante o tratamento térmico. A produção envolve preparação de material bruto, carbonização e ativação.

Na carbonização, alguns parâmetros irão determinar a qualidade e o rendimento do produto carbonizado, que são a taxa de aquecimento, a temperatura final, o fluxo de gás de arraste e a natureza do precursor. A ativação, é o processo subsequente à pirólise, consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, que resultarão em aumento significativo da porosidade e da área superficial específica do carvão.

3.8.1.1. Carbonização

Para a preparação de carvão ativado, é geralmente adotado o método de aquecimento convencional, no qual a energia é produzida pelo forno elétrico. Além das matérias-primas, o método de preparação afeta significativamente as propriedades, qualidade e custo do carvão ativado. No método convencional, a fonte de calor situa-se fora do leito de carbono, e o calor gerado pela fonte de calor é transferido para as partículas por meio de mecanismos

de convecção, condução e radiação. A superfície da amostra é aquecida antes que as partes internas. Existe gradiente de temperatura a partir da superfície para o interior de cada partícula (Thostenson e Chou, 1999; Yadoji *et al.*, 2003).

Usando um método de radiação de micro-ondas é possível resolver os problemas do gradiente térmico (Figura 8) e o alto custo de produção de carvão ativado. O uso de radiação de micro-ondas provoca temperaturas de sinterização mais elevadas, os tempos de processamento mais curtos e, portanto, a poupança de energia. Ao longo dos últimos anos, muitos resultados promissores foram obtidos utilizando o método de irradiação de micro-ondas para a preparação de carvão ativado entre elas, partículas relativamente homogêneas, elevada área superficial e capacidade de adsorção significativa (Thakur *et al.*, 2007; Hesas, Arami-Niya, *et al.*, 2013; Hesas, Daud, *et al.*, 2013; Njoku *et al.*, 2014).

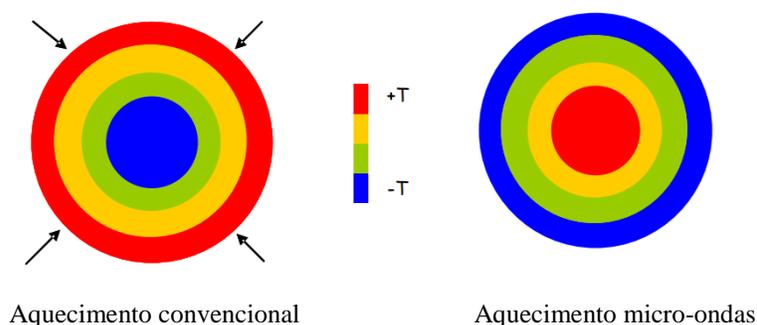


Figura 8. Gradiente de temperatura nos métodos de carbonização.

3.8.1.2. Ativação física

Também chamada gaseificação, é o processo pelo qual o precursor desenvolve uma estrutura porosa, aumentando sua área superficial, pela ação de um tratamento térmico a uma temperatura que pode variar na faixa de 700–1000 °C sob o fluxo de um apropriado gás oxidante, vapor de água, CO₂ ou ar atmosférico, usados individualmente ou combinados. Esta reação dá origem à criação e desenvolvimento de poros em algumas partes da estrutura do carvão.

3.8.1.3. Ativação química

Na ativação química, o desenvolvimento da estrutura porosa é importante, e as temperaturas necessárias são geralmente mais baixas do que as praticadas na ativação física. Os agentes ativadores são compostos principalmente por substâncias inorgânicas introduzidas antes do aquecimento por impregnação dentro do precursor. Estes agentes de ativação podem ser ácidos H₃PO₄, H₂SO₄, produtos alcalinos KOH ou NaOH, ou sais ZnCl₂, FeCl₃ e CaCl₂ (Oliveira e Franca, 2011).

Todos esses agentes citados possuem uma capacidade desidratante que influencia na decomposição por pirólise (Manocha, 2003). A ativação química gera carvões com poros maiores, sendo mais apropriados em aplicações de adsorção na fase líquida (Soares, 2001).

As vantagens em comparação com a ativação física são, por exemplo: O maior rendimento do produto, redução dos custos de energia por ser submetido a temperaturas menores, permitir obter áreas de superfície muito elevadas e a microporosidade pode ser controlada. A principal desvantagem é a poluição causada pelos produtos químicos de ativação.

3.8.2. Propriedades físico-químicas do carvão ativado

3.8.2.1. Porosidade

A propriedade mais importante do carvão ativado é a estrutura dos poros a qual determina a sua utilização dependendo do número total de poros, sua forma e tamanho. Existe uma grande variedade destas distribuições dependendo da carbonização e ativação feita ao precursor (Figura 9).

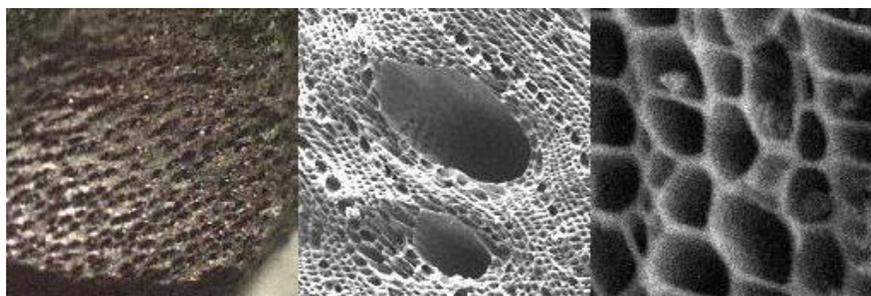


Figura 9. Imagem microscópio eletrônico de varredura de diferentes superfície e poros característicos do carvão ativado (Mohamed, 2015).

Os macroporos funcionam como vias de transporte, através da qual as moléculas adsorventes viajam para os mesoporos, de onde eles finalmente entram nos microporos (Figura 10). Os microporos constituem a maior parte da superfície interna do carvão ativado. Nos mesoporos e microporos ocorre o fenômeno de adsorção ocasionado pelo “aprisionamento” físico do material orgânico na superfície do carvão ativado (Muranaka, 2010).

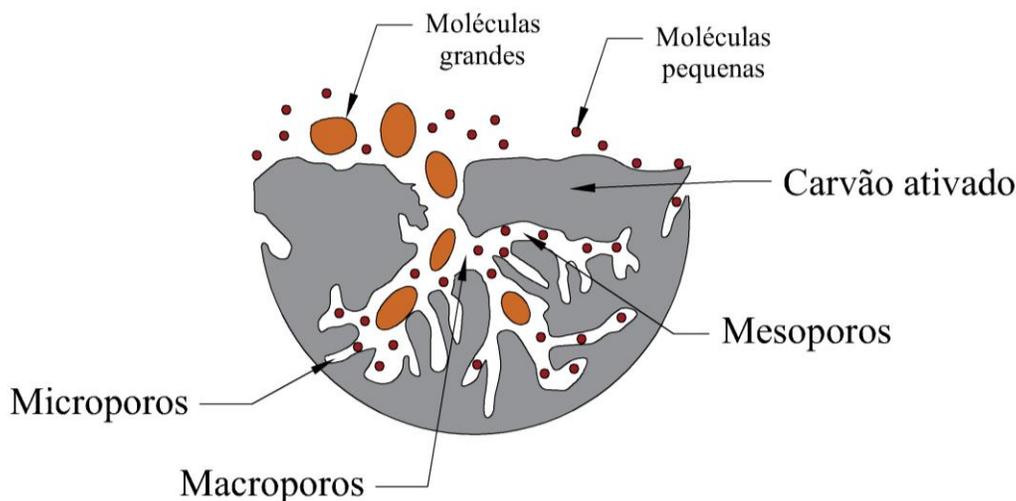


Figura 10. Representação esquemática dos tipos de poros de carvão ativado

A IUPAC classifica os poros com relação aos seus tamanhos assim: microporos, cujos diâmetros dos poros são menores que 2 nm; mesoporos, para diâmetros dos poros entre 2 e 50 nm e macroporos, cujos diâmetros dos poros são superiores a 50 nm.

3.8.2.2. Química da superfície

Os grupos funcionais na superfície estão relacionados com a presença de heteroátomos, ou seja, átomos presentes na estrutura que não são carbono, o tipo e quantidade de estes elementos são derivados a partir da natureza do material de partida ou introduzida durante o processo de ativação (Snoeyink e Weber, 1967; El-Sayed e Bandosz, 2004).

O caráter ácido de superfícies de carvão ativado é estreitamente relacionada com os grupos superficiais contendo oxigênio (Otake e Jenkins, 1993), estes grupos que estão principalmente presente na superfície exterior contribuem na natureza química do carvão, a concentração de oxigênio na superfície tem um grande impacto sobre a capacidade de adsorção do carvão (Szymański *et al.*, 2002). Alguns exemplos incluem os seguintes grupos funcionais: ácido carboxílico, lactona, fenol, pirona, cromeno, quinona que são formados durante o processo de ativação, por interação dos radicais livres na superfície do carvão com átomos como o oxigênio e nitrogênio. Os grupos são apresentados na Figura 11.

Assim, em geral a análise quantitativa dos grupos funcionais de superfície não é simples, muitos pesquisadores estão procurando a forma de modificar, bem como caracterizar os grupos funcionais de superfície, a fim de melhorar ou aumentar as suas aplicações. Estudos relataram que alguma modificação de grupos funcionais de superfície pode ser realizada por métodos de tratamento térmico e químico (Puziy *et al.*, 2005).

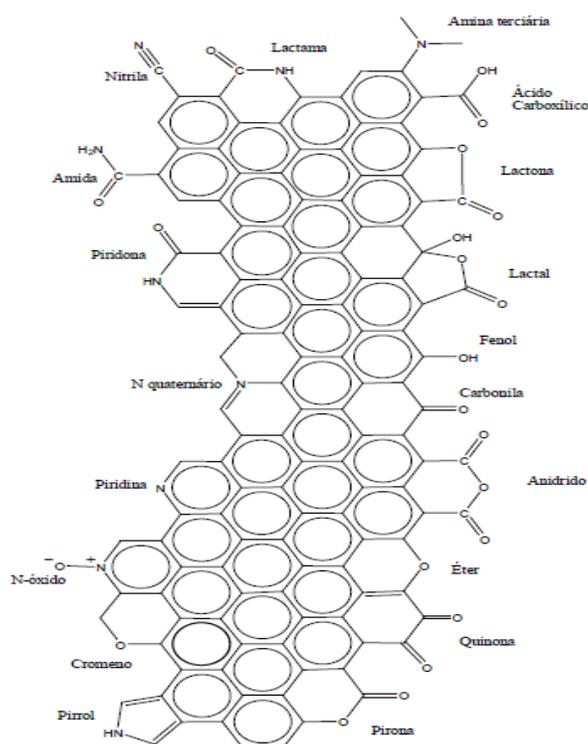


Figura 11. Principais grupos funcionais na superfície dos carvões (Fernandes, 2005).

Tratamento térmico a alta temperatura (>700 °C) sob atmosfera inerte pode ser usado para remover seletivamente algumas funcionalidades da superfície acida a partir da superfície de carvão ativado. A maioria das funcionalidades de oxigênio sobre uma superfície de carbono pode ser decomposto em 800-1000 °C (Shafeeyan *et al.*, 2010). Pesquisadores confirmaram que a decomposição de oxigênio funcional a temperaturas elevadas aumenta a basicidade da superfície do carvão (Darmstadt e Roy, 2003).

3.8.3. Fatores que influenciam o processo de adsorção

Os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Desta forma, são vários os fatores que influenciam o processo de adsorção como as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio. As características do adsorvente incluem: área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície, ponto de carga zero (pH_{PZC}) e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorvato depende da polaridade, do tamanho da molécula, da solubilidade, do caráter ácido ou básico (pK_a) e da concentração inicial. (Cooney, 1998).

Em processos de adsorção, o efeito da temperatura sobre o sistema afeta, principalmente, a constante de velocidade de adsorção. Um aumento na temperatura pode ocasionar aumento de energia cinética e na mobilidade das espécies do adsorvato. Desta forma, a alteração na temperatura de um processo conduz a uma mudança na capacidade de adsorção.

O pH afeta a adsorção na medida em que determina o grau de distribuição das cargas no adsorvente e o adsorvato. Um índice conveniente da tendência de uma superfície do adsorvente se tornar positiva ou negativamente em função do pH, é o chamado ponto de carga zero (pH_{PZC}) que corresponde ao valor de pH requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula. Para valores de pH inferiores ao pH_{PZC} , a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida; e para valores de pH superiores ao pH_{PZC} , a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (Do Nascimento *et al.*, 2014).

3.9. Cinética de adsorção

A cinética de adsorção representa como varia a capacidade de adsorção desde o início do contato entre o adsorvente e a solução com o adsorvato até atingir o equilíbrio. Os estudos de cinética são importantes para determinar a eficácia da adsorção. No entanto, também é útil estudar o tipo de mecanismo para o processo de adsorção.

A cinética do processo de adsorção depende da velocidade relativa entre as seguintes quatro etapas sucessivas: (1) difusão das moléculas do adsorvato até a superfície externa do adsorvente, chamada difusão externa; (2) transferência do adsorvato da superfície aos sítios ativos no interior das partículas, difusão interna; (3) difusão de moléculas na superfície de fase, difusão superficial, é dada por meio de interação química ou adsorção propriamente dita sobre os sítios ativos, através de diverso mecanismo como troca-iônica e (4) processo elementar adsorção/dessorção ou equilíbrio. (Dąbrowski, 2001).

Existem diversos modelos cinéticos que são empregados para os estudos do mecanismo de adsorção. Os modelos empregados com maior frequência, para estabelecer a ordem do processo, são os de pseudo primeira-ordem (Lagergren, 1898) e de pseudo segunda-ordem (Ho e McKay, 1999) e de difusão intrapartícula (Weber e Morris, 1963) para a maioria dos sistemas adsorvente-adsorvato.

3.9.1. Modelo de pseudo primeira-ordem

Este modelo foi descrito por Lagergren (1898), para a adsorção em sistemas líquidos-sólidos, baseando-se na capacidade de adsorção do sólido. A modelo de pseudo-primeira ordem é dada pela equação (1):

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Onde K_1 é a constante da taxa de adsorção da pseudo primeira-ordem (min^{-1}), e q_e e q_t são as quantidades adsorvidas de soluto por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg.g^{-1}). Ao solucionar essa equação diferencial, obtêm-se a forma integrada, equação (2):

$$q_t = -\exp(-K_1 t)q_e + q_e \quad (2)$$

Sua forma linearizada é expressa pela equação (3):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (3)$$

Os valores de K_1 (min^{-1}) e q_e (mg.g^{-1}) podem ser determinados através do gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t . Existem casos onde a equação de Lagergren não se ajusta bem para toda faixa de tempo de contato, uma vez que é necessário o conhecimento prévio do valor de q_e , além de ser aplicável apenas para estágios iniciais do fenômeno da adsorção (Banat *et al.*, 2007; Chairat *et al.*, 2008). A velocidade inicial da adsorção em $\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-1}$ é obtida como:

$$h_1 = K_1 q_e \quad (4)$$

3.9.2. Modelo de pseudo segunda-ordem

O mecanismo de pseudo-segunda é capaz de prever o comportamento sobre toda a faixa do estudo, e assume que adsorção química controla o processo de adsorção (Crini e Badot, 2010), pode ser representado pela equação (5):

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

Onde K_2 é a constante da velocidade de segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$). Integrando a equação (5), obtêm-se a equação (6):

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad (6)$$

Sua forma linearizada é expressa pela equação (7) assim:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

Mediante a intercepção e a inclinação da reta (t/q_t) versus t , pode-se obter os valores de q_e e K_2 respectivamente. Contrariamente ao modelo de primeira ordem, o modelo de pseudo segunda ordem prediz o comportamento durante todo o tempo do processo (Chairat *et al.*, 2008).

A velocidade inicial da adsorção ($\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-1}$) é obtida como:

$$h_2 = K_2 q_e^2 \quad (8)$$

3.9.3. Modelo de difusão intra-partícula

O mecanismo de adsorção do sistema adsorvente/adsorvato pode envolver várias etapas, como, por exemplo, o transporte das moléculas de adsorvato até a superfície do adsorvente e a difusão das moléculas de adsorvato da superfície do adsorvente para o interior dos poros. Dados da cinética de adsorção são tratados para determinar-se o parâmetro de difusão intrapartícula (K_i), definido como a taxa de adsorção na região, em que a difusão intrapartícula representa um fator controlador no processo (Mohan *et al.*, 2002). O modelo é caracterizado pela relação entre a capacidade de adsorção e a raiz quadrada do tempo, obtendo-se a equação (9):

$$q_t = K_i t^{0,5} \quad (9)$$

O valor de K_i ($\text{mg.g.min}^{-0,5}$) é obtido pela inclinação da reta. Anteriormente, vários pesquisadores mostraram que, se esse gráfico representa multilinearidade na sua forma; tal comportamento caracteriza duas ou mais etapas envolvidas na adsorção global do processo (Vadivelan e Kumar, 2005). Na verdade, os gráficos são curvos na porção inicial e linear na final. A porção inicial curva, talvez possa ser atribuída ao efeito de difusão na camada limite, enquanto a porção final linear pode ser devido ao efeito de difusão intrapartícula.

3.10. Isotermas de adsorção

Uma isoterma de adsorção descreve o equilíbrio da adsorção de um material em uma superfície a temperatura constante. O equilíbrio de adsorção é estabelecido quando o adsorvato entra em contato com o adsorvente e após de um tempo suficientemente longo (tempo de equilíbrio), a quantidade de adsorvato se mantém constante nos dois meios (solução e adsorvente) (Kumar e Sivanesan, 2007).

Assim, uma isoterma de adsorção representa a quantidade de adsorvato adsorvido em equilíbrio (capacidade de adsorção, q_e) como uma função da concentração de material remanescente na fase líquida (concentração da solução no tempo de equilíbrio, C_e). As isotermas são construídas com o objetivo de compreender melhor o que acontece no processo de adsorção (Ncibi, 2008).

A Figura 12 apresenta diferentes isotermas de adsorção. A isotérma linear significa que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do adsorvato e normalmente ocorre para baixas concentrações da solução. A isotérma favorável ocorre frequentemente significando elevada afinidade do adsorvente e o adsorvato. Quando a adsorção ocorre de forma instantânea é representado na isotérma irreversível. Uma isotérma é considerada desfavorável quando o sentido de sua concavidade vai para cima o que significa que a quantidade adsorvida é baixa.

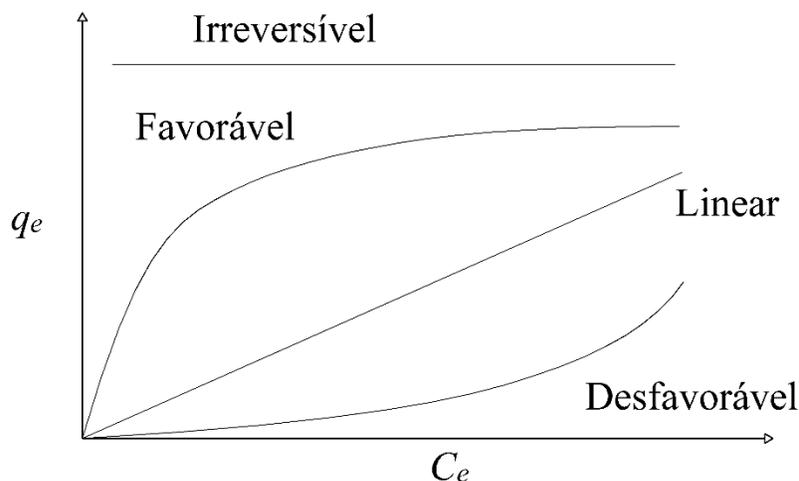


Figura 12. Diferentes isotermas de adsorção (Do, 1998).

O formato das isotermas também está relacionado com a porosidade do sólido adsorvente. Segundo a IUPAC (1982), os formatos de isotermas podem ser resumidos em seis tipos, os quais são apresentados na Figura 13.

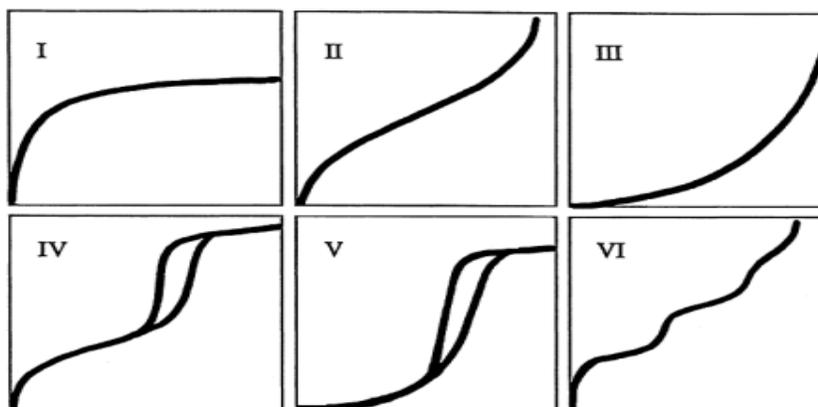


Figura 13. Principais tipos de isotermas (Iupac, 1982).

A isotérma do tipo I chamada isotérmica de Langmuir corresponde a uma adsorção de monocamada é o único processo característico de isotérmica de quimissorção. Tipo II conhecida como isotérma Sigmoide e indica uma adsorção física multicamada, o aumento inicial rápido corresponde à formação da primeira camada. A isotérma de Flory - Huggings tipo III também corresponde a uma adsorção física multicamada, mas onde a constante de equilíbrio da formação da primeira camada, é a mesma que para seguinte (não é observada diferença entre o enchimento da primeira camada e o resto). As isotermas do tipo IV e V

correspondem à adsorção em materiais porosos de multicamada. Por último a isoterma tipo VI é obtida pela adsorção de um gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme (Banosz, 2006).

Existem vários modelos de isotermas de adsorção e cada um utiliza teorias e equações para interpretar os resultados do mecanismo de adsorção. Entre eles se encontram: Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmett-Teller, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Toth, Koble-Corrigan, Sips, Khan, Encosta, Flory-Huggins e Radke-Prausnitz (Malek e Farooq, 1996). Os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais comumente utilizados no estudo de adsorção para cafeína.

3.10.1. Isoterma de Langmuir

Isotérma de adsorção de Langmuir (1916), tem sido tradicionalmente usada para quantificar e contrastar o desempenho de diferentes bio-sorventes. Em geral baseia-se nos seguintes princípios: Só tem lugar uma adsorção monomolecular sem interação entre as moléculas adsorvidas, ocorre em uma superfície homogénea, a adsorção é localizada (Kundu e Gupta, 2006), o calor de adsorção é independente do recobrimento da superfície, a adsorção máxima corresponde a uma monocamada saturada de moléculas de soluto na superfície do adsorvente, a energia de adsorção é constante, cada sitio só acomoda uma superfície ativa, toda a adsorção ocorre por um único mecanismo e a velocidade de adsorção e dessorção é a mesma (Pérez-Marín *et al.*, 2007).

A capacidade de adsorção estimada pela isoterma de Langmuir é dada pela equação geral (10):

$$q_e = \frac{q_m K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (10)$$

Sua forma linearizada é mostrada na equação (11):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (11)$$

Onde: q_e é a quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida no equilíbrio (mg.g^{-1}), C_e é a concentração no equilíbrio na fase líquida (mg.L^{-1}), q_m é um parâmetro de Langmuir que representa a máxima capacidade de cobertura da monocamada (mg.g^{-1}), K_L explica a capacidade de um adsorvente para estar em equilíbrio com o adsorvato (L.mg^{-1}).

Os valores de K_L e q_m podem ser determinados a partir dos dados experimentais ao fazer ajuste linear da curva C_e em função de C_e/q_e , pois a inclinação da reta é igual a $1/q_m$ e a interseção no eixo das ordenadas é igual a $1/q_m K_L$.

As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos de um fator de separação adimensional ou parâmetro de equilíbrio, R_L , o qual é utilizado para prever se o sistema de adsorção é "favorável" ou não. Este fator de separação pode ser definido pela equação (12).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (12)$$

Onde, C_0 é concentração inicial máxima de equilíbrio em mg.L^{-1} . O valor R_L indica a natureza da adsorção para ser desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorável ($0 < R_L < 1$) ou irreversível ($R_L = 0$).

3.10.2. Isoterma de Freundlich

Esta isoterma descreve a relação entre a adsorção não-ideal reversível e não está restrito à formação da monocamada. É um modelo alternativo ao proposto por Langmuir (Tavares *et al.*, 2003). Este modelo empírico pode ser aplicado a adsorção de camadas múltiplas e demonstra-se teoricamente que a magnitude do calor de adsorção varia exponencialmente com o recobrimento da superfície (Adamson e Gast, 1967). Nesta perspectiva, a quantidade adsorvida é o somatório de adsorção em todos os sítios (cada ligação de energia que tem), com o sítio mais forte de ligação ocupados em primeiro lugar, até que a energia de adsorção é exponencialmente diminuída após a conclusão do processo de adsorção (Zeldowitsch, 1934). O modelo é amplamente aplicado em sistemas heterogêneos especialmente para compostos orgânicos ou espécies altamente interativas de carvão ativado e peneiras moleculares. Ele é aplicado somente abaixo da concentração de saturação (solubilidade ou pressão de vapor de saturação), a partir da qual ocorre a condensação ou cristalização quando o fenômeno de adsorção não é mais significativo. O modelo é dado pela equação (13):

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (13)$$

Que pode, ainda, ser expresso na forma linearizada na equação (14):

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_{eq}) \quad (14)$$

O parâmetro $K_F (\text{mg}^{(n-1)/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1})$ é indicador da intensidade de adsorção e o expoente n fornece uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável, sendo valores de n no intervalo de 1 a 10 representativos de condições de adsorção favoráveis (Latini, 2006).

3.10.3. Isoterma de Sips

A combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich deu origem ao modelo de Langmuir-Freundlich, também conhecido como modelo de Sips (Sips, 1950). Em concentrações baixas de adsorvato a isoterma tem um comportamento semelhante ao de uma isoterma de Freundlich. E em altas concentrações de adsorvato, prevê uma capacidade de adsorção em monocamadas, característica da isoterma de Langmuir. Foi deduzida para prever os sistemas de adsorção heterogênea (Foo e Hameed, 2010). Esse modelo é representado pela equação (15)

$$q_e = \frac{q_p K_p C_e^{np}}{1 + K_p C_e^{np}} \quad (15)$$

q_p ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) é a capacidade máxima de adsorção de sips, K_p ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) é a constante de equilíbrio da reação de adsorção e n_p é o parâmetro que caracteriza a heterogeneidade do sistema. Se o valor de n_p é igual a 1, então a equação será uma equação de Langmuir. Alternativamente, quando C_e ou K_p se aproximarem a 0, a equação se reduz a isoterma de Freundlich.

3.11. Adsorção em coluna de leito fixo

Um sistema de leito fixo convencional é composto de uma coluna em que partículas do adsorvente, com características específicas, são colocadas em contato com a solução a ser tratada, como pode ser visto na Figura 14. O bombeamento através da coluna pode ser feito em uma vazão ascendente ou descendente.

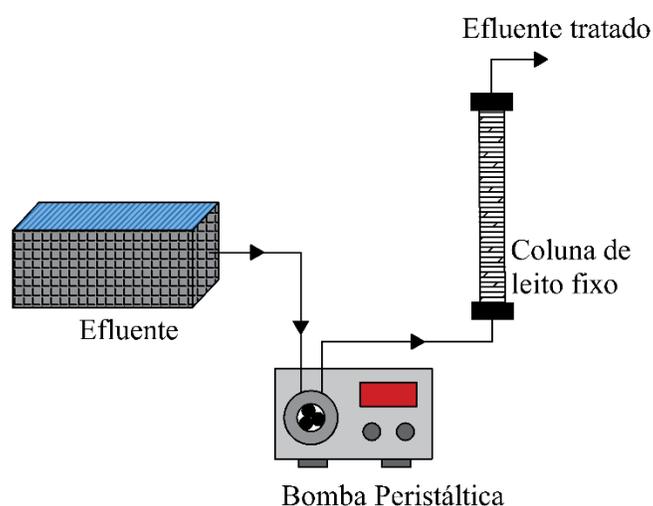


Figura 14. Esquema de um sistema de adsorção em coluna de leito fixo.

As isotermas de adsorção obtidas em batelada fornecem dados da capacidade de adsorção dos carvões para um dado adsorvato através dos seus dados de equilíbrio termodinâmico. Comparativamente, pode-se determinar qual amostra de carvão apresenta maior eficiência de adsorção. Os estudos em colunas de leito fixo, fornecem o comportamento cinético de adsorção com o tempo, reportados em forma de curva chamada de curva de ruptura, indicando o ponto de saturação do carvão (Canteli, 2013).

A utilização da coluna de leito fixo no processo de adsorção apresenta inúmeras vantagens como facilidade de operação, construção, aumento de escala e possibilidade de automação. Além disso, uma quantidade representativa de solução pode ser continuamente tratada usando uma quantidade definida de adsorvente na coluna (Aksu e Gönen, 2004).

3.11.1. Curvas de ruptura

O desempenho da coluna de leito fixo é descrito por meio da curva de ruptura. O tempo e a forma da curva de ruptura são parâmetros importantes para a determinação da operação e resposta dinâmica da coluna de adsorção (Aksu e Gönen, 2004).

As curvas de ruptura são representadas por gráficos de tempo versus C/C_0 , que se refere à razão entre a concentração do soluto na saída da coluna em um dado tempo e a concentração inicial do soluto na alimentação do sistema (Figura 7).

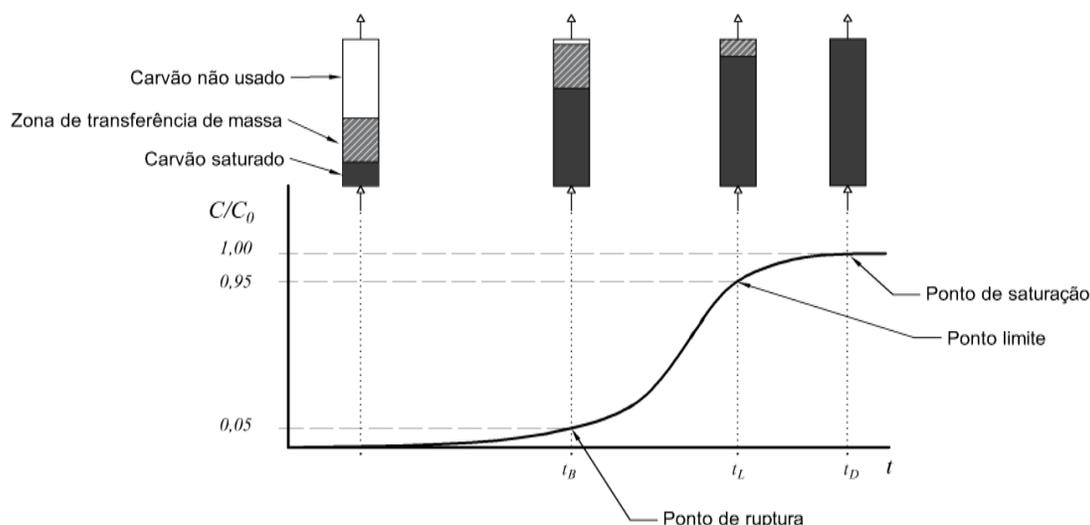


Figura 15. Curva de ruptura em coluna de leito fixo.

A natureza do processo de adsorção em coluna é transiente e uma zona de transferência de massa (ZTM) começa a ser formada, a partir do instante em que a alimentação é estabelecida. Inicialmente o fenômeno de transferência de massa é predominante na entrada do leito, onde o fluido entra em contato com o adsorvente, conforme pode ser visualizado na Figura 15. Dependendo do sistema, após poucos minutos, o sólido próximo à entrada da coluna se encontra saturado, e a maior parte da transferência de massa ocorre no interior do leito. A região com maior gradiente de concentração é chamada de região de transferência de massa (McCabe *et al.*, 2005). Em condições ideais a zona de transferência de massa deve ser zero, ou seja, uma adsorção instantânea e a curva teria uma forma de degrau. A taxa de remoção, o mecanismo do processo de adsorção, a velocidade do fluido, a concentração inicial de contaminante, a geometria da coluna tem influência na forma da curva de um sistema em particular (Peruzzo, 2003).

O ponto de ruptura C_B representa o momento onde a ZTM atinge a extremidade de saída da coluna e marcará o final do tempo de serviço do leito. Normalmente, o ponto de ruptura ocorre quando a concentração do efluente que sai da coluna atinge 5% da concentração de alimentação. A partir de então, a concentração do efluente saindo da coluna cresce continuamente até atingir o valor da concentração inicial. O ponto C_L é o limite de operação, onde o uso da coluna é inviável devido a coluna já estar no limite de saturação, normalmente é alcançado quando a concentração do efluente que sai da coluna atinge 95%

da concentração de alimentação, indicando que a coluna deve ser regenerada. A saturação considerada como o ponto C_D é quando a concentração na saída é igual a concentração na entrada (Canteli, 2013).

Diferentes parâmetros são obtidos das curvas de ruptura e apresentam comportamentos variáveis. Uma análise destes parâmetros e comportamentos permite identificar as condições de operação que garantam a eficiência da coluna.

O tempo t_B é definido como o instante em que o ponto de ruptura C_B é atingido. Portanto, o tempo equivalente à capacidade utilizável do leito T_U é dado pela equação (16):

$$T_U = \int_0^{t_B} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt \quad (16)$$

O tempo total efetivo, T_T considera os limites de integração de zero ao tempo do ensaio t_D , o ponto de saturação do carvão C_D , é atingido:

$$T_T = \int_0^{t_D} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt \quad (17)$$

A relação $\tau = T_U/T_t$ é a fração do comprimento útil do leito até o ponto de ruptura. Assim, para uma altura total do leito H obtém-se quantitativamente o comprimento da altura do leito não utilizável H_{UNB} , que também corresponde à área acima da curva compreendida entre o ponto de ruptura e o ponto de saturação, e pode ser calculada a partir da equação (18).

$$H_{UNB} = (1 - \tau)H \quad (18)$$

A zona de transferência de massa (ZTM) por definição é igual ao H_{UNB} (McCabe *et al.*, 2005). Se o comprimento H_{UNB} for relativamente pequeno, comparado à altura total do leito, a curva de ruptura será mais íngreme, com formato de degrau, indicando que a maior parte do soluto ficou retido no adsorvente. Entretanto, se H_{UNB} for tão longo quanto o leito, a curva de ruptura será extensa, como formato de “S”. Assim quanto menor for H_{UNB} , mais próximo da idealidade estará o sistema (Borba, 2006), indicando maior eficiência do processo. Outro parâmetro pertinente a ser analisado é o tempo de resistência médio (\bar{T}) apresentado na equação (19), que representa o tempo médio que o adsorvato leva até ser retido na coluna.

$$\bar{T} = \int_0^{t_D} tE(t)dt \quad (19)$$

$E(t)$ faz referência à distribuição do tempo de resistência do fluido, que é calculado pela derivada da razão (C/C_0) em relação ao tempo, conforme a equação (20):

$$E = \frac{d(C/C_0)}{dt} \quad (20)$$

O grau de dispersão é dado pela variância adimensional (σ), e pode ser estimado matematicamente como a distribuição do tempo de resistência em reatores reais (Moreira *et al.*, 2015):

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{t_D} t^2 E(t) dt - (\bar{T})^2}{(\bar{T})^2} \quad (21)$$

A relação entre a condição operacional ideal e a condição real é dada pela razão operacional (R_0). Valores próximos de zero indicam que a condição operacional se encontra mais próxima da ideal. Esta análise fornece as condições mínimas de resistência difusional (Barros e Arroyo, 2003):

$$R_0 = \left| \frac{\bar{T} - T_U}{T_U} \right| \quad (22)$$

A partir do balanço de massa do adsorvato na coluna e das curvas de ruptura pode-se determinar a capacidade útil da coluna q_u , a partir da equação (23), que é a quantidade de miligramas de adsorvato em massa de carvão, durante o tempo útil:

$$q_u = \frac{c_0 \cdot Q}{m} \cdot T_U \quad (23)$$

Donde Q é a vazão do efluente em $L \cdot \text{min}^{-1}$. A capacidade total do leito, dada pela equação (24), é a quantidade de adsorvato adsorvido pelo carvão durante o tempo total (t_D) de operação da coluna.

$$q_T = \frac{c_0 \cdot Q}{m} \cdot T_T \quad (24)$$

Uma relação entre a quantidade de cafeína total adsorvida e a quantidade de cafeína que entra no sistema é dada pela porcentagem de remoção e pode ser calculada por meio da equação (25).

$$R = \frac{c_0 \cdot Q \cdot T_T}{c_0 \cdot Q \cdot t_D} = \frac{T_T}{t_D} \quad (25)$$

3.11.2. Modelos de adsorção em coluna de leito fixo

A previsão do perfil concentração-tempo ou curva de ruptura é essencial para a compreensão da dinâmica da coluna e para estudos de otimização. O desenvolvimento de um modelo para descrever com precisão o comportamento dinâmico de um processo de adsorção em leito fixo é inerentemente difícil, uma vez que os perfis de concentração nas fases líquida e sólida variam com o espaço e com o tempo (Oliveira, 2012).

Vários modelos matemáticos simples foram desenvolvidos para prever o comportamento dinâmico da coluna e usados para o cálculo das constantes cinéticas e capacidades de adsorção de colunas de leito fixo (Crini e Badot, 2010).

3.11.2.1. Modelo Bohart-Adams

O modelo de Bohart e Adams (1920; Yoon e Nelson, 1984) estabelece as equações fundamentais que descrevem a relação entre C/C_0 e t em um sistema contínuo. O modelo foi estabelecido com base na teoria da reação de superfície e presume que o equilíbrio não é instantâneo; sendo que a velocidade de adsorção depende da fração de sítios de adsorção livres presente na superfície do adsorvente. Portanto, a taxa de sorção é proporcional tanto à

capacidade residual do adsorvente e a concentração das espécies adsorventes (Pal *et al.*, 2014).

No modelo ainda é considerado que a velocidade do fluido e a capacidade de retenção do leito são constantes ao longo da coluna. Não leva em conta as resistências de transferência externa e interna, e despreza o efeito da dispersão axial e supõe que o adsorvato se adsorve diretamente na superfície do sólido. Ele é mais adequado para descrever a parte inicial da curva de avanço (Clark *et al.*, 2012). Uma versão simplificada da solução analítica Bohart-Adams é dada pela equação:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{k_{BA}N_0Z}{U_0} - K_{BA}c_0t\right)}} \quad (26)$$

k_{BA} ($L \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$) é a constante de velocidade Bohart-Adams, N_0 ($mg \cdot L^{-1}$) é a capacidade de adsorção do adsorvente por unidade de volume do leito ($mg \cdot L^{-1}$), U_0 é a velocidade superficial ($cm \cdot min^{-1}$) e Z corresponde à altura do leito adsorvente (cm).

Nesse modelo, a capacidade de adsorção total, (q_T) pode ser calculada pela equação:

$$q_T = \frac{N_0 Z S}{m} \quad (27)$$

Assim, S (cm^2) é a área da secção transversal da camada do leito e m (g) é a massa do adsorvente.

3.11.2.2. Modelo Yoon-Nelson

Este modelo desenvolvido por Yoon e Nelson (1984) baseia-se no pressuposto que a probabilidade de adsorção de uma molécula de adsorvato é inversamente proporcional à cobertura da superfície e à probabilidade de ruptura do leito (Salman *et al.*, 2011; Nouri e Ouederni, 2013). O modelo apresenta a vantagem de não necessitar informações sobre as características do adsorvente e do adsorvato, bem como das propriedades físicas do leito de adsorção. A equação que descreve este sistema é expressa por:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{(1 + e^{[k_{YN}(t_{50} - t)])}} \quad (28)$$

$$q_T = \frac{c_i Q t_{50}}{m} \quad (29)$$

Assim, o modelo permite determinar o tempo necessário para que o adsorvente chegue a 50% da sua saturação t_{50} , e a constante cinética do processo k_{YN} (min^{-1}).

3.11.2.3. Modelo de Thomas

O modelo Thomas (1944) é um dos modelos mais amplamente utilizados ao descrever o desempenho da coluna a previsão de curvas de ruptura (Afroze *et al.*, 2016). Este modelo pressupõe um comportamento do leito em fluxo contínuo e usa a isoterma de Langmuir para o equilíbrio e cinética de reação de segunda ordem reversível (Patiño *et al.*, 2016). É

aplicável para condições de adsorção favoráveis e desfavoráveis. Tradicionalmente, ele é usado para calcular a concentração máxima em fase sólida do soluto no adsorvente e a taxa de adsorção constante por um processo de adsorção contínua. O modelo de Thomas é expresso pela equação:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{(1+e^{[(\frac{K_{TH}}{Q})(q_T \cdot m - c_0 \cdot V_{ef})]})} \quad (30)$$

$$V_{ef} = tQ \quad (31)$$

K_{TH} (min^{-1}) representa a constante de Thomas, q_T (mg.g^{-1}) a capacidade máxima de adsorção; m (g) a massa de adsorvente, Q a vazão volumétrica em (L.min^{-1}) e V_{ef} (L) o volume do efluente na coluna.

De acordo com Canteli (2013) o modelo assume que a temperatura e pressão são constantes durante todo o processo; o adsorvente e o adsorvato não sofrem alterações em suas propriedades físicas; a difusão intrapartícula e a resistência externa a transferência de massa são desprezíveis; as dispersões axial e radial são desprezíveis na coluna. Além disso, Afroze et al. (2016) afirma que o modelo considera que a adsorção não é limitada pela reação química, mas é controlada pela transferência de massa interna.

3.11.2.4. Modelo de Dose-Response

Uma curva de dose-resposta é um gráfico X-Y simples relacionando a magnitude de um estressor (por exemplo, a concentração de um poluente, a quantidade de uma droga, a temperatura, a intensidade de radiação), com a resposta de um receptor (por exemplo um organismo em estudo). A resposta pode ser uma resposta fisiológica ou bioquímica (Altshuler, 1981). Este modelo tem sido utilizada em farmacologia para descrever os efeitos das drogas (Calero *et al.*, 2009). Também é usado para descrever as curvas de ruptura na adsorção em coluna. O modelo pode ser representado pela equação:

$$\frac{c}{c_0} = 1 - \frac{1}{1+(\frac{tQ}{b})^a} \quad (32)$$

Em que a (-) e b (L) são os parâmetros do modelo de dose-respose. A partir do valor b , o valor q_T pode ser estimado utilizando a seguinte equação:

$$q_T = \frac{c_i b}{m} \quad (33)$$

3.12. Técnicas de caracterização dos adsorventes

3.12.1. Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica experimental em que a massa de uma amostra é medida como uma função de temperatura. A amostra é tipicamente aquecida a uma taxa de aquecimento constante (chamada medição dinâmica) ou mantida a uma

temperatura constante (medição isotérmica), mas podem também ser submetidos a programas não lineares de temperatura. A escolha do programa de temperaturas dependerá do tipo de informação necessária sobre a amostra (Stuart, 2008).

Os resultados de uma medição TGA são geralmente apresentados como uma curva em que a perda de massa ou porcentagem de perda de massa é representada em função da temperatura e/ou tempo. Uma apresentação alternativa é usar a primeira derivada da curva de TGA em relação à temperatura ou do tempo, isto mostra a taxa das mudanças de massa e é conhecido como diferencial termogravimétrica ou curva DTG. As variações de massa ocorrem quando a amostra perde material de diferentes maneiras ou reage com a atmosfera circundante. Isto produz etapas na curva de TGA ou picos na curva de DTG (Gabbott, 2008).

Os principais componentes de uma termo-balança são: balança registradora, forno, suporte de amostra, sensor de temperatura, programador de temperatura do forno, sistema registrador e controle da atmosfera do forno. A Figura 16 representa um equipamento genérico de termo gravimetria.

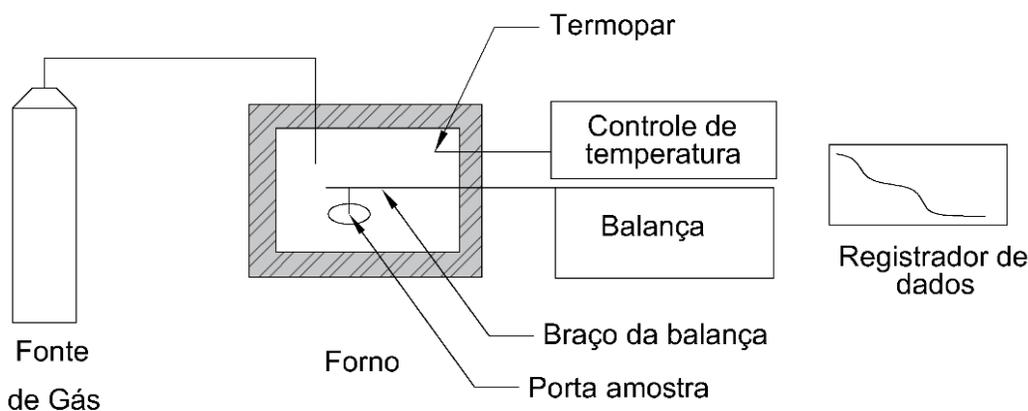


Figura 16. Diagrama de um equipamento para análises termogravimétricas.

3.12.2. Difração de raios-X

A difração de raios-X é uma técnica analítica utilizada para a identificação de fase de materiais cristalinos. Ao incidir um feixe de raios-X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração, ou seja, a estrutura cristalina funciona como uma rede de difração tridimensional na qual os fótons são desviados para todas as direções. A interferência no espalhamento dos raios-X pode ser destrutiva, que resulta nos mínimos de intensidade, ou construtiva, ocorrendo os máximos de intensidade, como mostra a Figura 17.

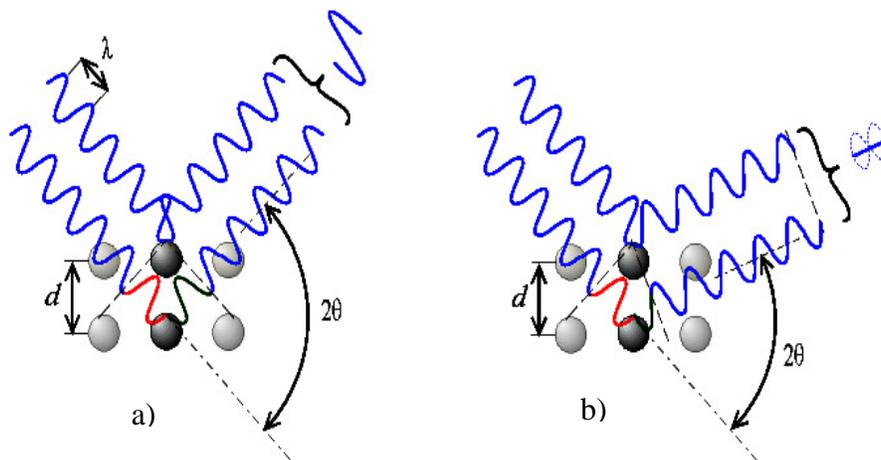


Figura 17. Espalhamento de raios-X (a) construtivo e (b) destrutivo.

Para que os raios interfiram construtivamente, a diferença de caminhos pode ser expressa em função de um número inteiro de comprimentos de onda, obtendo assim a equação de Bragg:

$$2d \sin \theta = n_d \lambda \quad (34)$$

Em que: n_d é a ordem de difração, λ é o comprimento de onda dos raios-X, d é a distância interplanar do cristal e θ é o ângulo de difração.

Os difratogramas gerados podem ser interpretados com base em padrões internos, padrões externos, largura do pico, etc., mas nas amostras em pó o resultado apresenta um conjunto de reflexões nos quais parâmetros de rede e as intensidades relativas são únicos para cada substância cristalina. Essa propriedade permite identificar uma substância, comparando o difratograma com o de outra substância conhecida (difratograma padrão).

A técnica de difração de raios-X tem sido uma ferramenta importante na análise da natureza cristalina dos materiais. Se o material sob investigação é cristalino, picos bem definidos serão observados, ao contrário de materiais não-cristalinos ou amorfos (Namasivayam e Kavitha, 2006).

3.12.3. Fluorescência de raios-X

Fluorescência de raios-X (XRF) baseia-se na irradiação de uma amostra por um feixe primário de raios-X. Os átomos individuais por este meio excitados emitem raios-X secundários que podem ser detectados por meio de registros em um espectro. As linhas espectrais ou picos de tal espectro é semelhante a um código de barras e são características dos átomos individuais, isto é, do respectivo elemento na amostra. Através da leitura de um espectro, a composição elementar da amostra torna-se óbvia (Klockenkämper e Von Bohlen, 2014).

Tal análise de XRF atinge quase-camadas superficiais de apenas cerca de 100 μm de espessura, mas geralmente é realizada sem qualquer consumo da amostra. O método é

rápido e pode ser aplicada universalmente a uma grande variedade de amostras. Os sólidos podem ser analisados diretamente com nenhuma ou apenas pouco de preparação da amostra. Para além dos elementos leves, todos os elementos com número atômico maior do que 11 (possivelmente maior do que 5) pode ser detectada.

As principais vantagens da aplicação de XRF são a não destruição da amostra, o tempo de análise curto, a grande profundidade de informações, a precisão da análise, a operacionalidade simples, a eficiência econômica (Beckhoff *et al.*, 2007).

3.12.4. Espectroscopia na região do infra-vermelho com transformada de Fourier

A Espectroscopia é o estudo da interação da luz com a matéria baseada na medição das frequências de ligações químicas em grupos funcionais. Uma análise do carvão antes e após o processo de ativação possibilita a obtenção de informações com relação à participação desses grupos funcionais no processo de ativação do material precursor (Namasivayam e Kavitha, 2006). Existem vários tipos de espectrômetros de infravermelho, os mais utilizados são infravermelhos com transformada de Fourier (FTIR).

A radiação infravermelha corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das micro-ondas. A porção de maior utilidade está situada entre a faixa de comprimento de onda de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , região onde aparecem as bandas mais características dos compostos químicos orgânicos.

Nos resultados da espectrometria no infravermelho, mesmo uma molécula simples pode ter como resultado um espectro bastante complexo. Dá-se, então, a importância da correlação pico a pico entre espectros de uma substância desconhecida e de uma substância padrão.

O componente mais importante da espectroscopia no FTIR é o interferômetro de Michelson. O interferômetro é constituído por dois espelhos (um fixo e outro móvel) e por um divisor de feixe, geralmente composto de um cristal de KBr. A principal propriedade deste divisor é refletir 50% da radiação e transmitir os outros 50%. Um dos feixes da fonte segue em direção a um espelho de posição fixa no qual ele se reflete para o divisor de feixe e volta a dividir-se e parte deste feixe vai para o detector. O outro feixe parte do divisor de feixe em direção ao espelho móvel, este espelho também reflete, ocorrendo uma nova divisão pelo divisor e parte da radiação segue também para o detector. Quando os feixes se recombinam, ao passarem pela segunda vez no divisor de feixe, criam uma onda modulada. A modulação do sinal resulta do atraso no percurso óptico de uma onda em relação à outra, que varia pelo movimento do espelho móvel, possibilitando assim, percorrer todos os comprimentos de onda em estudo com rapidez. Na Figura 18 é apresentado o interferômetro de infravermelho com transformada de Fourier.

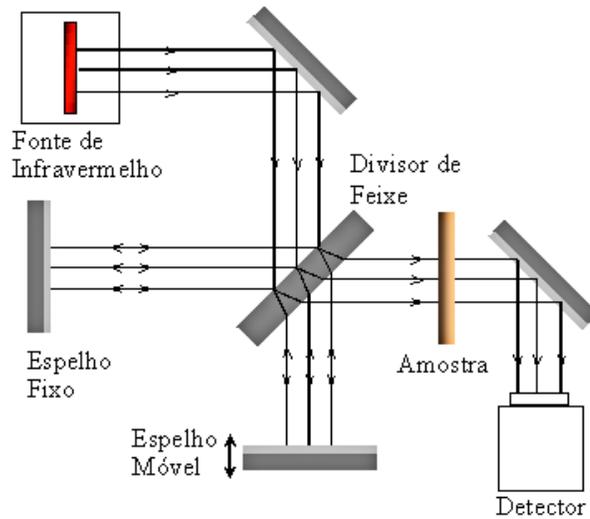


Figura 18. Interferómetro de Infravermelho com transformada de Fourier.

Com esse instrumento, a radiação contendo todos os comprimentos de onda de interesse é separada por dois feixes, um deles permanece fixo e o outro é móvel. A transformação de Fourier em posições sucessivas do espelho dá origem ao espectro completo de infravermelho (Silverstein *et al.*, 2014).

4. MATERIAIS E METODOS

Neste capítulo são descritos os materiais usados no laboratório e detalhes da metodologia implementada para realizar todos os ensaios.

4.1. Materiais

Os reagentes utilizados para a produção dos adsorventes e ensaios de adsorção são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Materiais usados.

Reagentes	Formula química	% []	Empresa
Cafeína	$C_8H_{10}N_4O_2$	99	Sigma-Aldrich
Clorofórmio	$CHCl_3$	99	Anidrol, Diadema-SP
Hidróxido de potássio	KOH	85	Synth, Diadema-SP
Carbonato de potássio	K_2CO_3	99	Synth, Diadema-SP
Ácido fosfórico	H_3PO_4	85	Synth, Diadema-SP
Ácido nítrico	HNO_3	65	Anidrol, Diadema-SP
Hidróxido de sódio	NaOH	98	Synth, Diadema-SP
Ácido clorídrico	HCl	37	Synth, Diadema-SP

4.2. Procedimento experimental

O esquema apresentado na Figura 19 mostra a sequência de procedimentos realizada durante todo o estudo.

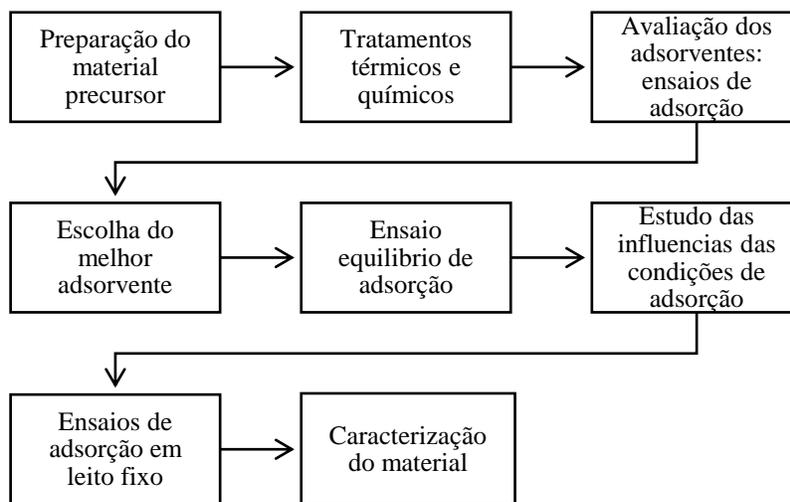


Figura 19. Procedimento experimental geral.

4.3. Métodos para a produção dos adsorventes

4.3.1. *Material precursor*

Para a produção dos carvões ativados foi utilizada como matéria-prima borra de café torrado e moído. A borra de café foi coletada da cantina da Escola de Engenharia da UFMG da marca comercial CABOCLO.

4.3.2. *Tratamento primário das amostras*

A borra de café foi lavada com água destilada, aquecida a 100 °C e agitada com agitador mecânico a 500 rpm durante 30 minutos. Após o procedimento, filtrou-se a amostra a vácuo em funil de Buchner e realizou-se secagem em estufa, a 105 °C, por 12 horas. A borra de café é um resíduo que ainda possui um teor de cafeína e ensaios preliminares de adsorção permitiram verificar que após tratamentos térmicos e químicos no material a cafeína presente na borra de café alterava a concentração final da solução e contribuía negativamente com o processo de adsorção. Por tanto, foi realizado um processo de descafeinação mediante um sistema de extração Soxhlet. O solvente de extração utilizado foi clorofórmio, foram utilizados 200 mL de clorofórmio para cada 40 g de borra, o clorofórmio foi aquecido a 60 °C e o processo de extração foi realizado durante 5 horas.

4.3.3. *Tratamentos térmicos e químicos*

Foi realizada uma ampla revisão de literatura referente a adsorção de cafeína em fase aquosa desde diferentes matérias precursoras. Foi encontrado que os agentes químicos utilizados para este fim eram KOH, K_2CO_3 , H_3PO_4 e HNO_3 . Uma vez definidos os agentes químicos foram adaptadas metodologias de impregnação e carbonização do material. A figura 20 apresenta um diagrama geral dos procedimentos efetuados na borra de café.

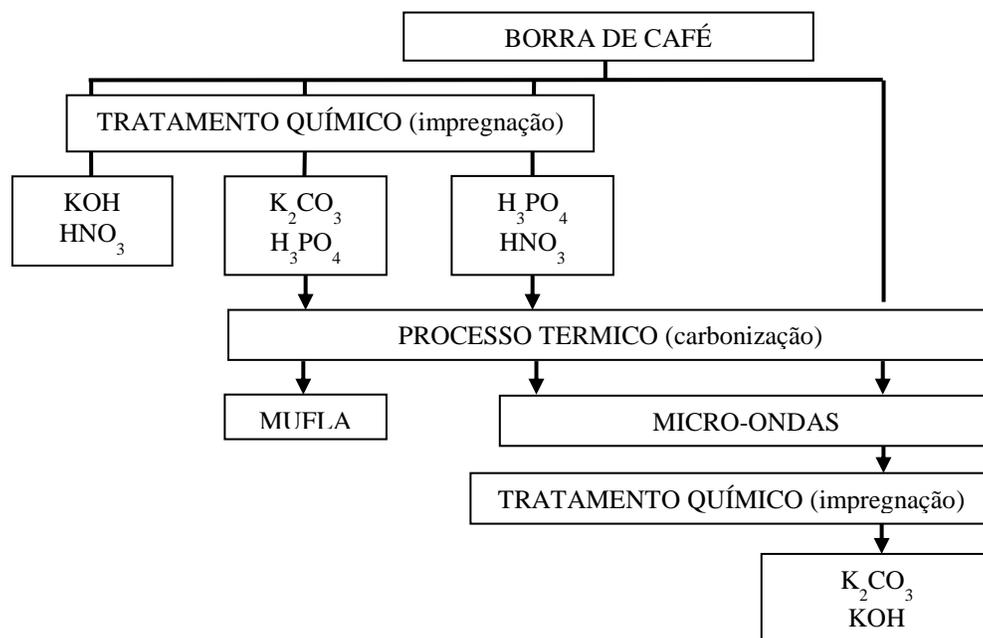


Figura 20. Procedimentos para produção de carvão ativado.

A borra de café descafeinada ou borra pré-tratada (BC) com granulometria entre 20 e 100 Mesh foi submetida a vários tratamentos químicos, seguidos por carbonização em forno mufla (EDG equipamentos, San Carlos-SP) com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com fluxo de nitrogênio de $5\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ a temperatura e tempo específicos, de acordo com o agente ativante. Algumas amostras foram carbonizadas em forno de micro-ondas doméstico (Sharp Corporation, Osaka-Japão) com potência de 720 W. Os procedimentos de impregnação para cada agente ativante e tratamento térmico serão detalhados a seguir.

4.3.3.1. Metodologias para produção do carvão a partir de borra de café

- **BC-KOH: Tratamento de borra de café com KOH**

100 ml de solução de KOH (8 M) foram adicionadas a 20 g de BC. A mistura foi mantida em banho ultrassônico (Unique, Indaiatuba-SP) com aquecimento a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ por três horas (Silva *et al.*, 2011). A amostra passou também por vários ciclos de lavagem para a remoção do excesso de base e foi seca a 105°C em estufa, por 6 horas, produzindo assim uma borra de café lavada e tratada com KOH.

- **BC-KOH (MW): Tratamento de borra de café com KOH em forno micro-ondas**

Inicialmente a matéria-prima (10 gr) foi carbonizada em forno micro-ondas, a exposição no forno micro-ondas convencional foi realizada durante 2 ciclos de 2 minutos e 2 ciclos de 1 min, a amostra foi agitada com bastão de vidro após dos intervalos de tempo durante 40 segundos, em seguida, 50 ml de KOH (2,14 M) foram misturados com o carvão de acordo com a metodologia de Deng, Li *et al.* (2010) e a amostra foi levada a secagem em estufa convectiva (New Lab, Piracicaba-SP) durante 24 h a 110°C de acordo com (Martins, 2015).

- **BC- K_2CO_3 (MF): Tratamento de borra de café com K_2CO_3 em mufla**

A preparação do carvão ativado com K_2CO_3 foi seguida de acordo com a metodologia descrita por (Castro, 2009), 125 ml de agente ativante 0,557 M foram misturadas com borra de café (10 g). A mistura foi aquecida a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e sob agitação por 2 horas. Esse material foi levado a secagem em estufa convectiva (New Lab, Piracicaba-SP) a 110°C , por 18 horas e, posteriormente ativado em forno mufla (EDG equipamentos, San Carlos-SP) a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de $5\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ durante 2 horas.

Após a ativação, o material foi lavado com água destilada a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, seguida por lavagem com água destilada a temperatura ambiente até a neutralização do pH. O material resultante foi, então, seco em estufa convectiva a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 horas.

- **BC- K_2CO_3 (MW): Tratamento de borra de café com K_2CO_3 em forno micro-ondas**

O tratamento foi efetuado de acordo com o procedimento do tratamento de borra de café com KOH em forno micro-ondas, foram utilizados 50 ml de solução K_2CO_3 (1,14 M) esta metodologia foram adaptações de Deng, Li *et al.* (2010) e Martins (2015).

- **BC- H_3PO_4 (MF): Tratamento de borra de café com H_3PO_4 em mufla**

De acordo com Reffas *et al.* (2010) a borra de café foi impregnada em 60 ml de solução de H_3PO_4 (12 M) a suspensão foi tratada por 1h em banho ultrassônico a 50 °C, filtrou-se e secou-se em estufa convectiva a 110 °C durante 16 h. A amostra foi em seguida levada para forno mufla por 2 horas a 250 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 5 cm³.min⁻¹. O ácido fosfórico residual foi eliminado do carvão ativado por lavagem com água destilada.

- **BC- H_3PO_4 (MW): Tratamento de borra de café com H_3PO_4 em forno micro-ondas**

A borra de café foi adicionada em uma solução de H_3PO_4 (9,4 M), em uma proporção de 1 g de precursor por 5 ml de solução, A impregnação foi efetuada durante 24 h a temperatura ambiente, depois da mistura filtrou-se a amostra a vácuo em funil de Buchner e a pasta foi levada para micro-ondas convencional (Sharp Corporation, Osaka-Japão) onde a amostra foi exposta a uma potência de 630W durante dois ciclos de 2 minutos e 1 ciclo de 1:30 min nos quais a carbonização foi interrompida para agitação manual com bastão de vidro por períodos de 40 segundos. O processo foi conduzido até que a matéria prima apresentasse carbonização homogênea. O carvão foi lavado com água destilada até o fim da lixiviação e até que a água de lavagem atingisse pH próximo ao neutro, finalmente foi levado a estufa convectiva (New Lab, Piracicaba-SP). Esta metodologia foi uma adaptação da metodologia (Deng, Zhang, *et al.*, 2010).

- **BC- HNO_3 : Tratamento de borra de café com HNO_3**

100 mL de ácido nítrico (8 M) foram adicionados a 20 g de Borra de Café, em um sistema de refluxo, aquecidos a 80 °C por uma hora, conforme descrito por (Silva *et al.*, 2011). A amostra passou em seguida por vários ciclos de lavagem para a remoção do excesso de ácido. O material foi seco a 105 °C em estufa convectiva por 6 horas, produzindo assim uma borra de café lavada e tratada com HNO_3 .

- **BC- HNO_3 (MW): Tratamento de borra de café com HNO_3 em forno micro-ondas**

A borra de café foi impregnada de acordo com (Silva *et al.*, 2011) em uma solução HNO_3 (8 M) durante 24 horas a temperatura ambiente, a matéria-prima pré-tratada foi filtrada e levada a forno micro-ondas convencional (Sharp Corporation, Osaka-Japão) e exposta durante dois ciclos de 2 minutos e 2 ciclos de 1 min, após cada ciclo foi realizada agitação com bastão de vidro durante 40 segundos até que o material apresentou carbonização homogênea. O carvão foi lavado com água destilada até o fim da lixiviação e até que a água de lavagem atingisse pH próximo ao neutro, finalmente foi levado a estufa convectiva (New Lab, Piracicaba-SP).

Os carvões resultantes foram lavados com água destilada, e realizou-se ajuste de pH com NaOH e HCl até se atingir a neutralização e ao final realizou-se secagem de cada um dos materiais em estufa convectiva (New Lab, Piracicaba-SP) a 105 °C durante 24 horas. Todas as a amostras foram classificadas entre 20 mesh e 100 mesh.

4.3.4. Rendimentos

Os rendimentos foram calculados fazendo-se o quociente entre a ‘massa de carvão obtida ao final do processo de produção’ e a ‘massa de borra de café pré-tratada, lavada e peneirada’. Segundo a equação:

$$\text{Rendimento} = 100 \frac{\text{Carvão de borra}}{\text{Massa de borra de café}} \quad (35)$$

4.3.5. Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados em erlenmeyer de 250 mL contendo 150 mL de solução aquosa de cafeína com uma concentração inicial de 100 mg.L⁻¹. A dosagem de adsorvente foi de 5 g. L⁻¹. Os frascos foram colocados em mesa agitadora (Nova Ética, modelo 109) e agitados a 150 rpm por um período de 180 minutos. Foram coletadas alíquotas de 3,0 mL nos intervalos de 5, 10, 15, 30, 60, 120 e 180 minutos. As absorbâncias foram medidas em um espectrofotômetro UV-Vis (GOLD S53UV-Vis Spectrophotometer), no comprimento de onda da cafeína, 272 nm. As concentrações das alíquotas foram inferidas da curva de calibração que foi construída com concentrações de 50, 40, 30, 20, 10, 5 e 2 mg.L⁻¹. A capacidade de adsorção dos adsorventes foi calculada por meio da equação (36):

$$q = \frac{(C_0 - C)}{m} V \quad (36)$$

Onde V é o volume da solução em litros, m é a massa de carvão utilizada, C_0 é a concentração inicial e C é a concentração no instante do tempo. As granulometrias dos carvões ativado estavam entre 0,85 e 0,15 mm (peneiradas em conjunto de malhas de 20 e 100 mesh), as soluções se encontravam em pH neutro. Os ensaios foram conduzidos à temperatura de 25 °C.

4.4. Cinética de adsorção

Foram realizados ensaios de adsorção em batelada. O adsorvente utilizado foi o que apresentou melhor desempenho no ensaio preliminar de adsorção BC- H₃PO₄ (MW). As equações dos modelos de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e de difusão intrapartícula foram utilizadas neste estudo. Os valores de concentração inicial de cafeína foram 100 e 600 mg.L⁻¹. Os ensaios de adsorção foram realizados em erlenmeyer de 250 mL contendo 150 mL de solução aquosa de cafeína, a dosagem de adsorvente foi de 5 g. L⁻¹. Os frascos foram colocados em mesa agitadora (Nova Ética, modelo 109) e agitados a 150 rpm por um período de 180 minutos. Foram coletadas alíquotas de 3,0 mL nos intervalos de 5, 10, 15, 30, 60, 120 e 180 minutos as soluções se encontravam em pH neutro e a temperatura de 25 °C.

4.4.1. Ajuste dos modelos

Os modelos avaliados foram os de pseudo primeira-ordem e o de pseudo segunda-ordem. Os ajustes dos modelos cinéticos foram realizados para as equações linearizadas e não linearizadas, utilizando o software MATLAB[®]. A fim de investigar a taxa de limitação no processo de adsorção, o modelo de difusão intrapartícula foi empregado.

A avaliação dos ajustes dos modelos aos dados experimentais foi realizada com base no coeficiente de determinação (R^2) e também pelo RMSE (Root Mean Error), conforme equação (37):

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum[(q_{exp} - q_{calc})]^2}{N}} \quad (37)$$

Os subíndices *cal* e *exp*, corresponde a cada capacidade de adsorção calculada e experimental, N o número de pontos experimentais. Os valores desejáveis para o parâmetro R^2 e na faixas entre 0,95 e 1 (ideal) (Alves, 2007).

4.5. Ensaio de equilíbrio

O adsorvente utilizado foi o que apresentou melhor desempenho nos ensaios preliminares de adsorção BC- H_3PO_4 (MW). Os ensaios de equilíbrio, foram realizados em triplicata, ocorreram em sistema de batelada em mesa agitadora (Nova Ética, modelo 109) a 25 °C e velocidade de 150 rpm em erlenmeyer de 250 mL contendo 150 mL de cafeína com concentrações iniciais de 50, 100, 250, 500, 750 e 1000 mg.L⁻¹ em pH neutro. A dosagem do adsorvente foi de 5 g.L⁻¹ com granulometria entre 20 e 100 mesh. Foram coletadas alíquotas nos intervalos de 3, 10, 24, 48 e 72 horas. As absorvâncias foram medidas em um espectrofotômetro UV-Vis (GOLD S53UV-Vis Spectrophotometer), no comprimento de onda da cafeína, 272 nm. As concentrações das alíquotas foram inferidas da curva de calibração que foi construída com concentrações de 50, 40, 30, 20, 10, 5 e 1 mg.L⁻¹ e absorvância de cafeína definidas.

A capacidade de adsorção dos adsorventes foi calculada com base na equação (36). Os dados experimentais foram analisados conforme as equações das isotermas dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips. A modelagem dos dados foi realizada por regressões não lineais e lineares dos modelos utilizando o software MATLAB[®]. A avaliação dos ajustes dos modelos aos dados experimentais foi realizada com base no coeficiente de determinação (R^2) e também pelo RMSE (Root Mean Error).

4.6. Influência dos parâmetros de adsorção de cafeína

O adsorvente utilizado foi o que apresentou melhores desempenho no estudo de avaliação dos métodos de produção. A fim de investigar o efeito de algumas variáveis envolvidas nos ensaios de adsorção sobre os valores da capacidade de adsorção de cafeína pelo adsorvente produzido. Foram avaliados o efeito da concentração inicial, dosagem do adsorvente, granulometria e pH.

Para realizar os ensaios de adsorção, foi escolhido o método do caminho da subida mais íngreme como critério para selecionar as melhores condições em cada efeito, este método consiste em realizar uma sequência de experimentos variando um único fator e seguindo a linha com máximo incremento na resposta (Gutiérrez Pulido e De La Vara Salazar, 2004).

O efeito da concentração inicial das soluções foi estudado através dos dados obtidos no ensaio de equilíbrio. Onde foi definido um ponto de equilíbrio entre capacidade de adsorção e porcentagem de remoção o que permitiu estabelecer a concentração inicial de cafeína para o estudo dos 3 blocos experimentais: efeitos da variação da dosagem, efeito da granulometria do carvão ativado e efeito da modificação do PH.

A Figura 21 apresenta a sequência do desenho experimental da influência das condições de adsorção. A nomenclatura (i) significa condições iniciais, uma vez selecionado o valor ótimo do bloco de ensaios é nomeado com (*). Os fatores considerados neste desenho foram: Dosagem (2, 5 e 8 g.L⁻¹), granulometria (20 -100, 60 -100 e >100 mesh) e pH (4, 7 e 10), definidos pelas letras D, G e pH, e os números (1, 2 e 3) respectivamente.

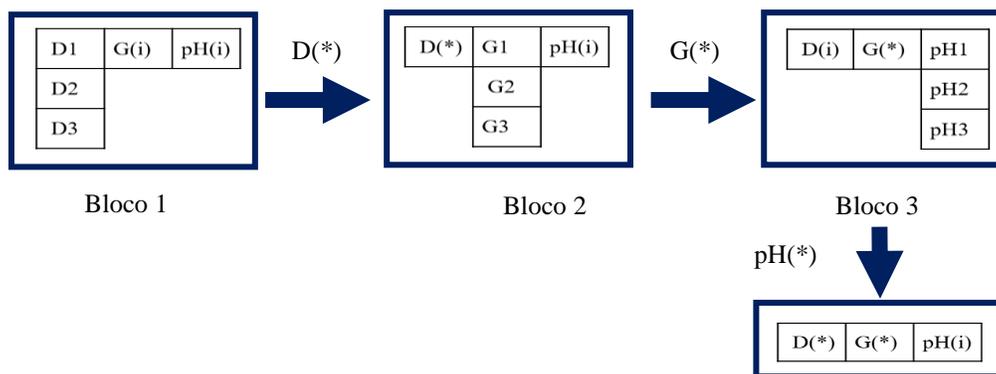


Figura 21. Esquema do desenho experimental da influência das condições de adsorção.

Os ensaios de adsorção foram realizados em triplicata em erlenmeyers de 250 mL contendo 150 mL de solução de cafeína de 600 mg.L⁻¹. Os frascos foram colocados em mesa agitadora (Nova Ética, modelo 109) e agitados a 150 rpm. As absorbâncias foram medidas em um espectrofotômetro UV-Vis (GOLD S53UV-Vis Spectrophotometer), no comprimento de onda da cafeína, 272 nm. As concentrações das alíquotas foram inferidas da curva de calibração que foi construída com concentrações de 50, 40, 30, 20, 10, 5 e 1 mg.L⁻¹.

4.6.1. Efeitos da concentração inicial das soluções de cafeína

O efeito da concentração inicial da cafeína na capacidade e porcentagem de adsorção foi estudada em batelada. O ensaio foi realizado com uma dosagem de 5 g.L⁻¹, granulometria entre 20 – 100 mesh, pH 7, contendo 150 ml de soluções de cafeína com concentrações iniciais de 50, 100, 250, 500, 750 e 1000 mg.L⁻¹. A análise foi realizada para o tempo de equilíbrio de 24 horas.

4.6.2. Efeitos da variação da dosagem do carvão

Para estudar os efeitos da variação da massa do adsorvente, foram usadas 0,3, 0,75 e 1,2 g de carvão em 150 ml de solução, indicando dosagens de 2, 5 e 8 g.L⁻¹. As demais condições experimentais utilizadas foram: Concentração inicial de 600 mg.L⁻¹, granulometria entre 20-100 mesh, pH 7, temperatura de 25 °C e tempo de contato de 24 horas.

4.6.3. Efeitos da granulometria do material adsorvente

Para este parâmetro o carvão foi separado em três faixas (20-100, 60-100 e >100 mesh), os materiais foram colocados em contato com 150 ml de solução, dosagem de 5 g.L⁻¹, pH 7, temperatura de 25 °C, tempo de contato de 24 horas, na concentração inicial de 600 mg.L⁻¹.

4.6.4. Efeitos da modificação do pH da solução

Foram realizados testes variando o pH inicial das soluções para verificar-se o efeito deste parâmetro na adsorção. A modificação do pH foi realizada pela adição de pequenas quantidades de HCL (1M) e NaOH (1M) nas soluções com concentrações iniciais de 600 mg.L⁻¹. Os pH's estudados foram 4, 7 e 10, a granulometria estudada foi entre 60-100 mesh. As demais condições do estudo foram dosagens de 5 g.L⁻¹, temperatura de 25 °C, tempo de contato 24 horas e volume de 150 mL.

4.7. Ensaio de adsorção em leito fixo

Foram realizados estudos de adsorção em leito fixo para complementar os resultados dos testes em batelada e com o objetivo de mostrar a viabilidade da aplicação do carvão ativado produzido em escala industrial.

Os ensaios de adsorção em leito fixo foram realizados em colunas de vidro com diâmetro interno de 0,98 cm e altura de 18,9 cm, preenchida por 5 g de carvão, sendo que o volume restante foi completado por pérolas de vidro com diâmetro de 2 mm. O esquema está mostrado na Figura 22.



Figura 22. Unidade experimental para sistema de adsorção em leito fixo.

Na parte inferior da coluna foi colocado um crivo de aço inoxidável de 100 mesh, e soluções de cafeína de concentrações conhecidas foram bombeadas de forma ascendente através do leito da coluna com vazão conhecida, procedimento adaptado do trabalho de Sotelo *et al.* (2013). As amostras foram coletadas na saída da coluna em diferentes intervalos de tempo e sua concentração foi analisada por um espectrofotômetro UV-Vis (GOLD S53UV-Vis Spectrophotometer) a 271 nm. Os experimentos foram conduzidos a 25°C, em pH igual a 7 e com granulometria entre 20 e 100 mesh.

4.7.1. Estudo da vazão ótima de operação

O estudo foi realizado de acordo com o trabalho de Moreira *et al.* (2015). A escolha da vazão ótima na coluna de adsorção em leito fixo foi realizada por meio da análise das curvas de ruptura que relacionam a razão C/C_0 com o tempo. As curvas foram obtidas para quatro vazões de alimentação (Q), mantendo-se constante a concentração inicial e altura do leito (Z). A Tabela 8 apresenta as condições experimentais do presente estudo.

Tabela 8. Condições experimentais da vazão ótima de operação.

Massa do adsorvente (g)	Comprimento (cm)	Concentração inicial (mg.L^{-1})	Vazão volumétrica (mL. min^{-1})
5	15,9 cm	350	11,5
			23
			32
			66

4.7.2. Efeito da concentração inicial da solução de cafeína

Para estudar o efeito da concentração inicial na adsorção de cafeína, foram realizados dois ensaios de adsorção com concentrações iniciais conhecidas (350 e 700 mg.L⁻¹), a massa do adsorvente foi de 5 g e a vazão foi estabelecida de acordo com os resultados do estudo de variação da vazão.

4.7.3. Modelagem matemática da curva de ruptura

Vários modelos matemáticos foram desenvolvidos para prever o comportamento dinâmico da coluna e usados para o cálculo das constantes cinéticas e capacidades de adsorção de colunas de leito fixo (Crini e Badot, 2010). As curvas de ruptura foram obtidas para concentrações iniciais de 350 e 700 mg.L⁻¹. Os dados foram ajustados aos modelos Bohart-Adams, Yoon-Nelson, Thomas e Dose-Response. Para a modelagem das curvas de rupturas obtidas neste trabalho, foram realizadas regressões não lineares para os modelos utilizando o software MATLAB[®]. A avaliação dos ajustes dos modelos aos dados experimentais foi realizada com base no coeficiente de determinação (R^2) e também pelo RMSE (Root Mean Square Error), conforme equação:

$$RMSE (\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum \left[\left(\frac{C}{C_0} \right)_{exp} - \left(\frac{C}{C_0} \right)_{cal} \right]^2}{N}} \quad (38)$$

Os subíndices *cal* e *exp*, corresponde a cada concentração de saída da coluna calculada e medida experimentalmente.

4.8. Caracterização da matéria-prima e do adsorvente

Foram feitas as seguintes análises para a matéria prima Borra de café pré-tratada e o adsorvente que apresentou melhor desempenho BC- H₃PO₄(MW), com o objetivo de melhorar a compreensão do fenômeno de adsorção, conhecendo algumas propriedades e composição química do adsorvente.

4.8.1. Determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi determinado pelo método de titulação em massa, de acordo com a metodologia descrita em (Silva *et al.*, 2011). Foram preparadas soluções com diferentes valores de pH (pH =3, 5, 9 e 11) pela adição cuidadosa de HCl e NaOH 0.1 M. Para cada pH inicial, foram adicionadas diferentes quantidades de adsorventes (0.5%, 3%, 10% e 15% em massa) em quatro Erlenmeyer, contendo 20 mL de solução. Os Erlenmeyer foram constantemente agitados em mesa agitadora (Nova Ética, modelo 109) a 150 rpm, temperatura ambiente a 25 °C, durante 24 h, para alcançar um valor de pH de equilíbrio. O pH_{PCZ} foi determinado como sendo o valor de convergência na curva pH vs. massa de adsorvente na condição de equilíbrio.

4.8.2. Análise termogravimétrica (TGA) e derivada termogravimétrica (DTG)

A análise termogravimétrica e a curva da derivada termogravimétrica foram obtidas em uma termobalança Perkin-Elmer STA-6000. A análise foi realizada sob atmosfera de N₂, com vazão de 50mL.min⁻¹ e aquecimento de 30 a 750 °C sob taxa de 10 °C.min⁻¹. Foram pesadas 21,15 gramas. Esta análise foi realizada apenas para caracterização da matéria prima borra de café e para o adsorvente que apresentou melhor desempenho no estudo de avaliação dos métodos de produção.

4.8.3. Difração de raios-X (XRD)

XRD foi realizada usando um difractorômetro PANalytical modelo EMPYREAN, com radiação Cu Ka ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) e operando a 40 kV e 40 mA. Os padrões foram tomados no intervalo 2θ desde 3,03° até 89,97°, com velocidade de digitalização de 0,06°.seg⁻¹.

4.8.4. Fluorescência de Raio-X (FRX)

A análise foi realizada pelo laboratório de caracterização de minérios e materiais no, departamento de engenharia de minas (UFMG). A identificação dos constituintes inorgânicos das amostras foi realizada pela técnica de fluorescência de raios-X (FRX). As análises foram realizadas em um espectrômetro de fluorescência de raios-X (FRX) sequencial PHILIPS (PANALYTICAL) modelo PW-2400.

Uma análise química elementar semi-quantitativa foi realizada para a caracterização da matéria prima borra de café pré-tratada e para o adsorvente que apresentou melhores desempenho no estudo de avaliação dos métodos de produção.

4.8.5. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises no infravermelho foram realizadas no equipamento Espectrômetro de Infravermelho FTIR IRAffinity-1 (Shimadzu, Japão), na faixa de 4000-400 cm⁻¹ (Infravermelho médio), com resolução de 4 cm⁻¹, com 20 scans. As análises foram realizadas em triplicatas, em atmosfera com umidade controlada e na temperatura de 20 °C.

Os espectros médios obtidos por Absorbância em acessório DRIFTS (reflectância difusa) foram analisados de forma qualitativa, relacionando picos e bandas com possíveis grupos funcionais do material adsorvente. As amostras analisadas foram previamente secas e misturadas com brometo de potássio na proporção de 10% da amostra e 90% de KBr em massa. Esta análise foi realizada para a matéria prima borra de café descafeinada com clorofórmio, carvão que apresentou melhor desempenho no estudo de avaliação dos métodos de produção e o carvão após a adsorção de cafeína.

4.9. Estudo comparativo com carvão de osso

A adsorção de cafeína com carvão ativado de osso foi realizada para comparar seu desempenho em relação ao carvão ativado de borra de café.

4.9.1. Preparo dos adsorventes

Para estudos comparativos foi utilizado carvão de osso produzido pela Bonechar Carvão Ativado do Brasil Ltda, localizada em Maringá/PR a carbonização é realizada a temperaturas entre 700 - 800 °C durante 8 horas. O carvão foi fornecido pelo laboratório de Processamento e Análise Química de Minérios do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG. A Figura 23 apresenta um esquema geral dos procedimentos efetuados ao carvão de osso, a Tabela 9 apresenta as metodologias empregadas das ativações químicas e tratamentos térmicos realizados sobre o material para cada agente químico.

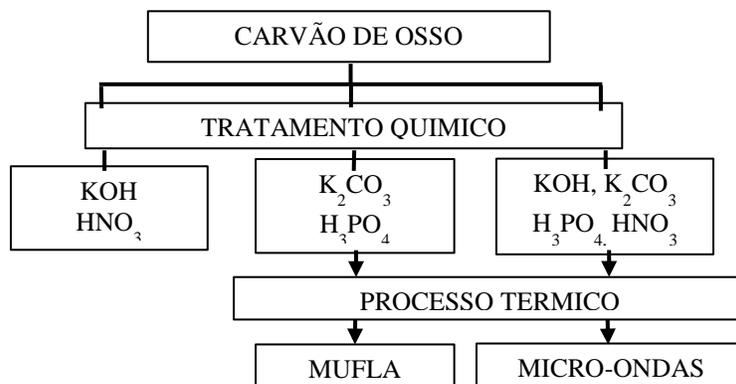


Figura 23. Procedimento para produção de carvão ativado a partir de carvão de osso

Tabela 9. Procedimentos de ativação química para carvão de osso.

Tratamento / concentração do agente ativante	Condições de impregnação	Condições de ativação	Referência	
CO-KOH	1:2,24 8 M	3h ultrassom a 50°C	Secagem (105°C – 6h)	(Silva et al., 2011)
CO-K ₂ CO ₃ (MF)	1:1 0,557 M	80°C sob agitação 2 h	Secagem (110°C – 18h) Mufla	(Castro, 2009)
CO-H ₃ PO ₄ (MF)	1:3,5 12 M	1h ultrassom a 50°C	Secagem (110°C – 16h) Mufla	(Reffas et al., 2010)
CO-HNO ₃	1:2,6 8 M	Sistema de refluxo (80°C 1h)	Secagem (110°C – 1h)	(Silva et al., 2011)
CO-KOH (MW)	1:0,6 2,14 M	24 h – 25°C	Micro-ondas: 1 Ciclo: 2 min	(Deng, Zhang, et al., 2010)
CO-K ₂ CO ₃ (MW)	1:0,8 1,14 M	24 h – 25°C	Micro-ondas: 1 Ciclo: 2 min	(Deng, Zhang, et al., 2010)
CO-H ₃ PO ₄ (MW)	1: 1,42 9,4 M	24 h – 25°C	Micro-ondas: 2 Ciclo: 1 min	(Deng, Zhang, et al., 2010)
CO-HNO ₃ (MW)	1: 1,3 8 M	24 h – 25°C	Micro-ondas: 1 Ciclo: 30 seg	Adaptação (Silva et al., 2011)

Os carvões resultantes foram lavados com água destilada, e realizou-se ajuste de pH com NaOH e HCl até se atingir a neutralização, em seguida foram levados a secagem em estufa convectiva (New Lab, Piracicaba-SP) a 105°C durante 24 horas. Todas as amostras foram classificadas entre 20 e 100 mesh e posteriormente foram calculadas as porcentagens de rendimento em massa para cada tratamento.

4.9.2. Ensaio de adsorção

Foram avaliados os diferentes métodos de produção de adsorventes a partir de carvão de osso e a matéria prima sem ativação química. A metodologia de avaliação foi realizada de acordo com o procedimento descrito na seção 4.3.5. Ensaio de adsorção, em seguida foi escolhido o melhor adsorvente em termos de capacidade de adsorção e porcentagem de rendimento, um estudo de equilíbrio de adsorção foi realizado segundo a metodologia descrita na seção 4.5. Os parâmetros que influenciam as condições de adsorção também foram estudadas segundo os mesmos critérios da seção 4.6.

Finalmente realizou-se um comparativo em coluna de leito fixo segundo as condições ótimas estabelecidas no estudo de coluna em leito fixo com carvão ativado a partir de borra de café na seção 4.7.

4.9.3. Caracterização do material

Foi realizada a determinação do ponto de carga zero (pH_{PZC}) de acordo com a metodologia detalhada na seção 4.8.1. para o adsorvente produzido a partir de carvão de osso que apresentou melhor desempenho no estudo de avaliação dos métodos de produção.

As análises termogravimétricas (TGA) e derivada termogravimétrica (DTG), difração de raios-X (DRX), fluorescência de Raio-X (FRX), foram realizadas para o carvão de osso com e sem ativação que apresentou melhor desempenho no estudo de avaliação dos métodos de produção. As metodologias empregadas foram descritas nas seções 4.8.2. até 4.8.4.

A análise de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada para o carvão de osso com e sem ativação que apresentou o melhor desempenho no estudo de avaliação dos métodos de produção. Adicionalmente o adsorvente após a adsorção de cafeína também foi analisado. A metodologia seguida foi descrita na seção 4.8.5.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados da produção de carvão ativado com borra de café os ensaios de adsorção em batelada e coluna. A comparação com carvão ativado de osso. Por último, os resultados da caracterização dos adsorventes.

5.1. Rendimentos da produção dos adsorventes a partir de borra de café

Foram avaliados diferentes métodos de produção de adsorventes a partir de borra de café, as amostras foram identificadas de acordo com a nomenclatura estabelecida em materiais e métodos na seção 4.3.3. Os diferentes adsorventes produzidos são apresentados na Figura 24.

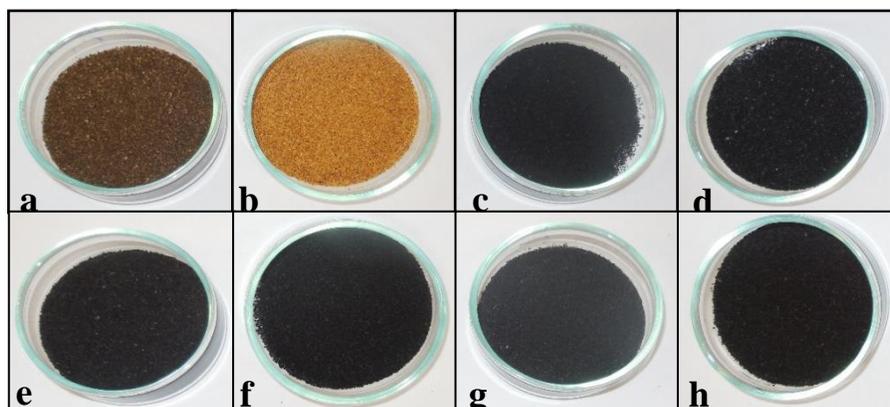


Figura 24. Adsorventes produzidos a partir de borra de café por tratamentos térmicos e químicos a) BC-KOH, b) BC- HNO₃, c) BC- H₃PO₄ (MF), d) BC- K₂CO₃(MF), e) BC-KOH (MW), f) BC- K₂CO₃(MW), g) BC- H₃PO₄ (MW), h) BC- HNO₃(MW).

Os resultados do rendimento obtido da produção dos adsorventes estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Rendimentos dos adsorventes produzidos.

Tratamento Químico	Rendimento (%)
BC-KOH	39,64
BC-KOH (MW)	15,88
BC-K ₂ CO ₃ (MF)	8,05
BC-K ₂ CO ₃ (MW)	25,5
BC-H ₃ PO ₄ (MF)	50,45
BC-H ₃ PO ₄ (MW)	35,38
BC-HNO ₃	14,55
BC-HNO ₃ (MW)	41,27

Pode-se notar que a borra de café tratada com H_3PO_4 em mufla foi a que apresentou o maior rendimento, enquanto a borra de café tratada em mufla com K_2CO_3 apresentou o rendimento mais baixo. De forma geral, não é possível estabelecer uma relação direta de como os processos de carbonização (mufla, micro-ondas) afetam o rendimento na produção de carvão a partir de borra de café. Por exemplo, no caso do carvão ativado com K_2CO_3 o rendimento foi maior para o micro-ondas, e no caso do carvão ativado com H_3PO_4 o maior rendimento foi para a produção em mufla.

5.2. Desempenho dos adsorventes

A fim de definir qual dos adsorventes apresentava a melhor eficiência em termos de capacidade de adsorção. Ensaio preliminares de adsorção foram conduzidos para os 8 adsorventes produzidos. Todos os ensaios cinéticos foram conduzidos em uma solução de cafeína com concentração inicial de 100 mg.L^{-1} conforme descrito no item 4.3.5. A Figura 25 mostra o comportamento da capacidade de adsorção ao longo do ensaio e a Figura 26 apresenta as porcentagens de adsorção alcançadas ao final do ensaio pelos diferentes adsorventes.

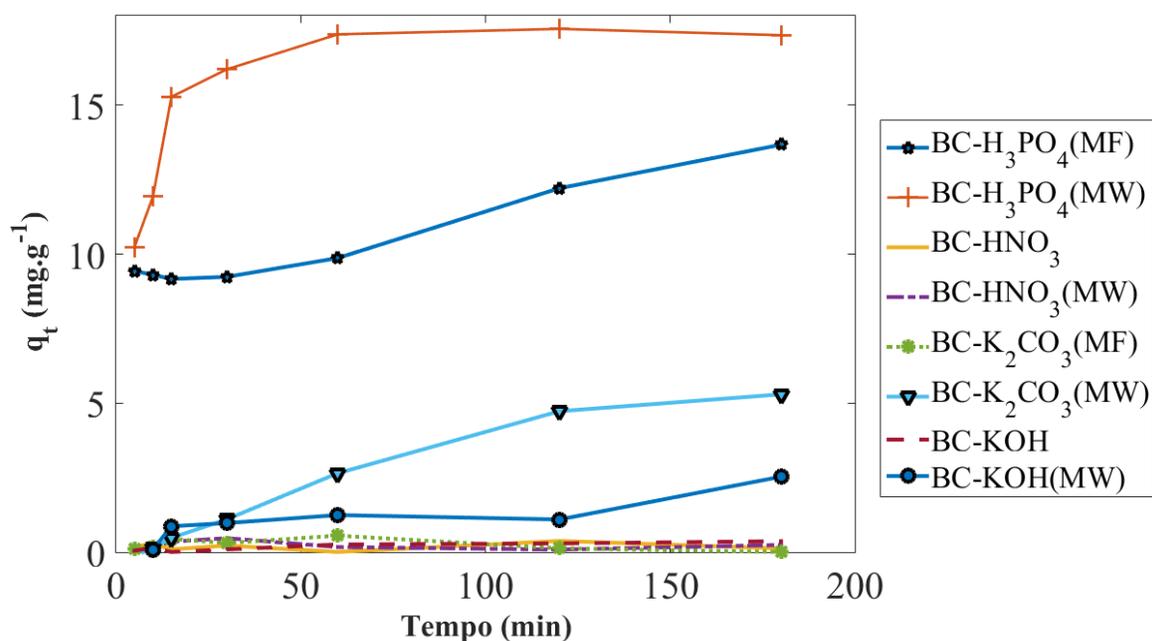


Figura 25. Curvas das capacidades de adsorção ao longo do ensaio dos diferentes adsorventes produzidos a partir de borra de café.

De acordo com a Figura 25, pode-se observar que a amostra $BC-H_3PO_4(MW)$ foi a única que apresentou uma curva típica de cinética de adsorção, o equilíbrio começa a ser atingido após os 60 minutos e ao final do ensaio apresenta uma capacidade de adsorção de $17,84\text{ mg.g}$, a porcentagem de adsorção foi de $98,5\%$ de cafeína com concentração inicial de 100mg.L^{-1} (Figura 26). Esses resultados permitem estabelecer que a borra de café ativada com H_3PO_4 em forno micro-ondas tem potencial para a adsorção de cafeína em fase aquosa.

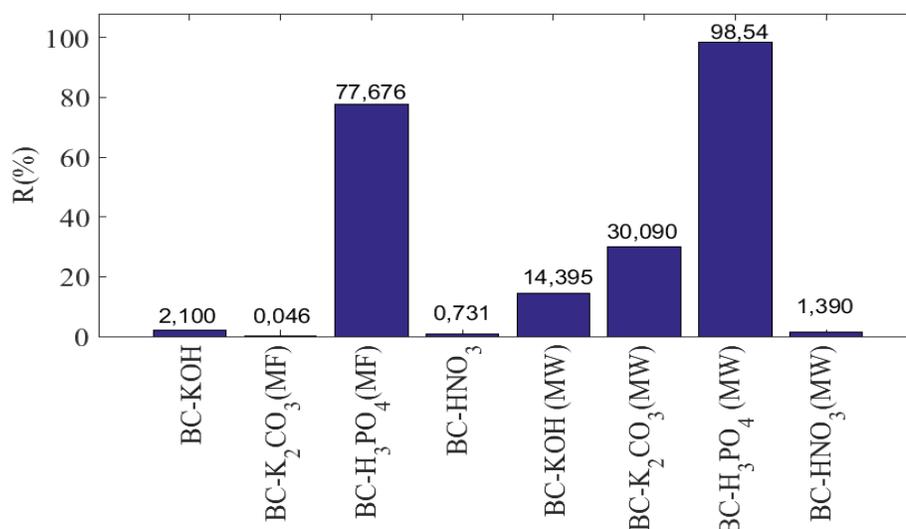


Figura 26. Percentual de remoção de cafeína dos adsorventes a partir de borra de café.

Por outro lado, a amostra BC- H₃PO₄ (MF) apresentou uma curva atípica de capacidade de adsorção e não conseguiu atingir um equilíbrio durante o tempo do ensaio, a retenção de cafeína na superfície do adsorvente foi de 13,67 gramas de cafeína por grama de adsorvente e a porcentagem de remoção foi de 77,67 %, a variação na capacidade de adsorção de 4,17 mg.g⁻¹ respeito a amostra ativada em forno micro-ondas evidencia que o uso do agente químico H₃PO₄ na produção de carvão ativado a partir de borra de café proporciona boa modificação da estrutura favorecendo a adsorção de cafeína. A variação da capacidade de adsorção pode ser atribuída ao tratamento térmico realizado nas amostras indicando que a ativação em forno micro-ondas conduziu a um processo transferência de massa mais rápido e eficiente.

Considerando-se que a carbonização por micro-ondas simplifica e acelera o processo, uma vez que o tempo de produção é menor em comparação ao processo convencional e diminui o consumo de energia (Yang *et al.*, 2002) o carvão ativado produzido em mufla a partir de borra de café ativado com H₃PO₄ não será considerado nos seguintes estudos.

Os adsorventes BC-K₂CO₃ (MW) e BC-KOH (MW) apresentam desempenhos inferiores, tanto para capacidades como para porcentagens de remoção, ao final do ensaio as capacidades foram de 5,3 e 2,5 mg.g⁻¹ e porcentagens de adsorção de 30,1 e 14,4 % respectivamente. Um comportamento menos ineficiente foi obtido pelas amostras BC-HNO₃ (MW), BC-HNO₃, BC-KOH e BC-K₂CO₃ (MF), as capacidades de adsorção foram próximas a zero e as porcentagens de adsorção menores do que 2 %.

De forma geral, o tratamento térmico realizado com forno micro-ondas apresentou melhores resultados em comparação com as amostras produzidas em mufla para os mesmos agentes ativantes.

Embora as condições do processamento possam ter alguma influência na estrutura e propriedade do produto final, estas são determinadas principalmente pela natureza do material precursor (Clark *et al.*, 2012) isto significa os agentes químicos KOH, K₂CO₃ e HNO₃, não proporcionam propriedades superfície da borra de café que lhe atribuem

características como alta capacidade de adsorção e elevada seletividade para a adsorção de cafeína, por tanto, essas amostras serão desconsideradas para futuros testes.

Uso de resíduos agroindustriais para a adsorção de cafeína, foi encontrado na literatura. Carvão de pêssego por ativação química com H_3PO_4 e HNO_3 foi estudado por Torrellas *et al.* (2015), Galhetas *et al.* (2014) produziu carvão ativado a partir de madeira de pinho ativado com K_2CO_3 . Além disto, amostras de cortiça pré-tratada foram ativadas quimicamente com KOH e K_2CO_3 por Mestre *et al.* (2014). Todos os estudos concluíram que os adsorventes produzidos eram adequados para remoção de cafeína.

A borra de café apresentou boa capacidade ao ser ativada quimicamente com H_3PO_4 . Justifica-se, portanto, o estudo da matéria-prima tratada quimicamente conforme o método produtivo descrito para o carvão que apresentou o maior desempenho, sendo por tanto, a amostra produzida em forno micro-ondas BC- H_3PO_4 (MW).

5.3. Cinética de adsorção

Os modelos cinéticos foram estudados para descrever o comportamento do adsorvente e o mecanismo que controla o processo de adsorção. Os modelos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e difusão intrapartícula foram utilizadas neste estudo. Os ensaios foram realizados em batelada para soluções de cafeína com concentração inicial de 100 e 600 $mg.L^{-1}$ e apresentado na Figura 27.

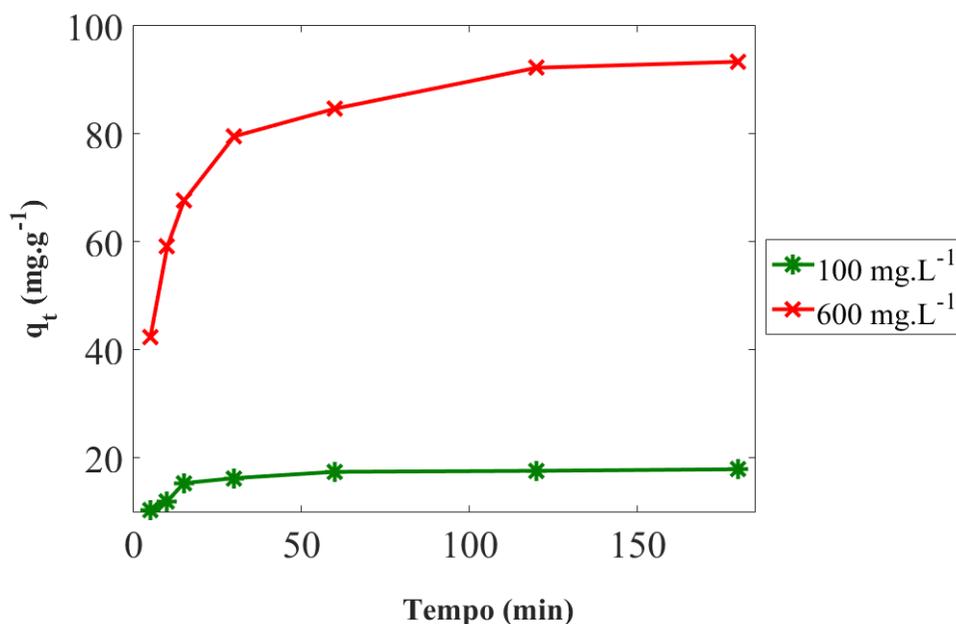


Figura 27. Cinética de adsorção de cafeína em fase aquosa em concentração inicial 100 e 600 $mg.L^{-1}$ com o adsorvente BC- H_3PO_4 (MW).

De acordo com a Figura 27, pode-se observar uma dependência da capacidade de adsorção com a concentração inicial, uma variação de concentração de 100 a 600 $mg.L^{-1}$ conduziu a um aumento de capacidade de 17,84 para 93,64 $mg.g^{-1}$. Os parâmetros dos modelos

cinéticos foram calculados a partir dos dados experimentais, e os resultados para os modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda-ordem para a adsorção de cafeína pelo carvão BC-H₃PO₄(MW) são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Parâmetros de cinética do carvão BC-H₃PO₄(MW).

MODELOS CINETICOS		
Concentração Inicial de Cafeína (mg.L ⁻¹)	100	600
q_e Experimental (mg.g ⁻¹)	17,84	93,37
Pseudo-primeira-ordem (Linear)		
q_e Calculado (mg.g ⁻¹)	6,62	49,40
K_1 (min ⁻¹)	0,031	0,029
h_1 (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	0,21	1,43
R^2	0,94	0,991
$RMSE$	11,27	45,36
Pseudo-primeira-ordem (Não Linear)		
q_e Calculado (mg.g ⁻¹)	17,24	88,31
K_1 (min ⁻¹)	0,145	0,109
h_1 (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	2,50	9,63
R^2	0,924	0,949
$RMSE$	0,81	4,17
Pseudo-segunda-ordem (Linear)		
q_e Calculado (mg.g ⁻¹)	18,21	97,09
K_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	0,014	0,0015
h_2 (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	4,64	14,13
R^2	0,999	0,999
$RMSE$	0,55	1,29
Pseudo-segunda-ordem (Não Linear)		
q_e Calculado (mg.g ⁻¹)	18,38	96,06
K_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	0,013	0,0016
h_2 (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	4,43	14,76
R^2	0,962	0,997
$RMSE$	0,53	1,03

Os resultados da Tabela 11 mostram que o modelo pseudo-segunda ordem apresentou dados mais próximos a os valores experimentais. A constante de velocidade K_2 do modelo é um índice de eficiência de adsorção que expressa a quantidade de gramas de adsorvente utilizadas para a adsorção de 1 mg de adsorvato em 1 min. Menores valores de K_2 significam maior eficiência de adsorção. O processo de adsorção de cafeína pelo adsorvente BC-H₃PO₄ (MW) é mais eficiente quando a cafeína se encontra mais concentrada, assim, para adsorver 1 mg de cafeína em 1 minuto desde uma solução de 100 mg.L⁻¹ são utilizadas 0,014 g de carvão esta quantidade de carvão é diminuída para 0,0015 g quando a solução de cafeína se encontra em 600mg.L⁻¹.

A taxa de adsorção inicial h_2 do modelo pseudo-segunda-ordem também foi calculado, este parâmetro expressa a quantidade de mg adsorvato retido por 1 g de adsorvente em 1

min. O valor de h_2 para as soluções de 100 e 600 mg.L⁻¹ foram de 4,44 e 14,14 mg respectivamente. Baixa constante de velocidade (K_2) e alta taxa de adsorção inicial (h_2) podem resultar em uma elevada seletividade de adsorção pelo adsorvente (Dong *et al.*, 2011). Por outro lado, o modelo de pseudo-segunda ordem mostrou a melhor correlação e menor RMSE isto significa que o modelo é apropriado para descrever o processo de adsorção de cafeína do carvão ativado BC-H₃PO₄,

Esse modelo tem sido aplicado com sucesso para a descrição da cinética de adsorção desde sepiolite (Torrellas *et al.*, 2013), carvão ativado a partir de pinho (Galhetas *et al.*, 2014) e dendê e coco babaçu (Couto *et al.*, 2015) para a remoção de cafeína a partir de solução aquosa.

A fim de interpretar os diferentes mecanismos que descrevem o processo de adsorção de cafeína, foi avaliado o modelo de difusão intrapartícula. A curva q_t versus $t^{0,5}$ foi plotada, conforme a Figura 28.

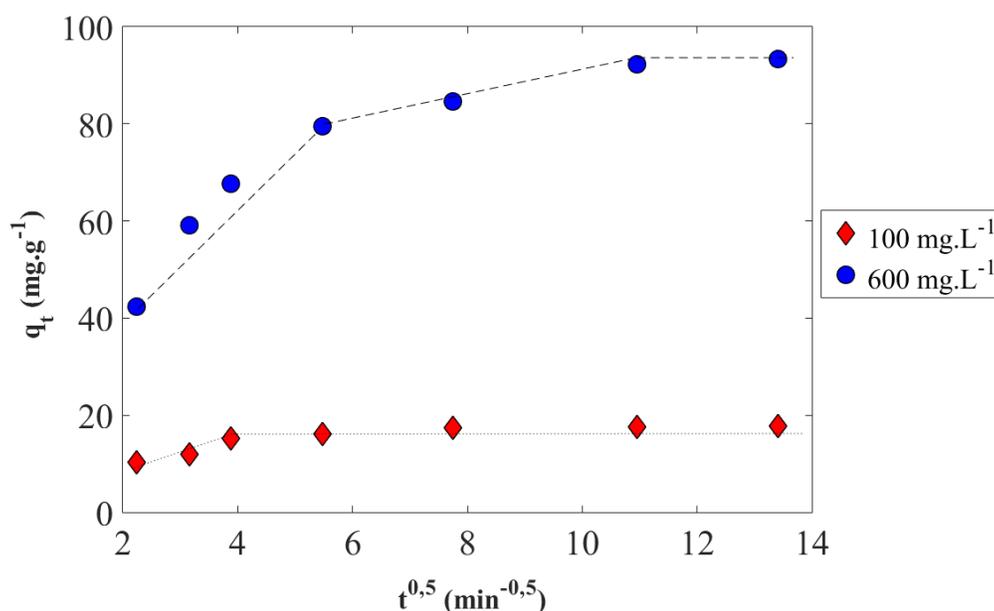


Figura 28. Difusão intrapartícula.

Observa-se na Figura 28 que as linhas obtidas não passam pela origem, isto indica que o mecanismo de difusão intrapartícula não é a única etapa limitante do processo de adsorção e que outros mecanismos de interação devem estar atuando simultaneamente. Por outro lado, o gráfico apresenta uma multilinearidade, a qual caracteriza os diferentes estágios na adsorção. Note-se que para uma concentração inicial de cafeína de 100 mg.L⁻¹ foram obtidas duas linearidades, a primeira que representa a adsorção instantânea ou adsorção na superfície externa e outra com coeficiente angular próximo a zero onde começa a reduzir a velocidade em função da baixa concentração de soluto na solução e a fase de equilíbrio começa a ser atingida. O aumento de concentração inicial de 100 para 600 mg.L⁻¹ conduziu à presença de uma inclinação intermediária denominada fase de adsorção gradual, onde a difusão intrapartícula é limitada indicando que após a adsorção na superfície externa o adsorvato percorreu um caminho interno até o alcance dos poros (De Carvalho *et al.*, 2010).

A existência de mais de uma inclinação de reta antes de se alcançar o equilíbrio pode sugerir que o processo de adsorção ocorre em macro e microporos.

5.4. Isotermas de equilíbrio de adsorção

Os dados de adsorção são comumente representados por uma isoterma de adsorção, a qual mostra a relação de equilíbrio entre a quantidade do material adsorvido e a concentração na fase fluida. A forma da isoterma é determinada pelo mecanismo de adsorção e pode ser usada para sugerir o tipo de adsorção que ocorre entre o adsorvente e o adsorvato (Dong *et al.*, 2011). Ensaio de equilíbrio de adsorção em batelada foram conduzidos para remoção de cafeína em soluções aquosas por carvão ativado elaborado a partir de BC-H₃PO₄ (MW). Os dados de equilíbrio foram avaliados com base nas isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips.

Para obtenção das isotermas, os valores de capacidade de adsorção foram plotados em função dos valores de concentração correspondentes ao instante de 24h, período em que foi confirmada a condição de equilíbrio para todas as concentrações analisadas. A Figura 29 mostra a comparação entre os valores calculados pelos modelos das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips e os dados experimentais do equilíbrio de adsorção. Os parâmetros de cada modelo foram determinados pelas regressões, os resultados são apresentados na Tabela 12.

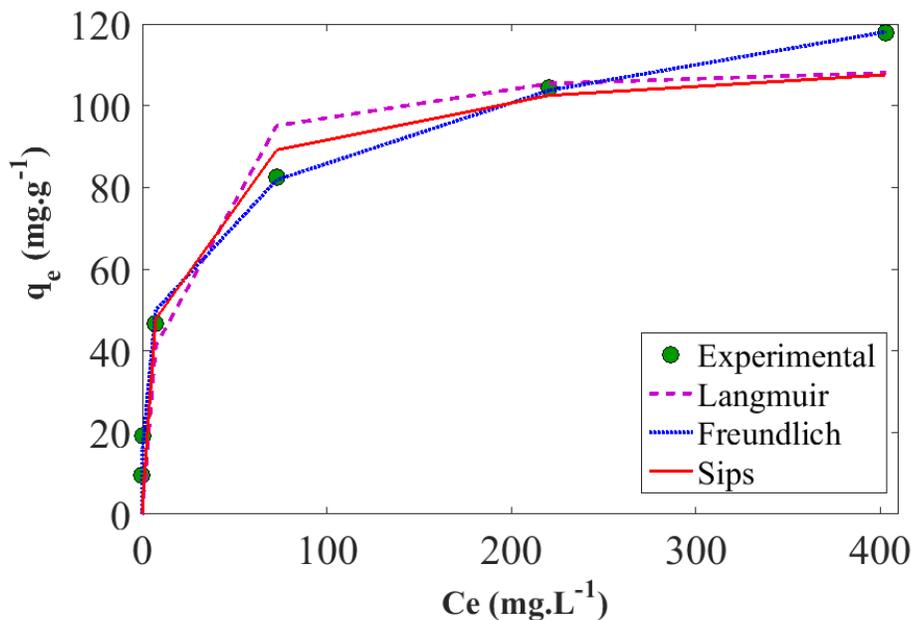


Figura 29. Ajuste dos modelos de Isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips não lineares aos dados experimentais de adsorção de cafeína em fase aquosa com BC-H₃PO₄(MW).

Tabela 12. Parâmetros dos modelos de equilíbrio para BC-H₃PO₄(MW).

Modelos	parâmetros	Linear	Não linear
Langmuir	q_{max} (mg.g ⁻¹)	117,65	111,38
	K_L (L.mg ⁻¹)	0,087	0,080
	R^2	0,992	0,983
	R_L	0,011	0,012
	RMSE	13,01	11,06
Freundlich	n	5,20	4,66
	K_F (mg ^{(n-1)/n} .L ^{1/n} .g ⁻¹)	35,86	32,62
	R^2	0,996	0,997
	RMSE	3,28	4,42
Sips	q_p (mg.g ⁻¹)	-	124
	n_p		0,593
	K_p (mg ^{(n-1)/n} .L ^{1/n} .g ⁻¹)		0,197
	R^2		0,988
	RMSE		8,981

A partir da Tabela 12 foram encontrados baixos valores de RMSE e um bom coeficiente de correlação para o modelo de Freundlich 4,42 e 0,997, respetivamente, isto significa que este modelo descreve adequadamente o processo de adsorção de cafeína pelo carvão BC-H₃PO₄ (MW). Além disso, valores de R_L calculados pelo modelo de Langmuir indicam que a isoterma da adsorção é favorável ($0 < R_L < 1$) isto também é confirmado pelo modelo de Freundlich que mostra resultados satisfatórios na faixa de 1 a 10 do parâmetro n e o comportamento das curvas na figura 29.

A isotérmica de Freundlich descreve adsorção onde o adsorvente tem uma superfície heterogênea, com sítios de adsorção que têm diferentes energias de adsorção. $K_F=35,86$ (mg^{(n-1)/n}.L^{1/n}.g⁻¹) é definida como o coeficiente de adsorção ou de distribuição e representa a quantidade de adsorvato adsorvido no adsorvente para uma unidade de concentração de equilíbrio (Al Temimi e Erdem, 2015).

O coeficiente de correlação mais baixo e RMSE maior foram obtidos pelo modelo de Sips, indicando que a isoterma não conseguiu prever satisfatoriamente os dados experimentais, ao mesmo tempo a capacidade máxima de adsorção q_p calculada pelo modelo apresentou uma variação de aproximadamente 6 mg.g⁻¹ comparada com o q_{max} de Langmuir.

O parâmetro $K_L = 0,087$ do modelo de Langmuir indica a afinidade do adsorvente BC-H₃PO₄ com o adsorvato (Sanford *et al.*, 2012). Além disso, o parâmetro $q_{max} = 117,64$ mg.g⁻¹ define a máxima capacidade de adsorção de cafeína do adsorvente, este valor foi utilizado para comparar o desempenho entre os adsorventes descritos na literatura na Tabela 13. Porém, devem-se levar em consideração, para a comparação, a natureza do material estudado e as condições utilizadas nos ensaios de adsorção.

Tabela 13. Capacidade máxima de adsorção de diferentes adsorventes.

Precursor	Q max (mg.g ⁻¹)	Tempo	Autor
CA comercial	271	3 dias	(Sotelo, Rodríguez, Mateos, <i>et al.</i> , 2012)
Fibras de carbono	28,3		
Nano tubos de carbono	41,6		
CA comercial VP	500	5 horas	(Galhetas <i>et al.</i> , 2014)
CA comercial NS	296		
Pinho	303		
Sementes de pêssego	250	3 horas	(Torrellas, Lovera, <i>et al.</i> , 2015)
Polivinilpirrolidona	45	24 horas	(Dong <i>et al.</i> , 2011)
CA comercial	5,31	72 horas	(Sanford <i>et al.</i> , 2012)
CA comercial	291	6 dias	(Navarrete <i>et al.</i> , 2006)
Xerogel de carbono + ácido sulfúrico + ureia	182,5	48 horas	(Torrellas, Ribeiro, <i>et al.</i> , 2015)
CA Borra de café H ₃ PO ₄	117,64	24 horas	Neste estudo

De acordo com a Tabela 13, alguns autores expressam taxas de adsorção elevadas, no entanto, o carvão produzido neste estudo mostra resultados favoráveis ao ser comparado com materiais como fibras de carbono e nano tubos de carbono (Sotelo, Rodríguez, Mateos, *et al.*, 2012), polivinilpirrolidona (Dong *et al.*, 2011) e carvão comercial (Sanford *et al.*, 2012).

5.5. Influência dos parâmetros de adsorção de cafeína

A adsorção por adsorventes a base de carbono de moléculas orgânicas, tais como a cafeína em soluções aquosas pode ser regida por interações não-eletrostáticas, e, predominantemente, por forças Van der Waals. No entanto, existem muitos outros fatores menores, que afetam este tipo de interação e, conseqüentemente, afetam o processo de adsorção. Esses fatores incluem o tempo de adsorção, massa do adsorvente e condições do pH da solução. Por conseguinte, os efeitos de diferentes fatores sobre o carvão de borra de café foram explorados e estudados.

5.5.1. Efeitos da concentração inicial das soluções de cafeína

A Figura 30, apresenta os resultados da capacidade e da porcentagem de adsorção em função da concentração inicial. O ponto de equilíbrio destes fatores foi encontrado para a concentração de 600 mg.L⁻¹. Com o objetivo de fazer o processo o mais eficientemente possível foi adoptada esta concentração para os próximos estudos.

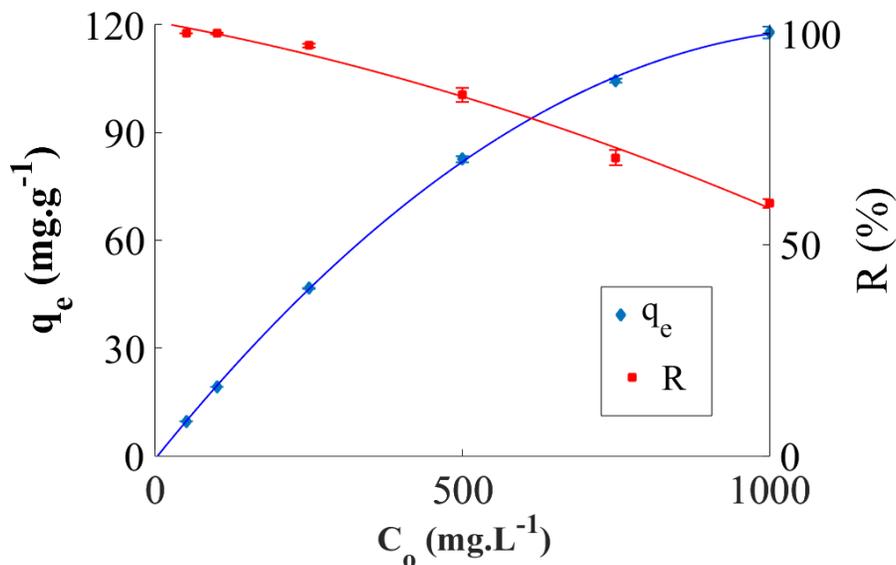


Figura 30. Efeitos da concentração inicial da cafeína (BC-H₃PO₄ (MW)).

Na Figura 30 pode-se observar que o processo de adsorção de cafeína é altamente dependente da sua concentração inicial. Dong *et al.* (2011) indicou que a concentração do adsorvato na solução desempenha um rol importante como força motriz para superar a resistência à transferência de massa do adsorvato entre a membrana líquida e a superfície do adsorvente. Os dados representados neste estudo mostram que quantidade total de cafeína adsorvida aumentou de 9,60 para 117,86 mg.g⁻¹, conforme aumentou-se a concentração inicial do adsorvato de 50 para 1000 mg.L⁻¹, isto indica que, quando a concentração de cafeína é maior, os sítios ativos do carvão ativado não ocupados são ocupados por muitas mais moléculas de cafeína, melhorando a capacidade de adsorção.

Em relação às eficiências de remoção observa-se que para uma mesma massa de carvão e volume de solução com uma concentração inicial de 50 mg.L⁻¹ é possível adsorver entre 98 e 100 % de cafeína, se a concentração inicial é aumentada para 1000 mg.L⁻¹ as porcentagem de adsorção é reduzida em 30 % . Considerando que a quantidade de cafeína aumentou 20 vezes pode-se concluir que a eficiência de remoção do carvão é boa.

5.5.2. Efeitos da variação de dosagem do carvão

Elevadas quantidades de dosagem de carvão, podem aumentar a área superficial disponível para a adsorção. No entanto, isso pode aumentar os custos e energia desnecessariamente. Portanto, a determinação da dose ideal é necessária para garantir o balanço destes fatores.

Neste estudo foram analisadas as capacidades de adsorção e as porcentagens de remoção em função da dosagem do adsorvente (Figura 31). A concentração inicial de 600 mg.L⁻¹ foi estabelecida na análise efeitos da concentração inicial.

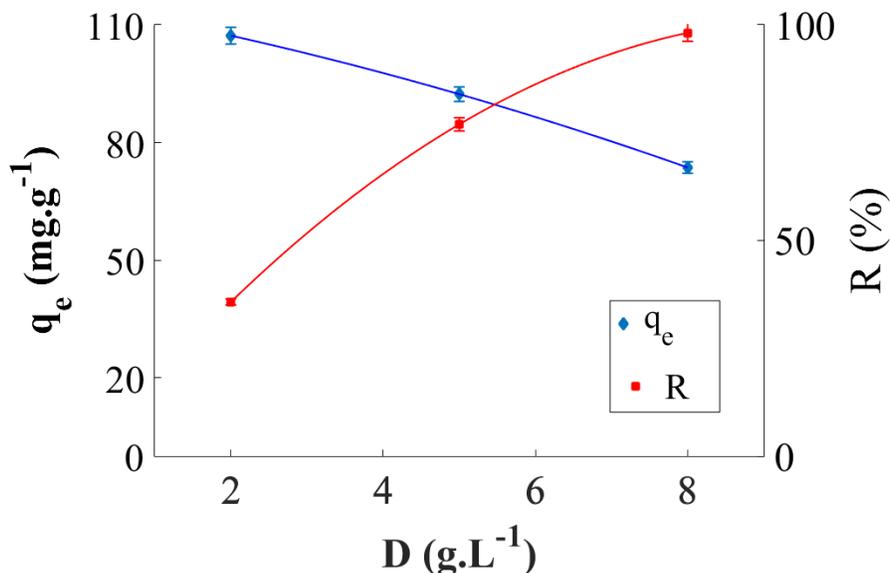


Figura 31. Efeitos da dosagem de adsorvente (BC-H₃PO₄ (MW)).

Os ensaios realizados demonstraram que houve diferença significativa nos resultados. A porcentagem de adsorção aumentou com o aumento da massa do material adsorvente. Com uma dosagem de 8 g.L⁻¹ o carvão conseguiu adsorver 98 % da concentração inicial de 600 mg.L⁻¹. Isto indica que depois desta quantidade de massa de carvão, é obtido um equilíbrio entre as fases líquida e sólida do composto, ou seja, não haverá mais remoção do composto mesmo aumentando a dosagem de carvão. Nessas situações de maiores dosagens, a capacidade de equilíbrio de adsorção apresentou decréscimo indesejado. Esta mesma tendência foi encontrada por Sanford *et al.* (2012) ao usar quitosano como adsorvente de cafeína.

Um ponto ótimo entre a capacidade e a remoção é importante, porque maximiza a quantidade de cafeína adsorvida e minimiza a quantidade total de carvão utilizado. De acordo com a Figura 31 o valor ótimo obtido para a massa de adsorvente foi de 5 g.L⁻¹ (dosagem, dentre as testadas, que está mais próxima ao ponto de interseção) sendo esta a quantidade de massa adotada para a execução dos seguintes experimentos.

5.5.3. Efeitos da granulometria do material adsorvente

Os principais mecanismos que afetam a transferência de soluto da fase aquosa para o adsorvente sólido incluem o transporte através da camada limite hidrodinâmica em torno da partícula, o transporte intrapartícula através do sólido poroso e o equilíbrio de adsorção (Mathews e Zayas, 1989). Portanto a adsorção é um fenômeno de superfície, onde a capacidade de adsorção é proporcional à área superficial que está disponível para a adsorção (El Qada *et al.*, 2006). O estudo dos tamanhos de partícula do adsorvente será útil para caracterizar o mecanismo que influencia na capacidade de adsorção (Gupta *et al.*, 2006).

Espera-se que um aumento da capacidade de adsorção de cafeína ocorra com a diminuição do tamanho da partícula, devido ao aumento na área superficial específica e acessibilidade

aos poros. Os resultados sobre os efeitos do tamanho de partícula são mostrados na Figura 32.

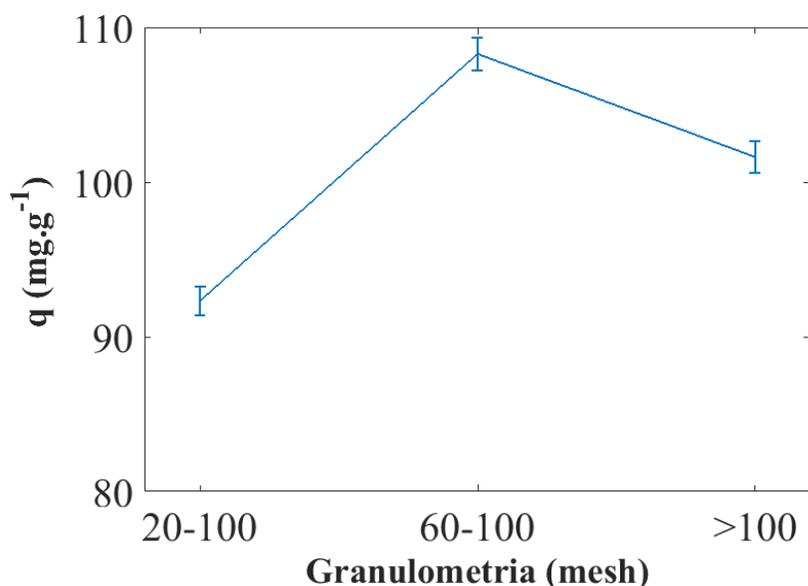


Figura 32. Efeitos do tamanho da partícula do adsorvente (BC-H₃PO₄ (MW)).

Pelo formato das curvas da Figura 32 pode-se dizer que uma diminuição da granulometria da faixa 20-100 mesh para 60-100 mesh conduziu ao aumento na capacidade de adsorção de 92,33 para 108,20m.g⁻¹, como era esperado. O comportamento de adsorção do carvão com granulometria >100 mesh levou a uma queda da capacidade de adsorção, em geral, isso pode ser explicado pelo fato de que o carvão torna-se tão fino que flutua na solução, não tendo contato efetivo com o adsorvato (Clark *et al.*, 2012). Logo, a seleção da granulometria ótima a ser utilizada foi entre 60-100 mesh.

Kim *et al.* (2015) estudou o efeito do tamanho de partículas de carvão ativado na adsorção de cafeína com carvão comercial Calgon F-400 e encontrou o mesmo comportamento do carvão de borra de café, um aumento da capacidade de adsorção até um ponto máximo seguido de um decréscimo quando o tamanho da partícula foi menor.

5.5.4. Efeitos da modificação do pH da solução

O pH do meio é um importante fator de estudo em processos de adsorção, pois sua variação altera o equilíbrio químico dos grupos iônicos presentes no adsorvente, influenciando assim em suas interações eletrostáticas (Sotelo, Rodríguez, Mateos, *et al.*, 2012). Por outro lado, a cafeína é uma base fraca (pka=14), por tanto, a ionização depende fortemente do pH da solução (Torrellas, Lovera, *et al.*, 2015).

Vários trabalhos foram realizados a fim de elucidar o mecanismo de adsorção de moléculas de cafeína em diferentes adsorventes. Estas publicações revelam que o processo de adsorção, de fato, é uma interação complexa entre as forças eletrostáticas e não

eletrostáticas, e que estas interações dependem das características do adsorvente e da cafeína (Moreno, 2004).

Dessa forma, é necessário conhecer a influência que o pH da solução exerce sobre o processo de adsorção de cafeína no carvão BC-H₃PO₄(MW). A Figura 33 mostra o comportamento da capacidade de adsorção de equilíbrio em solução básica (pH 10), neutra (pH 7) e ácida (pH 4).

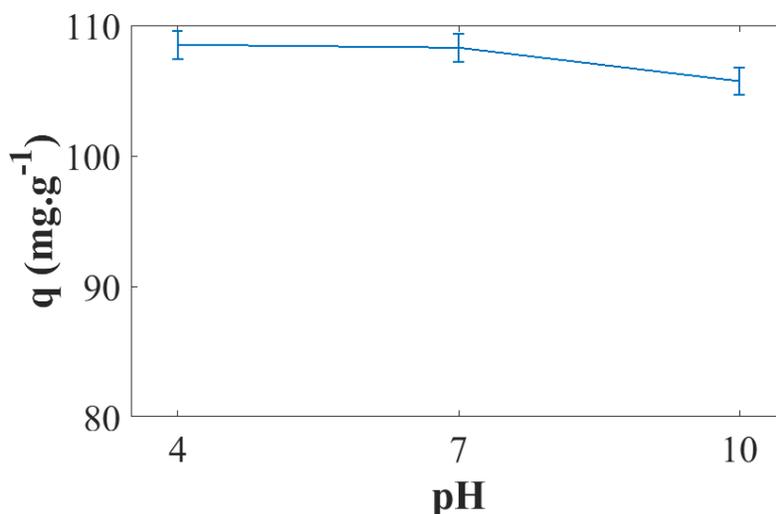


Figura 33. Efeitos do pH da solução (BC-H₃PO₄(MW)).

No caso das soluções de pHs ($\text{pH} < \text{pka}$) a carga da cafeína será quase zero e por tanto e principalmente adsorvida de forma neutra pela superfície do carvão o que indica que a adsorção de cafeína é governada por interações não eletrostáticas, isto é confirmado por Sotelo *et al.* (2012) quem sugere que a adsorção de cafeína por carvão ativado não é por meio de uma interação eletrostática, mas se pela ligação de hidrogénio entre heterocíclico-N e a superfície de carbono ativado.

Em geral, pode-se concluir que a capacidade de adsorção não apresenta variações significativas quando o pH da solução se encontra menor que o pka da cafeína. Desta forma é estabelecido que o pH da solução ótimo para os seguintes testes é 7.

5.6. Ensaio em leito fixo

O processo de adsorção pode ser realizado em sistemas em batelada ou em sistemas contínuos, geralmente representados por colunas de leito fixo. Em geral, a adsorção realizada em batelada envolve um processo completamente empírico, no qual são realizados diversos experimentos de cinética e de equilíbrio para a obtenção dos parâmetros experimentais que influenciam o processo de adsorção e, posteriormente, prever as condições operacionais a serem utilizadas em uma coluna de adsorção (Dervanoski, 2012).

A adsorção em colunas de leito fixo é a mais utilizada em escala industrial por permitir uma melhor utilização da capacidade de adsorção do adsorvente. Um dos elementos mais importantes no estudo de adsorção em coluna é estabelecer o tempo em que a coluna alcançará o ponto de saturação para um dado conjunto de condições como vazão do fluido, massa do adsorvente e concentração inicial da solução. Este comportamento é observado por meio do gráfico da razão entre a concentração da solução de saída e entrada versus o tempo, chamada curva de “breakthrough” ou de ruptura (Knox *et al.*, 2016).

Foram realizados estudos de adsorção em leito fixo para complementar os resultados anteriores dos testes em batelada e com o objetivo de mostrar a viabilidade da aplicação do carvão produzido BC-H₃PO₄ (MW) em escala industrial. Parâmetros como a vazão do efluente, concentração inicial e capacidade de adsorção foram avaliados a fim de determinar as melhores condições operacionais que garantam a máxima eficiência do processo de adsorção de cafeína.

5.6.1. Influência da vazão de alimentação no leito fixo

O efeito da vazão sobre a remoção de cafeína foi testado a 11,5; 23; 32 e 66 mL.min⁻¹, utilizado uma concentração inicial de 350 mg.L⁻¹. As curvas de ruptura obtidas experimentalmente são mostradas na Figura 34. A quantidade de massa de adsorvente utilizada na coluna foi de 5 g, equivalente a uma altura de 15,9 cm. De acordo com McCabe *et al.* (2005) a operação de uma coluna de leito fixo contém duas regiões: (i) a zona de saturação, na qual o adsorvente está em equilíbrio com a solução alimentada, (ii) a zona de troca, na qual ainda ocorre o processo de troca, a chamada zona de transferência de massa (ZTM).

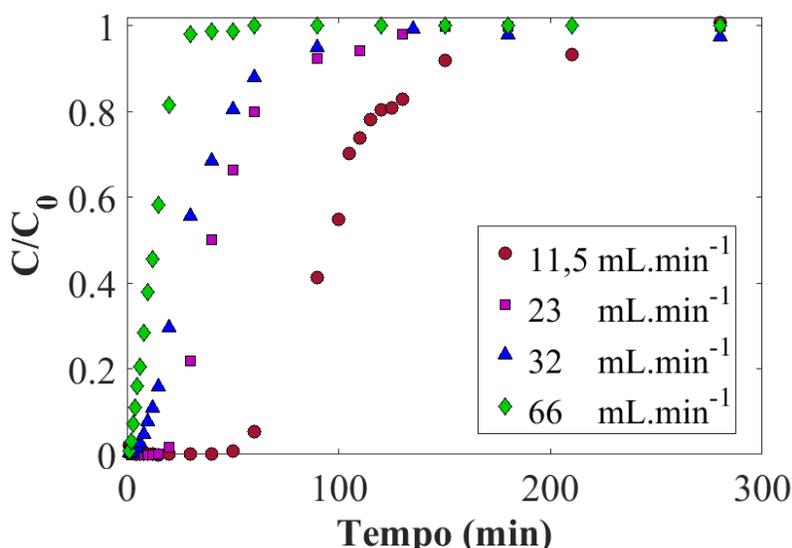


Figura 34. Curvas de ruptura em diferentes vazões.

Na Figura 34, observa-se que o aumento da vazão faz com que o ponto de ruptura e a saturação do leito sejam atingidos de maneira cada vez mais rápida. O alcance do ponto de ruptura ocorre porque quanto maior é a vazão, menor é o tempo de contato da cafeína

presente na solução com o leito, dificultando o fenômeno de difusão intrapartícula nos poros do adsorvente.

A curva de avanço tornou-se mais acentuada, quando a vazão foi aumentada. As variações da inclinação nas curvas de ruptura podem ser explicadas com base nos fundamentos da (ZTM). Para maiores vazões, a taxa de transferência de massa aumenta, isto é, a quantidade de cafeína adsorvida por unidade de altura de leito aumenta, levando a uma rápida saturação. O fato da taxa de transferência de massa aumentar ocorre porque o aumento da vazão produz uma diminuição na camada limite que envolve o adsorvente, conseqüentemente, diminuindo a resistência à transferência de massa (Chen *et al.*, 2012). O mesmo comportamento foi observado por Sotelo *et al.* (2012; 2013) em estudos de adsorção de cafeína em coluna de leito fixo com adsorventes Calgon Filtrasorb e Sepiolite.

No entanto, se a vazão é aumentada para além de um determinado valor, a taxa de adsorção irá diminuir, porque o tempo de residência do adsorvato na coluna é diminuído e não haverá tempo suficiente para que a transferência de massa por difusão de ocorra (Franca *et al.*, 2014). É possível afirmar que o aumento da vazão resulta em dois efeitos contrários, por um lado positivo, a redução da resistência à transferência de massa, e por outro negativo, a diminuição do comprimento útil da coluna. Portanto, existe uma vazão ótima de trabalho que equilibra estes dois fenômenos antagônicos (Moreira *et al.*, 2015).

Cálculos referentes ao tempo útil (T_U), tempo total (T_T), o comprimento não utilizado (H_{UNB}), o tempo médio (\bar{T}), variância adimensional (σ), razão operacional (R_0) e as capacidades de adsorção foram analisados, sendo possível estabelecer uma vazão ótima de trabalho. Na Tabela 14 são apresentados os parâmetros calculados para os valores cada vazão.

Tabela 14. Efeitos da vazão na adsorção em coluna.

Parâmetros	Q₁	Q₂	Q₃	Q₄
Q (L. min ⁻¹)	0,0115	0,023	0,032	0,066
t_D (min)	138,00	68,7	62,3	29,00
T_U (min)	58,46	22,49	10,65	3,34
T_T (min)	100,7502	46,56	36,18	16,11
H_{UNB} (cm)	6,6729	8,22	11,21	12,59
σ	0,096	0,183	0,509	0,787
R_0	0,71	1,06	2,35	8,54
q_U (mg.g ⁻¹)	47,82	36,21	23,87	15,46
q_T (mg.g ⁻¹)	81,10	74,97	81,04	74,46
R	35,98	35,82	26,80	26,86

Por definição, o tempo de ruptura é similar em magnitude ao tempo T_U , e durante este tempo, o adsorvente consegue adsorver mais do 95% da cafeína que está entrando na coluna, baixas vazões apresentaram os maiores tempos uteis. Um tempo útil de 58,7 min foi obtido para uma vazão de 11,5 mL.min⁻¹, em contraste quando a vazão

aumentou 6 vezes ($66 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) apresentou uma diminuição considerável (95%) até 3,4 min.

Tempos de saturação (t_D) próximos ao tempo útil (T_U) indicam uma adsorção mais eficiente, já que está relacionado com a diminuição do comprimento de leito não utilizado (H_{UNB}). Vazões de $11,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e $23 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ favorecem este fato, $(t_D - T_U)/t_D < 50\%$. Vazões altas diminuem o tempo total de adsorção, sendo necessária a substituição da coluna com maior frequência, aumentando o carvão utilizado durante um processo industrial, e elevando os custos de operação. O H_{UNB} é o parâmetro principal que indica a eficiência do uso de um carvão específico sob condições variáveis, pois é função dos tempos de ruptura, útil, de saturação e total. O H_{UNB} aumenta com o aumento da vazão, com destaque na mudança de $23 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e $32 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ onde o H_{UNB} apresenta a maior variação e já atinge mais do 70% do comprimento total, uma vez que a altura total do leito era de 15,9 cm.

σ define o grau de dispersão da variabilidade dos sítios não aproveitados, e a homogeneidade da adsorção no leito. As vazões $11,5$ e $23 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ possuem uma dispersão pequena, melhorando a porcentagem de carvão utilizado eficientemente na coluna. A diferença entre a condição ideal e real da coluna é dada pelo parâmetro R_0 . Pequenos valores de R_0 indicam que o comportamento para determinada vazão permite uma melhor seletividade do carvão com a cafeína. O aumento da vazão faz com que o R_0 aumente exponencialmente. A capacidade de adsorção estequiométrica ou total, q_T , estabelece a quantidade em massa de cafeína que foi adsorvida por grama de carvão até o ponto de exaustão. Os resultados mostram que a vazão não afeta a q_T . A medida que a vazão aumenta, q_T oscila entre 81 e $74 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, significando uma variação de menos de 9%.

A seguir, a capacidade útil do leito foi calculada, definida como a quantidade de miligramas de cafeína adsorvidas por gramas de carvão durante o tempo útil, sendo o parâmetro mais importante visando o uso industrial do carvão ativado. Vazões baixas aumentam a capacidade útil. Embora a quantidade de cafeína adsorvida total não varie consideravelmente ao longo dos testes, baixas vazões permitem que uma maior porção de cafeína seja adsorvida durante a fase anterior ao ponto de ruptura, maximizando a eficiência da coluna. Uma relação entre a quantidade de cafeína adsorvida e a quantidade de cafeína do efluente é dada pela porcentagem de adsorção. Ocorre uma diminuição do R na transição de 23 para $33 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Em resumo, baixas vazões favorecem a maioria dos parâmetros estudados na adsorção em leito fixo para avaliar a sua eficiência. Assim, a vazão de $23 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ foi escolhida como a vazão ótima, porque apresenta valores de R_m , q_U e H_{UNB} muitos próximos aos obtidos pela vazão $11,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, mas em compensação para vazão de $23 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ o volume de efluente tratado é maior.

5.6.2. Efeito da concentração inicial da solução de cafeína

O experimento foi realizado com uma vazão de $23 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e 5 gramas de material adsorvente. Os resultados relativos ao efeito da concentração inicial de cafeína sobre a curva de ruptura são apresentados na Figura 35. As curvas seguem o formato em “S”,

características de adsorvatos de tamanho molecular reduzido e de adsorventes com tamanho de partícula reduzido (Florido *et al.*, 2010).

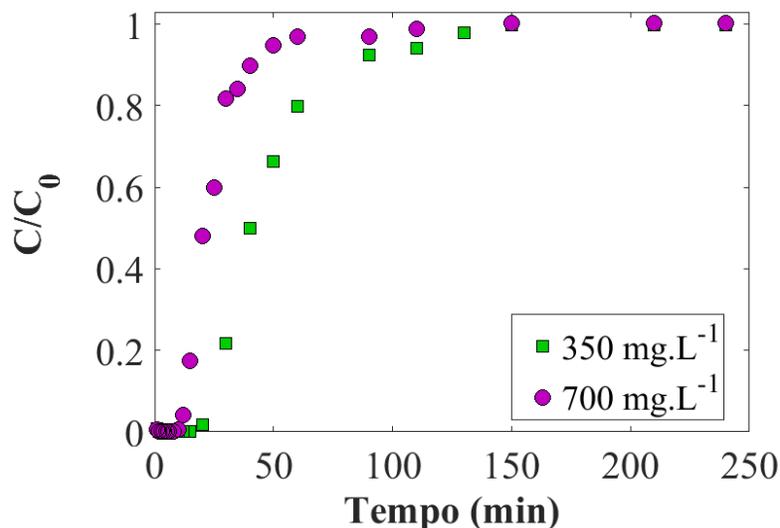


Figura 35. Efeito da concentração de entrada na adsorção de cafeína em leito fixo.

Os resultados obtidos na Figura 35 mostraram que o aumento de gradientes de concentração afeta o tempo de ruptura e a taxa de saturação do sistema. Tempos de ruptura foram encontrados de 22 e 12 minutos para os leitos que operaram com concentrações iniciais de 350 e 700 mg.L⁻¹ respectivamente.

Com o aumento da concentração inicial de cafeína o volume de efluente tratado até o tempo de ruptura e de saturação diminuiu. Isso ocorre devido ao fato de que uma alta concentração do adsorvato facilmente satura o leito da coluna, diminuindo assim o tempo de ruptura. Por outro lado, com a menor concentração, a curva de ruptura demonstrou processo de adsorção mais lento. Uma curva mais íngreme foi obtida quando a solução de entrada de cafeína encontrou-se em 700 mg.L⁻¹. Isto pode ser explicado pelo fato de que um gradiente de concentração mais baixo causou um transporte mais lento, devido a uma diminuição do coeficiente de difusão ou do coeficiente de transferência de massa (Magdalena, 2015). A fim de estimar o comportamento dinâmico da coluna, vários parâmetros como q_U , q_T , H_{UNB} e R são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Efeito da variação da concentração de entrada no leito fixo.

Parâmetros	Concentração inicial (mg.L ⁻¹)	
	350	700
q_U (mg.g ⁻¹)	36,21	38,91
q_T (mg.g ⁻¹)	74,79	77,74
H_{UNB} (cm)	8,22	8,19
R	35,82	49,89

De acordo com os resultados na Tabela 15 é observado que o adsorvente no leito apresenta uma boa eficiência, pois o aumento da concentração na entrada do leito melhorou todos os

parâmetros. A capacidade de adsorção aumentou com o aumento da concentração de entrada. Quanto maior a concentração, maior a carga da solução, aumentando assim a transferência de massa e a força motriz (Sotelo, Rodríguez, Álvarez, *et al.*, 2012).

Entretanto percebe-se que os valores obtidos de q_u e q_t para as concentrações de 350 e 700 mg.L⁻¹ foram próximas. Canteli, (2013) afirma que se a diferença entre as concentrações mais altas estudadas não altera significativamente a taxa de adsorção. Conclui-se que uma diferença menor de concentração inicial próxima a estas duas concentrações estudadas não causará alterações maiores na taxa de adsorção. Uma variação de 0,17% do comprimento do leito não utilizado e um aumento da porcentagem de remoção de 14,09% foi observada, o aumento de concentração na entrada do sistema acarreta um aumento da quantidade de cafeína adsorvida do efluente dado por R.

5.6.3. Modelagem matemática da curva de ruptura

Para realizar a modelagem das curvas de rupturas obtidas neste trabalho, foram realizadas regressões não lineares para os modelos Bohart-Adams, Yoon-Nelson, Thomas e Dose-Response, utilizando o software MATLAB ®. Para a comparação dos modelos, a partir dos dados experimentais e teóricos, calculou-se o RMSE.

5.6.3.1. Modelo Bohart-Adams

Neste estudo optou-se por aplicar o modelo de Bohart-Adams através de uma regressão não linear. Chu *et al.* (2011) afirmou que o método de regressão não linear encontra-se livre de deficiências, a aplicação do modelo de regressão linear Bohart-Adams calculou parâmetros a baixo dos ótimos superestimando o tempo de avanço substancialmente. Por sua vez, Oliveira, (2012) usou como método alternativo a regressão não-linear. Na Tabela 16 são apresentados os valores das constantes de velocidade de Bohart-Adams, as capacidades de adsorção, os coeficientes de correlação e os desvios quadráticos médios obtidos para cada ensaio realizado.

Tabela 16. Parâmetros calculados a partir da equação não linear de Bohart-Adams

Parâmetros	BC-H ₃ PO ₄ (MW)	
C_0 (mg.L ⁻¹)	300	700
$K_{BA} \times 10^{-4}$ (L.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	3,09	2,91
$N_0 \times 10^4$ (mg.L ⁻¹)	2,87	3,04
q_0 (mg.g ⁻¹)	69,07	73,02
R^2	0,997	0,996
RMSE (%)	3,72	4,42

A partir da Tabela 16, pode-se observar que o valor da constante cinética K_{BA} diminuiu com o aumento da concentração inicial. Isto indica que a cinética total do sistema foi dominada por transferência de massa externa durante a adsorção na coluna nos estágios iniciais (Bohart e Adams, 1920; Auta e Hameed, 2014). Observa-se ainda que o aumento da concentração de cafeína resulta em um aumento das capacidades de adsorção N_0 , o mesmo comportamento é evidenciado na capacidade de adsorção q_0 , pois elas são diretamente

proporcionais para um mesmo adsorvente. Este incremento é associado ao fato que maiores quantidades de moléculas de cafeína entram em contato com uma determinada altura do leito com o adsorvente. Assim este fenômeno terá maior importância quanto maior for a altura do leito (Silva, 2012). De acordo com Neto e De Oliveira, (2010) quanto maiores os valores de N_0 e K_{BA} , mais específica é a interação entre o adsorvato e adsorvente, sendo que esta especificidade está relacionada a fatores como a forma na qual o adsorvato está na solução e consequentemente com a natureza do sítio de adsorção.

Na Figura 36 são representadas as curvas de ruptura ajustadas pelo modelo de Bohart-Adams para aos dados experimentais dos ensaios efetuados em leito fixo com carvão de borra de café sob variação da concentração.

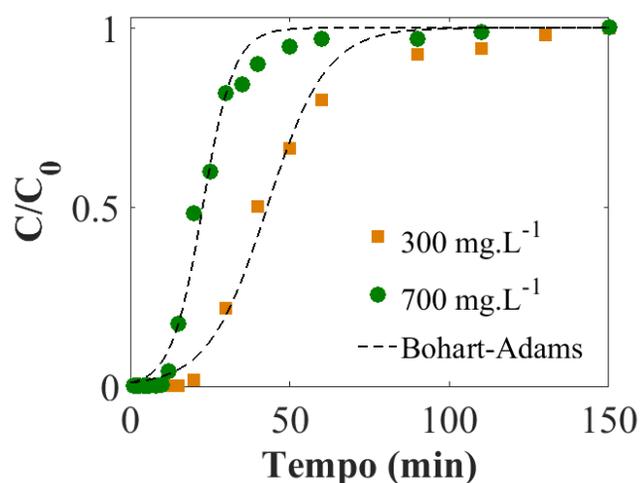


Figura 36. Curvas de ruptura obtidas experimentalmente para a adsorção de cafeína em leito fixo e ajustadas pelo modelo Bohart-Adams.

Embora fosse relatado que o modelo Bohart-Adams baseia-se na medição física da capacidade da coluna até à concentração de ruptura (Silva, 2013) é possível verificar através da Tabela 16, que o modelo não permitiu obter previsões satisfatórias do comportamento das curvas de ruptura, especialmente para concentrações relativamente baixas ($C/C_0 = 0,20$) não se verifica uma concordância entre os valores experimentais e os valores teóricos.

Mesmo que os coeficientes de correlação se encontrem maiores que 0,996 e tendo em conta os desvios quadráticos médios, os parâmetros obtidos devem ser considerados com precaução, uma vez que não descrevem corretamente a situação real. Assim o modelo não constitui uma ferramenta útil para um possível propósito de simulação, otimização e scale up do processo.

5.6.3.2. Modelo Yoon-Nelson

O modelo de Yoon e Nelson foi ajustado para determinar a constante de velocidade K_{YN} e o tempo para o leito atingir 50% de saturação t_{50} . Estes coeficientes foram obtidos por regressão não linear. A Tabela 17 apresenta os resultados dos diferentes parâmetros. As

curvas teóricas previstas utilizando o modelo Yoon-Nelson foram comparadas com os dados experimentais correspondentes e são apresentados na Figura 37.

Tabela 17. Parâmetros calculados a partir da equação não linear de Yoon-Nelson

Parâmetros	BC-H ₃ PO ₄ (MW)	
C_0 (mg.L ⁻¹)	300	700
K_{YN} (min ⁻¹)	0,11	0,20
q_0 (mg.g ⁻¹)	69,39	73,09
t_{50} (min)	43,00	22,70
R^2	0,996	0,995
RMSE (%)	3,90	4,52

De acordo com os dados apresentados na Tabela 17 é possível observar que a constante de velocidade de Yoon-Nelson (K_{YN}) incrementa em função do aumento da concentração. Isto ocorre devido ao aumento da concorrência entre moléculas de adsorvato para o sítio de adsorção, que resulta em um aumento da taxa de adsorção.

Por outro lado, o modelo Yoon-Nelson assume que a probabilidade de adsorção é inversamente proporcional à cobertura da superfície. Para concentrações mais baixas a quantidade de soluto por unidade de volume é menor, logo a cobertura da superfície também será menor, propiciando ao aumento de t_{50} . Observa-se que, a concentração baixa de cafeína na entrada da coluna, manifesta maior tempo t_{50} .

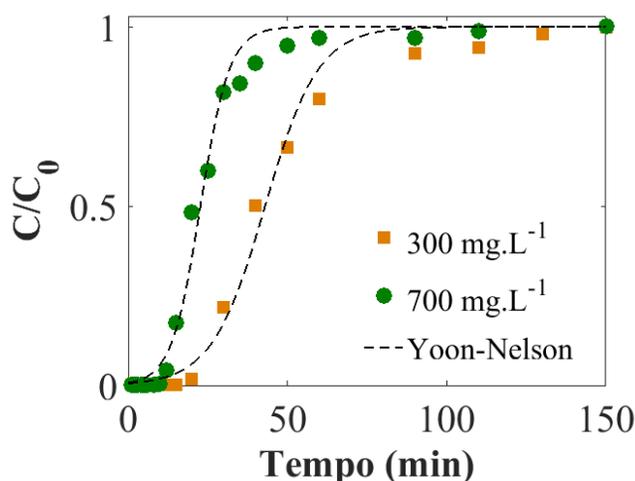


Figura 37. Curvas de ruptura obtidas experimentalmente para a adsorção de cafeína em leito fixo e ajustadas pelo modelo Yoon-Nelson.

O modelo também assume que a probabilidade de adsorção de uma molécula de soluto é inversamente proporcional à probabilidade de ruptura, ou seja, a probabilidade da molécula atravessar a coluna sem ser adsorvida. Assim, quando o tempo t_{50} foi baixo a capacidade q_0 foi alta, mostrando uma concordância com o modelo. Ao mesmo é esperada uma relação

inversa entre K_{YN} e t_{50} , pois um aumento de velocidade promove a uma diminuição de tempo.

Percebe-se pela Figura 37 que o modelo se adapta melhor aos dados experimentais quando a curva de ruptura não apresenta uma caída pronunciada, por isto o erro é mais elevado para uma concentração de 300 mg.L^{-1} . Da sua análise pode-se concluir que as curvas de ruptura experimentais não estão próximas das curvas previstas pelo modelo de Yoon–Nelson, mas os resultados de $R^2 > 0,995$ demonstram que nas condições estudadas o modelo consegue descrever a adsorção de cafeína em leito fixo.

5.6.3.3. Modelo de Thomas

Cálculos de concentração máxima em fase sólida de cafeína q_0 e constante de velocidade de adsorção K_{TH} pelo carvão de borra de café foram realizados utilizando o modelo de cinética desenvolvida por Thomas. Os coeficientes K_{TH} e q_0 foram obtidos realizando uma regressão não linear do modelo de Thomas. Os parâmetros calculados do modelo Thomas na coluna são listados na Tabela 18.

Tabela 18. Parâmetros calculados a partir da Equação não linear de Thomas

Parâmetros	BC-H₃PO₄ (MW)	
$C_0 \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	300	700
$K_{TH} \times 10^{-5} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	3,00	2,85
$q_0 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	70,84	74,47
R^2	0,996	0,995
$RMSE \text{ (\%)}$	3,84	4,49

Observa-se na Tabela 18 que com o aumento da concentração de cafeína na entrada do leite, a capacidade q_0 aumentou pois quanto maior a concentração, maior a carga da solução, aumentando assim a transferência de massa (transferência de soluto da fase líquida para a fase sólida) e força motriz (diferença entre a concentração de soluto na fase sólida e a concentração de soluto na fase líquida), dando origem a um aumento da capacidade de adsorção (Silva, N. C. D., 2015).

Por outro lado, o valor da constante de velocidade Thomas K_{TH} diminuiu. Este comportamento não era esperado, pois como foi mencionado no parágrafo anterior o aumento na força motriz foi provocada pelo aumento na concentração o que deveria diminuir a resistência à transferência de massa (Figueiredo, 2014).

As curvas de ruptura foram analisadas com base no modelo de Thomas. Na figura 38 estão representados os dados experimentais e suas respectivas curvas teóricas.

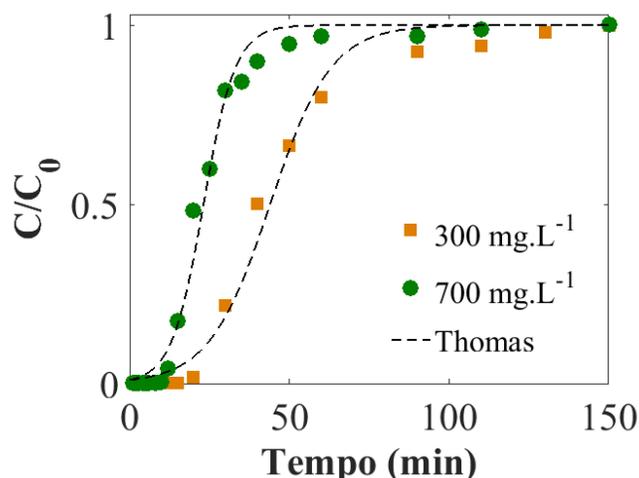


Figura 38. Curvas de ruptura obtidas experimentalmente para a adsorção de cafeína em leito fixo e ajustadas pelo modelo de Thomas.

Os resultados obtidos na Figura 38 e os valores de $R^2 > 0,9956$ e os $RMSE < 4,49$ mostraram que o modelo de Thomas é capaz de descrever a adsorção de cafeína em carvões ativados produzidos no presente estudo.

5.6.3.4. Modelo de Dose-Response

Os parâmetros a , b e q_0 do modelo de Dose-response foram obtidos (Tabela 19) a partir da modelagem. Segundo Crini e Badot, (2010) o modelo dose-response fornece uma melhor descrição da cinética em coluna em comparação com modelos de Bohart-Adams e Thomas.

A partir da Tabela 19, observa-se um comportamento inverso dos parâmetros a e b , a aumenta com o aumento da concentração inicial de cafeína enquanto b diminui. É difícil relacionar os parâmetros de ajustamento com as condições de operação, por isso é de pouca utilidade para modelar o comportamento da coluna e, portanto, para a realização de escalonamento da mesma (Calero *et al.*, 2012).

Tabela 19. Parâmetros calculados a partir da equação não linear de Dose-response.

Parâmetros	BC-H ₃ PO ₄ (MW)	
C_0 (mg.L ⁻¹)	300	700
a (-)	3,81	4,00
b (L)	0,95	0,50
q_0 (mg.g ⁻¹)	66,75	70,02
R^2	0,999	0,998
$RMSE$ (%)	1,62	2,43

Dados experimentais e curvas ajustadas pelo modelo de Dose-response para aos dados experimentais dos ensaios efetuados são apresentadas na Figura 39.

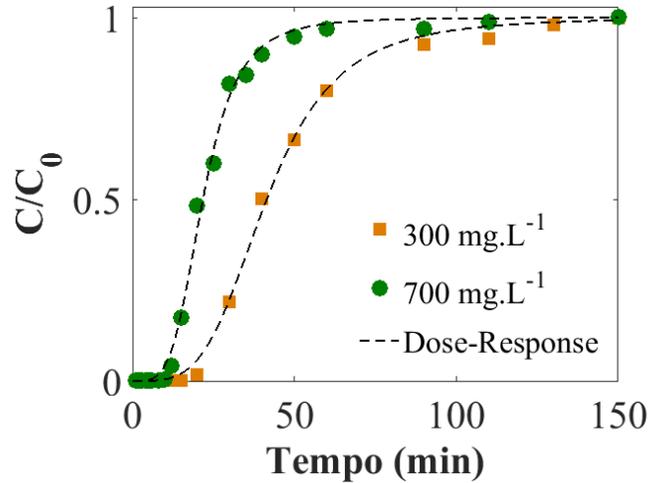


Figura 39. Curvas de ruptura obtidas experimentalmente para a adsorção de cafeína em leite fixo e ajustadas pelo modelo de Dose-response.

Na Figura 39, observa-se que nas condições estudadas, as curvas de ruptura previstas pelo modelo de dose-response ilustram uma excelente concordância com os dados experimentais. Assim, os dados experimentais obtidos a partir do processo de adsorção com concentrações e materiais adsorventes foram correlacionados com sucesso $R^2 > 0,9987$ e apresentaram $RMSE < 2,43$.

5.6.3.5. Comparação entre os modelos para prever a curva de ruptura

Foram aplicados aos dados experimentais os modelos de Bohart-Adams, Yoon- Nelson, Thomas e Dose-Response. A Tabela 20 apresenta os comparativos entre as capacidades calculadas pelos modelos e a experimental.

Os modelos de Yoon – Nelson e Thomas obtiveram valores de R^2 e $RMSE$ idênticos (tabela 11) o que ocorreu devido às equações destes modelos serem matematicamente análogos. Os modelos apresentaram desvios em relação aos dados experimentais distintos, o que ocorreu devido ao modelo de Yoon e Nelson considerar que a zona de transferência de massa formada entre $0 < C/C_0 < 0,5$ é idêntica à zona de transferência de massa formada entre $0,5 < C/C_0 < 1$, o que experimentalmente não ocorre devido ao fenômeno da difusão intrapartícula.

Por outro lado, o modelo de Yoon-Nelson apresentou coeficientes de correlação semelhantes aos do modelo Bohart-Adams. Isto foi esperado, uma vez que as formas matemáticas das equações são as mesmas.

Tabela 20. Comparativo Bohart-Adams, Yoon- Nelson, Thomas e Dose-Response.

Modelo	Parâmetros C_0 (mg.L ⁻¹)	BC-H ₃ PO ₄ (MW)	
		300	700
Bohart-Adams	q_0 (mg.g ⁻¹)	69,07	73,0209
	R^2	0,997	0,996
	$RMSE$ (%)	3,72	4,42

Yoon- Nelson	q_0 (mg.g ⁻¹)	69,39	73,09
	R^2	0,996	0,995
	$RMSE$ (%)	3,90	4,52
Thomas	q_0 (mg.g ⁻¹)	70,84	74,4
	R^2	0,996	0,995
	$RMSE$ (%)	3,84	4,49
Dose-Response	q_0 (mg.g ⁻¹)	66,75	70,02
	R^2	0,999	0,998
	$RMSE$ (%)	1,62	2,43
Experimental	q_T (mg.g ⁻¹)	74,79	77,74

O modelo de Thomas representou a tendência dos dados experimentais ($R^2 > 0,9958$), indicando uma boa correlação entre os valores experimentais e os preditos pelo modelo. Este modelo é um dos modelos geralmente mais utilizados para descrever o comportamento do processo de adsorção em colunas de leito e baseia-se na relação da razão da concentração (C/C_0) com o volume de solução tratada e o tempo de operação (Silva, 2013).

Na Tabela 20 observa-se que as capacidades calculadas pelos modelos seguiram a mesma tendência que os valores obtidos experimentalmente, ou seja, um acréscimo na concentração de alimentação ocasiona um acréscimo na quantidade total de cafeína adsorvida (mg.g⁻¹). As diferenças encontradas nas capacidades teóricas e experimentais podem ser explicadas pelo fato de os pressupostos feitos no desenvolvimento dos modelos em relação aos mecanismos de adsorção, indicando que os mesmos não representam necessariamente os mecanismos reais que ocorrem durante os experimentos.

Os quatro modelos estudados conseguiram descrever bem aos dados experimentais com coeficientes de correlação aproximados a um, o modelo de dose-resposta conseguiu a melhor descrição dos dados experimentais, portanto obteve um ajuste melhor do que os outros modelos e menores $RMSE$ para as condições e adsorventes estudados. No entanto, a natureza do modelo Dose- Response inibe qualquer análise do mecanismo envolvido na adsorção em toda a coluna. Assim os resultados das capacidades de adsorção teóricas diferem das capacidades experimentais obtidas durante o estudo.

Finalmente, a amostra BC-H₃PO₄(MW) demonstrou ser adequada para a adsorção de cafeína e apresentou boas capacidades de adsorção. As capacidades experimentais de adsorção de leito fixo são apresentadas na Tabela 21, juntamente com dados de outros adsorventes a partir da literatura.

Tabela 21. Capacidades experimentais de leito fixo para a adsorção de cafeína por adsorventes comerciais e produzidos desde resíduos agrícolas.

Precursor	m (g)	C_0 (mg.L ⁻¹)	Q (mL.min ⁻¹)	q_T (mg.g ⁻¹)	Referência
Calgon F400	1	15	3	224,9	(Torrellas, 2014)
Tela Carbono	0,8	15	2	141,6	
CUDU*	0,8	15	3	173,7	
CUDU-HNO ₃	0,8	15	3	55	
CUDU-He	0,8	15	3	217,2	

Sepiolite	1,6	0,50	1	6,5	
Sepiolite	1,6	0,50	0,6	4,85	Sotelo <i>et al.</i> ,
Sepiolite	2,5	0,63	1	6,37	2013
Borra de café	5	350	23	74,79	
Borra de café	5	700	23	77,74	Neste estudo

(*) Caroco de pêssego: CUDU

5.7. Estudo comparativo com carvão de osso

Carvão de osso foi ativado através de tratamentos químicos e utilizado para a adsorção de cafeína em condições similares ao carvão ativado de borra de café. Desta forma, pode ser feita uma comparação entre os dois adsorventes.

5.7.1. *Rendimentos dos adsorventes a partir de carvão de osso*

Os rendimentos dos carvões ativados a partir de carvão de osso foram calculados, os resultados são apresentados na Tabela 22.

Tabela 22. Rendimentos da ativação de carvão de osso.

Tratamento Químico	Rendimento (%)
CO-KOH	91,35
CO-KOH (MW)	90,85
CO-K ₂ CO ₃ (MF)	50,9
CO-K ₂ CO ₃ (MW)	91,75
CO-H ₃ PO ₄ (MF)	7,35
CO-H ₃ PO ₄ (MW)	11,5
CO-HNO ₃	77,95
CO-HNO ₃ (MW)	24,8

Os resultados da Tabela 22 mostram que as amostras CO-KOH e CO-K₂CO₃(MW) apresentaram bons rendimentos (em torno de 91%), seguidos pela amostra CO-KOH (MW), que apresentou rendimento de 90,85%. Já para as amostras ativadas com HNO₃, pode-se notar que o rendimento foi afetado pela radiação no micro-ondas (24,8%) em comparação com a amostra CO-HNO₃ (sem tratamento térmico).

As amostras ativadas com H₃PO₄ apresentaram baixos rendimentos para os dois tratamentos térmicos em relação aos demais, o que leva a dizer que o agente de impregnação afeta a estrutura do carvão de osso.

5.7.2. *Avaliação dos carvões ativados de osso.*

A matéria prima sem ativação química e os adsorventes produzidos foram analisados. A Figura 40 apresenta o comportamento da capacidade de adsorção em função do tempo. As porcentagens de adsorção de cafeína também foram calculadas e são apresentadas na Figura 41.

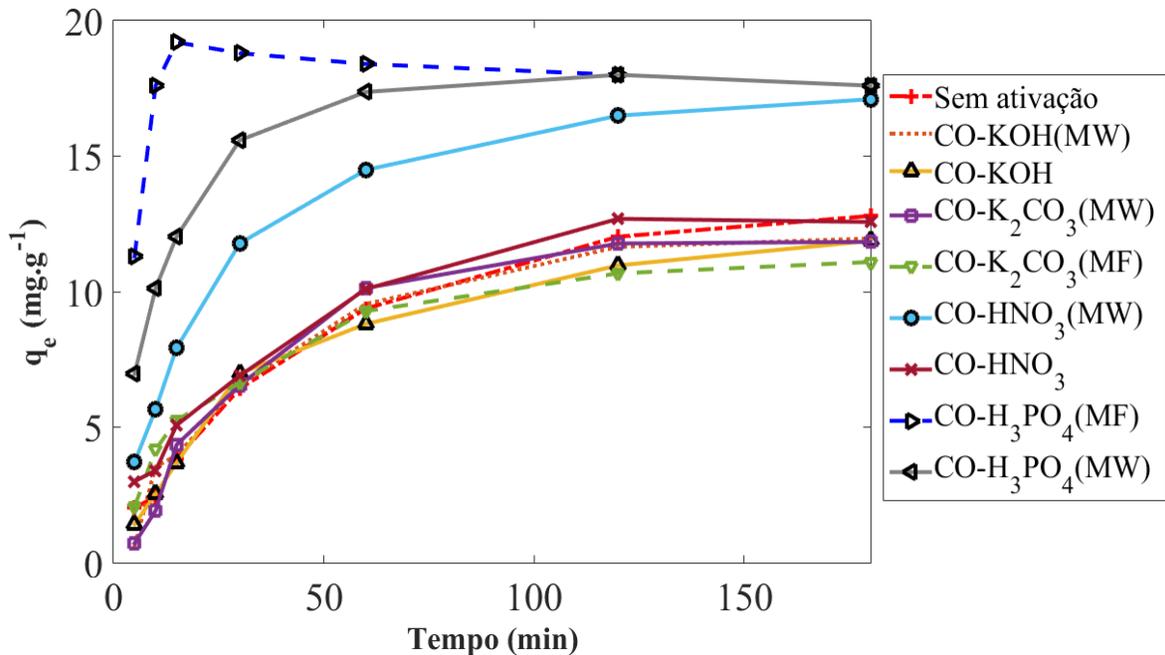


Figura 40. Curvas das capacidade de adsorção ao longo do tempo de carvões ativados a partir de carvão de osso.

Pode-se notar Na figura 40 que as amostras CO-HNO₃(MW), CO-H₃PO₄(MW) e CO-H₃PO₄(MF) apresentaram curvas típicas de cinética e boa capacidade de adsorção em relação à amostra sem ativação. As amostras ativadas com H₃PO₄ e produzidas tanto em mufla como em micro-ondas, são os que apresentaram melhores capacidades de adsorção durante o ensaio. As capacidades de adsorção para esses carvões tendem ao equilíbrio após 40 minutos e conseguem capacidades entorno a 17,6 mg.g⁻¹.

Assim é possível afirmar que as ativações químicas realizadas com H₃PO₄ e HNO₃ proporcionam uma modificação na superfície do carvão de osso satisfatória para a seletividade na adsorção de cafeína, no entanto como foi mostrado na análise de porcentagem de rendimento o H₃PO₄ não conduziu a bons rendimentos de carvão. Por outro lado, a capacidade de adsorção obtida pela amostra CO-HNO₃(MW) ao final do ensaio não difere das amostras CO-H₃PO₄(MW) e CO-H₃PO₄(MF) indicando que a velocidade de adsorção do carvão ativado CO-HNO₃(MW) não é muito rápida, mas que consegue adsorver a mesma quantidade de cafeína depois de determinado tempo que as amostras ativadas por H₃PO₄. Cabe ressaltar que as porcentagens de adsorção para estas amostras (Figura 41) se encontram na faixa de 97-100% de cafeína com concentração inicial de 100 mg.L⁻¹.

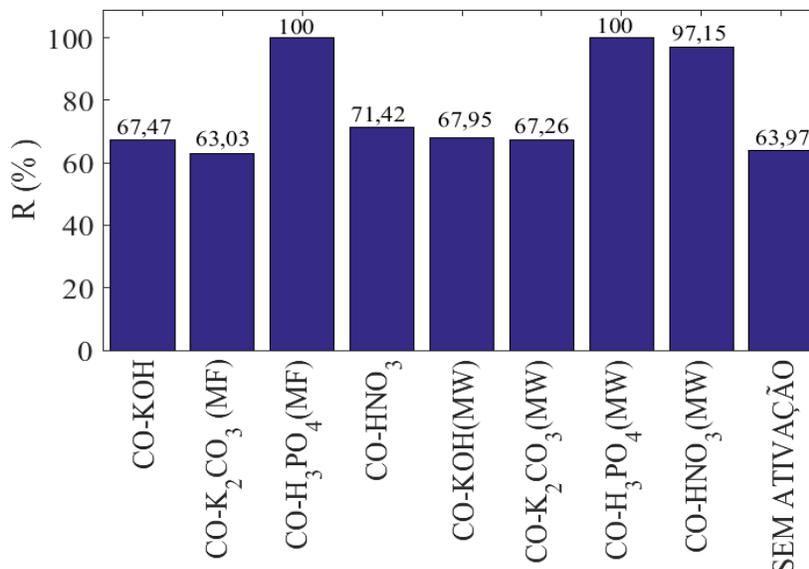


Figura 41. Porcentagem de remoção de cafeína com carvão de osso de bovino.

Na Figura 40 as amostras tratadas com agentes químicos KOH e K₂CO₃ apresentaram capacidades de adsorção menores do que o carvão de osso sem ativação o que significa que estes agentes químicos não proporcionam modificação na superfície e por tanto não apresentam seletividade na adsorção de cafeína.

Desta forma, um estudo comparativo entre as amostras CO-HNO₃(MW) e BC-H₃PO₄(MW) foi realizado. Para isto ensaios de equilíbrio e influencias de condições de adsorção em batelada e leito fixo foram realizados.

5.7.3. Equilíbrio de adsorção do carvão ativado de osso

O carvão de osso ativado com CO-HNO₃(MW) também foi ajustado a isothermas de Langmuir, Freundlich e Sips. A Figura 42 apresenta o ajuste destes modelos aos dados experimentais de adsorção de cafeína em fase aquosa e os parâmetros dos modelos são apresentados na Tabela 23.

Conforme mostrado na Tabela 23 o modelo de Langmuir apresentou valores de RMSE de 6,31 e coeficiente de correlação de 0,997 enquanto o modelo de Freundlich obteve valores de 9,71 e 0,948, respetivamente, diferente ao obtido para o adsorvente objeto de estudo BC-H₃PO₄(MW) os modelos que conseguem descrever o processo de adsorção de cafeína pelo carvão CO-HNO₃(MW) são os modelos de Langmuir e Sips, os resultados de R_L calculados pelo modelo de Langmuir indicaram que a isoterma da adsorção é favorável ($0 < R_L < 1$) isto também é confirmado pelo modelo de Freundlich que mostra resultados satisfatórios do parâmetro n .

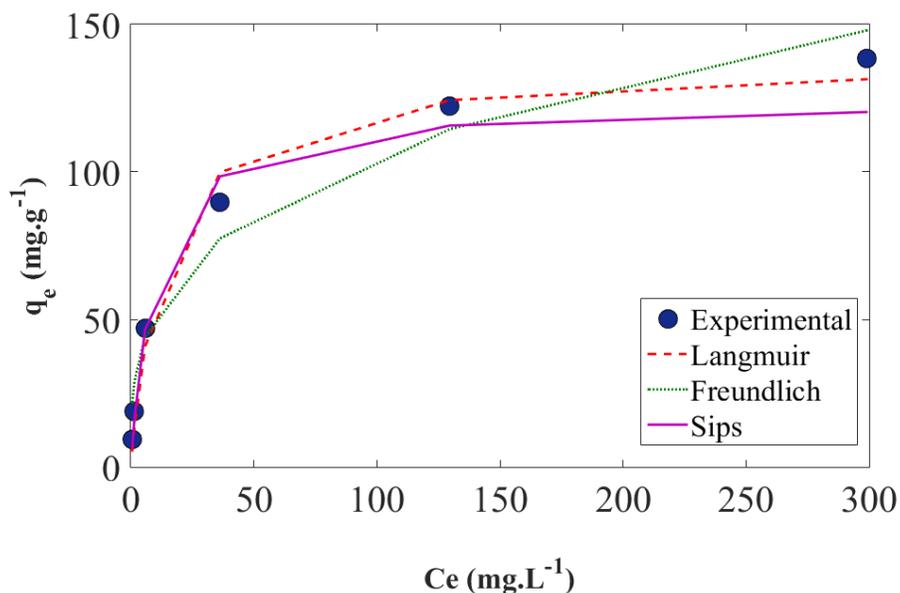


Figura 42. Ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips não lineares para CO-HNO₃(MW).

Tabela 23. Parâmetros dos modelos de isotermas para carvão ativado de osso.

Modelos	parâmetros	Linear	Não linear
Langmuir	q_{max} (mg.g ⁻¹)	142,85	137,38
	K_L (L.mg ⁻¹)	0,073	0,074
	R^2	0,997	0,994
	R_L	0,013	0,013
	RMSE	6,04	6,31
Freundlich	n	2,36	3,263
	K_F (mg ^{(n-1)/n} .L ^{1/n} .g ⁻¹)	15,95	25,80
	R^2	0,948	0,982
	RMSE	18,30	9,71
Sips	q_p	-	135
	n_p	-	0,89
	K_p (mg ^{(n-1)/n} .L ^{1/n} .g ⁻¹)	-	0,106
	R^2	-	0,995
	RMSE	-	5,624

A afinidade do adsorvente (K_L) com a cafeína obteve uma variação de 0,014 indicando que o adsorvente BC-H₃PO₄(MW) apresenta uma melhor afinidade, no entanto, os parâmetros q_{max} e q_p foram mais elevados para o carvão de osso do que o para a borra, assim, o adsorvente CO-HNO₃(MW) consegue adsorver aproximadamente de 27 mg.g⁻¹ a mais de cafeína do que BC-H₃PO₄(MW). Entretanto, deve-se levar em consideração que o rendimento na produção do carvão de osso foi menor do que para a borra.

Por outro lado, a quantidade de adsorvato retido no carvão por uma unidade de concentração de equilíbrio (K_F) calculada pelo modelo de Freundlich apresentou um valor inferior ao carvão de borra sendo por tanto $25,80 \text{ mg}^{(n-1)/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$ no modelo não linear.

5.7.4. Efeitos das condições de adsorção de cafeína com carvão ativado de osso

Para maior efeito de comparação o carvão CO-HNO₃(MW) também foi conduzido a estudo das influencias das condições de adsorção. Por tanto foram avaliados o efeito da concentração inicial de adsorvato, a granulometria, dosagem do adsorvente, e pH. Figura 43 apresenta os resultados do efeito da concentração inicial.

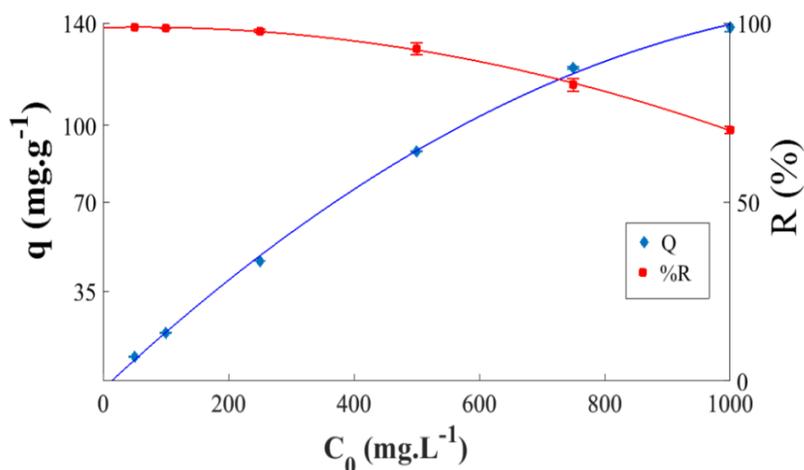


Figura 43. Efeitos da concentração inicial da cafeína (CO-HNO₃(MW)).

Os dados apresentados na Figura 43, mostram que quantidade total de cafeína adsorvida aumento de 9,48 para 138,34 mg.g^{-1} , conforme aumentou-se a concentração inicial do adsorvato de 50 para 1000 mg.L^{-1} , ao mesmo tempo o aumento da concentração inicial conduz à diminuição da porcentagem de remoção. O mesmo comportamento foi observado pelo carvão ativado produzido a partir de borra de café BC-H₃PO₄(MW).

Por outro lado, o ponto de equilíbrio entre a concentração inicial e a porcentagem de adsorção foi de 700 mg.L^{-1} um aumento de 100 mg.L^{-1} foi encontrada respeito ao adsorvente BC-H₃PO₄(MW), esta concentração foi adaptada para os estudos de influência de dosagem, granulometria, e pH.

A Figura 44 apresenta os efeitos da dosagem de adsorvente na capacidade de adsorção e porcentagem de remoção. Observa-se que o valor ótimo de dosagem de carvão é de 5 g.L^{-1} sendo esta a quantidade de massa adotada para a execução dos experimentos seguintes.

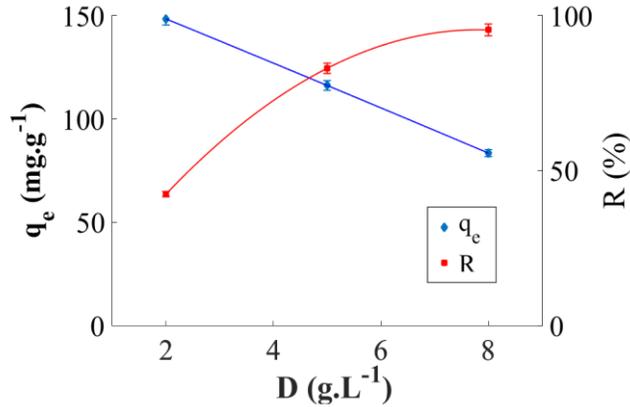


Figura 44. Efeitos da dosagem de adsorvente (CO-HNO₃(MW)).

A Figura 45a apresenta o formato da curva obtido do estudo da variação da granulometria. Pode-se dizer que a diminuição da granulometria do carvão de osso não conduziu ao aumento na capacidade de adsorção a diferença da amostra BC-H₃PO₄(MW), assim um decréscimo na capacidade de adsorção de 116,19 para 112,16 m.g^{-1} foi observado. Este comportamento pode ser explicado pelo fato das amostras apresentarem densidades diferentes conduzindo a maior flutuação no carvão de osso, desta forma a granulometria ótima de trabalho do carvão de osso é na faixa de 20-100 mesh.

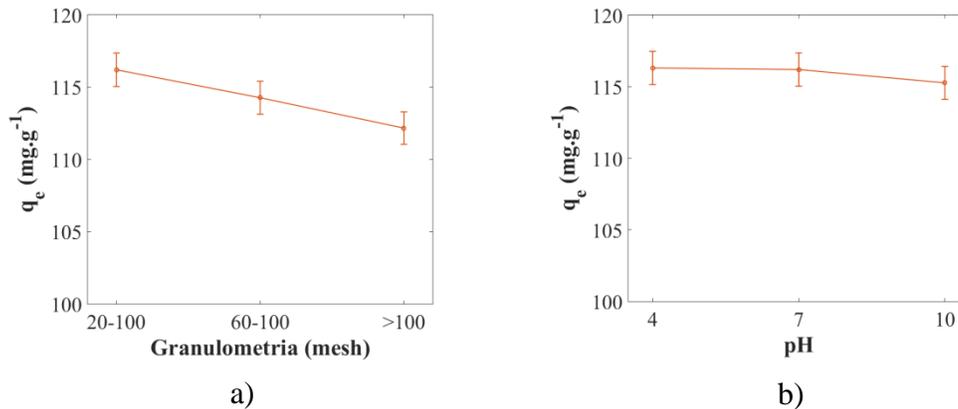


Figura 45. Influência na adsorção para CO-HNO₃(MW) a) dosagem, b) granulometria.

No estudo do efeito do pH no carvão de osso (Figura 45b) foi observado o mesmo comportamento de BC-H₃PO₄(MW) isto pode ser justificado porque os dois carvões foram produzidos por meio de tratamentos químicos com ácidos o que significa que as interações eletrostáticas com a cafeína serão similares.

5.7.5. Estudos em leito fixo do carvão ativado de osso

Para comparação foi estudado o comportamento da curva de ruptura usando carvão de osso ativado com HNO₃. As condições do experimento foram vazão de 23 mL.min^{-1} , concentração inicial de 700 mg.L^{-1} . A Figura 46 apresenta as curvas de ruptura para BC-H₃PO₄(MW) e CO-HNO₃(MW).

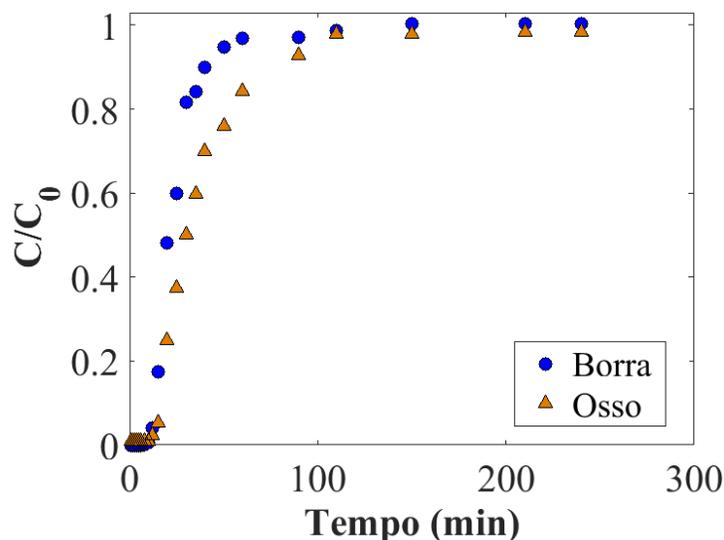


Figura 46. Comparativo do ensaio de adsorção em leito fixo.

A partir da Figura 46 é possível deduzir que os carvões de borra e osso apresentam tempos de ruptura próximos aos 10 minutos. O menor tempo de saturação foi alcançado pelo adsorvente a partir de borra, assim uma curva mais íngreme é observada indicando que a zona de transferência de massa é menor e que os sítios ativos do carvão foram ocupados mais eficientemente.

Os tempos de saturação foram de 100 e 50 minutos para os carvões ativados de osso e borra respectivamente. O cálculo de parâmetros como q_U , q_T , H_{UNB} e R permitiram definir o comportamento dos adsorventes, os valores de cada parâmetro são apresentados na Tabela 24.

Tabela 24. Comportamento dos adsorventes BC-H₃PO₄(MW) e CO-HNO₃(MW) na adsorção de cafeína em leito fixo.

Parâmetros	Material adsorvente	
	BC-H ₃ PO ₄ (MW)	CO-HNO ₃ (MW)
q_U (mg.g ⁻¹)	38,91	39,09
q_T (mg.g ⁻¹)	77,74	121,48
H_{UNB} (cm)	8,19	10,13
R	49,89	39,13

A capacidade total do carvão de osso ultrapassou a capacidade do carvão de borra em 45 mg.g⁻¹. Esta capacidade é a quantidade em massa de cafeína que foi adsorvida por grama de carvão até o ponto de exaustão. Porém, deve ser ressaltado que o encerramento da operação de uma coluna acontece quando a mesma atinge o tempo útil. A capacidade útil é portanto um parâmetro mais importante do que a capacidade total. No caso das amostras BC-H₃PO₄ (MW) e CO-HNO₃(MW) a capacidade de adsorção de cafeína útil se encontram bem próximas, o que significa que a eficiência da adsorção dos dois adsorventes é bastante similar, mesmo sendo de diferentes precursores.

Um menor comprimento de coluna não utilizada foi atingido pelo carvão de borra com uma porcentagem de 52,18%. Entretanto, a porcentagem do carvão de osso foi de 68,97 %. Este parâmetro permite inferir que os sítios ativos do carvão de borra foram usados de forma eficiente 16,79% a mais que o carvão de osso. O adsorvente de borra de café superou aproximadamente em 10% a porcentagem de adsorção, portanto a quantidade de cafeína retida do efluente pelo carvão de borra foi maior. Portanto, o carvão de borra de café obteve melhor eficiência que o carvão de osso durante a operação do leito fixo.

Resultados experimentais obtidos pelo carvão de osso também foram modelados matematicamente pelas equações não lineares de Bohart-Adams, Yoon - Nelson, Thomas e Dose-Response. Na Tabela 25 são listados os parâmetros calculados para cada modelo e comparados com os resultados obtidos pela amostra de carvão de borra de café.

Tabela 25. Comparativo dos modelos de coluna para BC-H₃PO₄(MW) e CO-HNO₃(MW).

Modelo	Parâmetros	BC-H ₃ PO ₄ (MW)	CO-HNO ₃ (MW)
Bohart- Adams	$K_{BA} 10^{-4}$ (L.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	2,90	1,61
	$N_0 10^4$ (mg.L ⁻¹)	3,04	4,34
	q_0 (mg.g ⁻¹)	73,02	104,34
	R^2	0,996	0,992
	$RMSE$ (%)	4,42	5,61
Yoon- Nelson	K_{YN} (min ⁻¹)	0,20	0,1129
	q_0 (mg.g ⁻¹)	73,09	104,6500
	t_{50} (min)	22,70	32,60
	R^2	0,998	0,992
	$RMSE$ (%)	4,52	5,68
Thomas	$K_{TH} 10^{-5}$ (min ⁻¹)	2,85	1,61
	q_0 (mg.g ⁻¹)	74,47	104,34
	R^2	0,995	0,992
	$RMSE$ (%)	4,49	5,61
Dose- Response	a	4,00	2,85
	b (L)	0,50	0,71
	q_0 (mg.g ⁻¹)	70,02	99,42
	R^2	0,998	0,998
	$RMSE$ (%)	2,43	2,36
Experimental	q_T (mg.g ⁻¹)	77,74	121,48

Experimentos realizados sob as mesmas condições operacionais, mostram que para o parâmetro K_{BA} calculado pelo modelo de Bohart o carvão de borra apresentou valores mais elevados, indicando que o material é principalmente mesoporos e por isso calcula um valor de capacidade de adsorção menor. Isto também foi observado por Sotelo *et al.* (2013) no estudo de remoção de cafeína em soluções aquosas em leito fixo utilizando zeólita e carvão como adsorvente.

Resultados obtidos pelo modelo de Yoon-Nelson permitiram inferir que a constante de velocidade de Yoon-Nelson (K_{YN}) é maior para a borra de café, isto significa que a taxa de adsorção da borra de café é mais rápida do que a taxa do carvão de osso, mesmo que a capacidade de adsorção seja mais elevada para o carvão de osso. O fato do t_{50} diferir entre os carvões pode ser devido a que o adsorvente de osso consegue reter maiores quantidades de cafeína, então é observado que existe um balanço entre a quantidade de cafeína adsorvida e o tempo que leva para a adsorção ocorrer, por outro lado, foi observada a relação inversa entre K_{YN} e t_{50} assumida pelo modelo, assim a diminuição de velocidade conduziu ao aumento do tempo.

O modelo de Thomas permitiu validar que o carvão de osso apresenta dificuldade de transferir a cafeína da solução aos sítios de adsorção, por isto é observada uma diferença no parâmetro K_{TH} entre o carvão de borra e osso. O modelo consegue prever de maneira mais efetiva os dados teóricos obtidos para o carvão de borra do que o carvão de osso, isto pode ser confirmado pelos resultados de R^2 e $RMSE$.

Dados experimentais e curvas ajustadas pelo modelo de Dose-response são apresentadas na Figura 47, é evidenciado que o modelo conseguiu prever os dados experimentais para os dois carvões, por outro lado, de acordo com a tabela uma relação inversa dos parâmetros a e b é observada, e os valores de correlação R^2 e $RMSE$ encontram-se similares, isto permite afirmar que o modelo que melhor se ajusto para os dois carvões foi o de Dose-response.

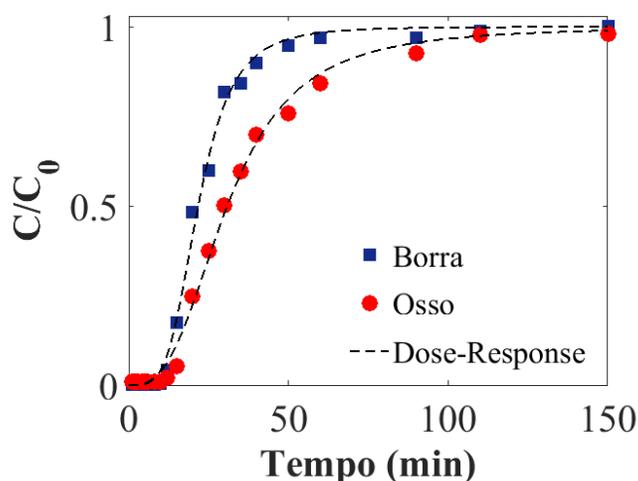


Figura 47. Ajuste do modelo Dose-Response para BC-H₃PO₄(MW) e CO-HNO₃(MW).

Consequentemente resultados mostram que o carvão de osso revelou uma cinética lenta, representada por valores das constantes de velocidade de adsorção muito baixos e valores elevados de capacidade de adsorção, que é característica de materiais microporosos (Sotelo *et al.*, 2012), está elevada capacidade de adsorção indica que o material apresenta melhor capacidade de retenção de cafeína do que o carvão de borra de café.

5.8. Caracterização dos adsorventes

São descritos resultados das análises de caracterização feitas nos adsorventes e poder através destes resultados fazer inferências sobre as características e suas influencias no desempenho no processo de adsorção de cafeína.

5.8.1. Carvão ativado a partir de borra de café

5.8.1.1. Determinação do ponto de carga zero

A variação de carga superficial mostrada pelo estudo do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) representa a natureza ácida ou básica do material e ajuda a explicar as diferenças encontradas para as adsorções em diferentes pH iniciais das soluções. Na figura 48, são apresentados os resultados da determinação do ponto de carga zero do carvão BC-H3PO4 (MW)

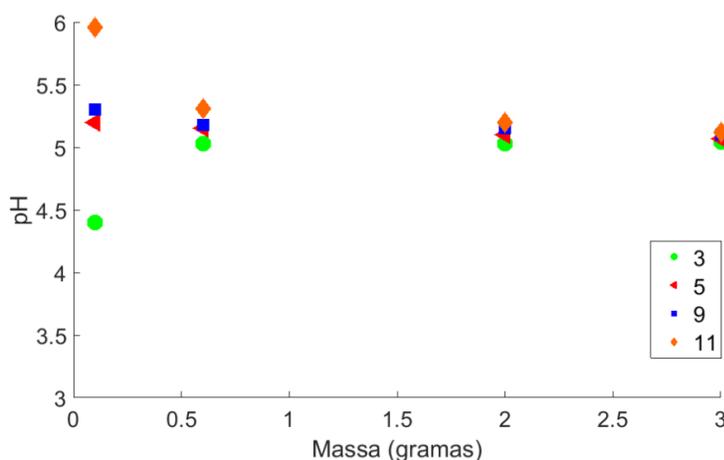


Figura 48. Determinação do ponto de carga zero BC-H3PO4 (MW).

De acordo com a Figura 48, é possível afirmar que o carvão possui uma característica superficial ácida, pois o contato de massa nos diferentes meios ácidos atingiu um pH de aproximadamente 5. Para este adsorvente, pode-se afirmar que, se a solução se encontra em pH menor que o pH_{PCZ} , o carvão será carregado positivamente, e quando solução se encontre com pH maior que pH_{PCZ} a carga líquida na superfície do carvão será negativa (Couto *et al.*, 2015).

Por outro lado, os resultados apresentados no estudo do efeito da modificação do pH da solução, o adsorvente apresentou uma diminuição na capacidade de adsorção da cafeína, quando a carga líquida na superfície do adsorvente é negativa ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$), o que revela uma repulsão de cargas eletrostáticas deste em relação à molécula de cafeína que também está carregada negativamente (pH próximo ao pK_a). Isto foi confirmado por Couto *et al.* (2015), que afirma que quando as superfícies dos carvões ativados estão carregadas negativamente, o carvão irá repelir as moléculas de cafeína.

No estudo do efeito do pH foi observado que para pH's 4 e 7, a capacidade de adsorção foi similar, este comportamento foi justificado pela tendência da molécula da cafeína encontrar-se neutra pois esses pontos se encontram longe do pKa da cafeína. Com este mesmo fenômeno é possível reafirmar que o processo de adsorção do adsorvente BC- H_3PO_4 não foi conduzido por forças eletrostáticas, pois a carga líquida na superfície do carvão variou de carga elétrica negativa fraca (pH = 7) a carga elétrica positiva (pH = 4) sem apresentar mudanças nas capacidades de adsorção.

5.8.1.2. Análise termogravimétrica

Curvas TGA (Figura 49a) mostram as perdas de massa da amostra borra de café descafeinada exposta a aquecimento até 750 °C com rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

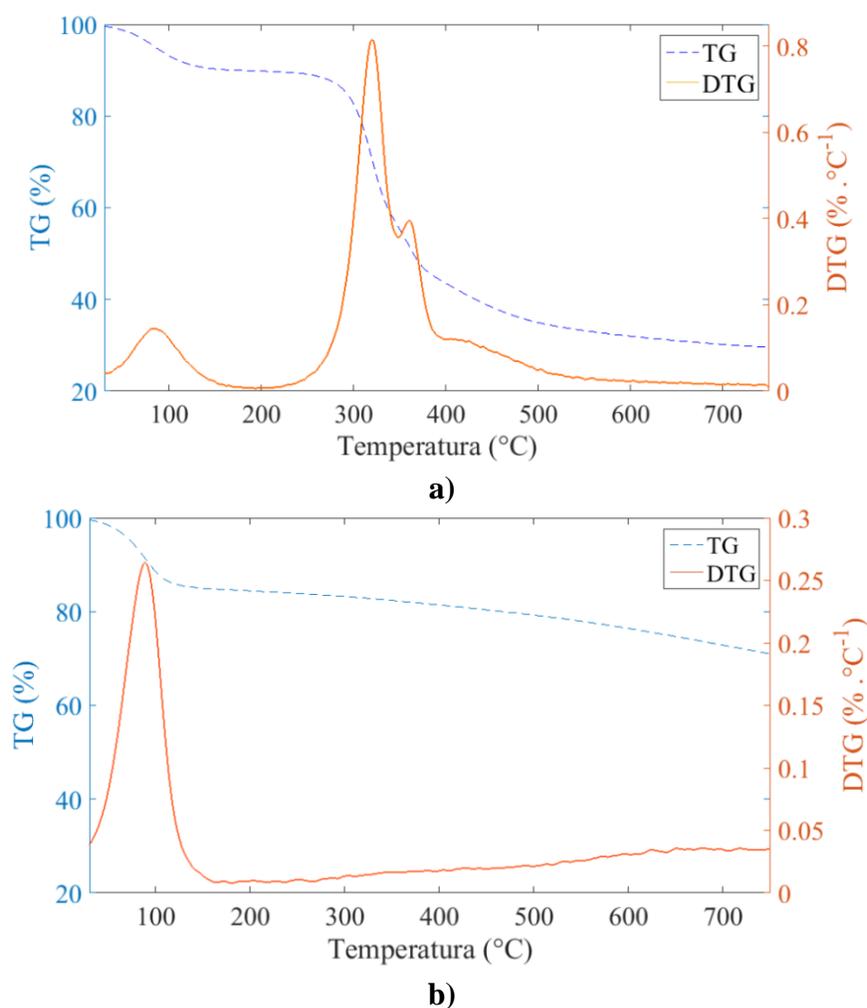


Figura 49. Curva TG/DTG para as amostras a) borra de café pré-tratada b) BC- H_3PO_4 (MW).

A borra de café pré-tratada apresentou três estágios de perda de massa. O primeiro estágio começa aproximadamente ao 60°C, e corresponde a desidratação da amostra como resultado da evaporação de água. Depois disso, a curva apresenta uma perda de peso

intensa em aproximadamente 280°C que pode ser associada a decomposição de polissacarídeos e alguns óleos presentes na amostra (Ballesteros *et al.*, 2014), levando a formação da estrutura porosa primária do carvão proporcionando perdas de 45%. Finalmente, a terceira etapa térmica relacionada com decomposição da amostra começa em torno dos 350 °C com uma perda de 65%.

Considerando a amostra BC-H₃PO₄(MW) apresentada na Figura 49b é possível observar que uma perda de massa considerável ocorreu desde o início da rampa de aquecimento 30°C até 150 °C, com uma perda de aproximadamente 15% de massa que pode estar atribuída à eliminação da água adsorvida fisicamente nos microporos e mesoporos. Uma segunda perda de massa pequena observada entre 200 e 450 °C podem ser interpretada em termos de uma decomposição de grupos superficiais oxigenados, está perda é em torno a 4,5 % (Reffas *et al.*, 2010).

5.8.1.3. Difração de raios-X

As amostras de matéria prima da borra de café pré-tratada e carvão ativado BC-H₃PO₄(MW) foram caracterizadas através de análises de difração de raios-X. Através da disposição dos picos é possível identificar a existência de estruturas cristalinas ou amorfas, como apresentados na figura 50.

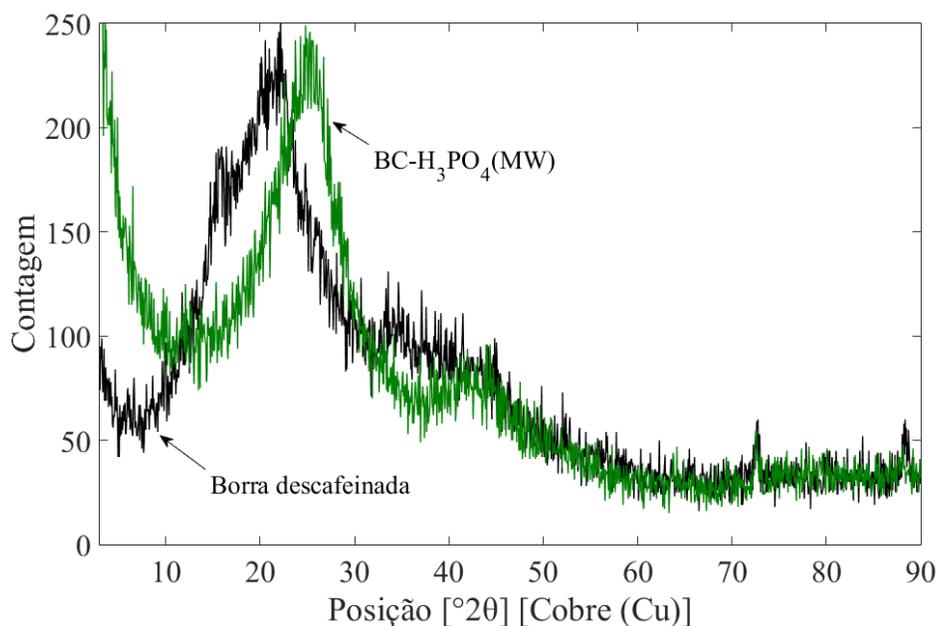


Figura 50. Difratogramas comparativos das amostras de borra pré-tratada e BC-H₃PO₄(MW).

De acordo com a Figura 50 a amostra de borra de café exibe uma estrutura amorfa, no entanto Ballesteros *et al.* (2014) compararam o difratograma de celulose com a borra de café e identificaram a existência de regiões cristalinas na sua estrutura. A molécula de celulose é conhecida por ter regiões cristalinas e amorfas, as regiões cristalinas são os principais responsáveis por uma elevada resistência à tração e representam celulose menos acessível a ataques químicos, devido fortes interações de hidrogênio entre as microfibras.

Em contraste, hemicelulose e outros constituintes da borra exibem uma estrutura amorfa mais facilmente degradáveis e suscetíveis a ataques químicos.

Por outro lado, o difratograma obtido pela amostra BC-H₃PO₄(MW) exibe um carbono amorfo típico com picos a 26° e 43° que podem ser atribuídos a grafite desordenado. O pico na faixa de 26° é devido à estrutura de empilhamento de camadas de carbonos aromáticos (Ma e Ouyang, 2013).

5.8.1.4. Fluorescência de raios-X

A análise qualitativa deste ensaio de caracterização mostrou a presença dos elementos inorgânicos (exceção do carbono) mais evidentes em cada amostra, conforme a Tabela 26.

Conclui-se que há diversos elementos em comum para as duas amostras, tais como carbono, níquel, cálcio, enxofre, fósforo, alumínio, cobre, cloro, sódio, silício, sódio e oxigênio. O processo de carbonização e ativação proporcionou uma variação significativa na concentração de alguns desses elementos. A existência carbono encontrado na borra de café era esperado, assim como o aumento do mesmo após a ativação e carbonização, pois é uma característica essencial na produção do carvão ativado.

Tabela 26. Caracterização via FRX das amostras borra de café pré-tratada e BC-H₃PO₄(MW).

	Abundante concentração	Media Concentração	Baixa concentração	Traços
Borra de café Pré-tratada		Enxofre (S), fósforo (P), Cálcio (Ca), Carbono (C)	Potássio (K), Oxigênio (O), Ferro (Fe), Cloro (Cl), Magnésio (Mg), Sódio (Na), Silício (Si)	Alumínio (Al), Manganês (Mn), Cobre (Cu), Níquel (Ni).
CA -Borra de café BC- H₃PO₄(MW)	Fósforo (P) Carbono (C)	Cálcio (Ca), Sódio (Na), Enxofre (S), oxigênio (O)	Silício (Si)	Magnésio (Mg), Ferro (Fe), Alumínio (Al), Cobre (Cu), Níquel (Ni), zircônio (Zr), Cloro (Cl).

5.8.1.5. Espectroscopia na região do infra-vermelho com transformada de Fourier

Os tipos de matérias-primas, tratamentos termoquímicos e os processos de ativação são os principais fatores que determinam os grupos funcionais presentes nos carvões ativados (László *et al.*, 2006). A espectroscopia de absorção no IV permite caracterizar os grupos funcionais presentes neste tipo de material. Na Figura 51, foram plotados os espectros FTIR da borra de café sem tratamento, junto com a borra após o pré-tratamento (processo de descafeinação).

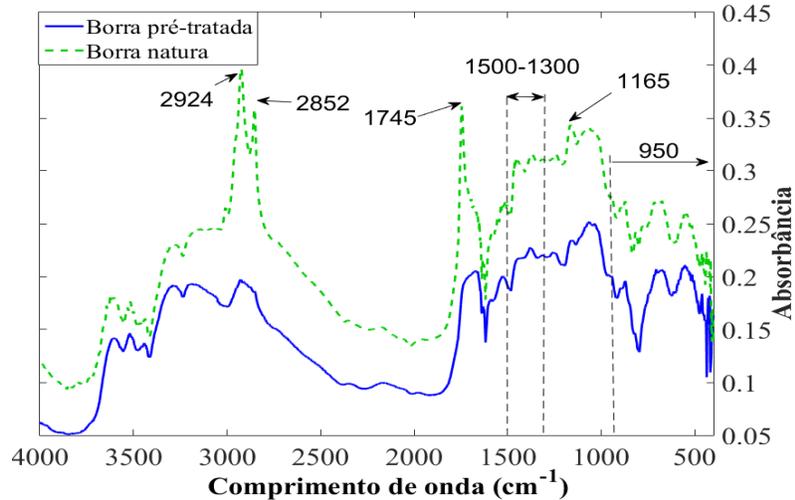


Figura 51. Espectros de FTIR das amostras borra de café natural e pre-tratada.

No espectro FTIR da borra de café (Figura 51) a banda entre 3600 e 3200 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento vibracional do grupo O-H de água (Silva *et al.*, 2011). A região entre 3000 e 2800 cm^{-1} , com duas bandas nítidas em 2924 e 2852 cm^{-1} , é característica de vibrações simétricas e assimétricas de grupos metilas e metilenos. Estas bandas foram relatadas na literatura em espectros de café Arábica torrado e amostras de café Robusta (Kemsley *et al.*, 1995), cascas de café torrado (Reis *et al.*, 2013) e em amostras de café cru (Craig *et al.*, 2012). Além disso, estudos de análise por FTIR de bebidas com cafeína, tais como chá, café, e refrigerantes têm relatado picos em esta mesma região (entre 2882 e 2829 cm^{-1}), que estão relacionados com o alongamento assimétrico de ligações C-H de grupos metila (-CH₃) na molécula de cafeína e pode ser usado com sucesso para desenvolver modelos preditivos para a análise quantitativa de cafeína (Paradkar e Irudayaraj, 2002; Ballesteros *et al.*, 2014). Uma menor intensidade dessas bandas pode ser observada no espectro da borra descafeinada, uma vez que este composto é altamente solúvel em clorofórmio.

Bandas nítidas em 1745 são evidentes no espectro de borra de café. Esta banda foi identificada em espectros FTIR de café torrado em trabalhos na literatura e é atribuída à vibração de carbonila (C=O) em ésteres (triglicerídeos) e aldeídos (Kemsley *et al.*, 1995; Lyman *et al.*, 2003; Reis *et al.*, 2013). Azouaou *et al.* atribuiu os pico ao grupo carboxila derivado de xantina, tais como a cafeína (2010).

Silva *et al.*, (2011) afirma que a absorção situada em 1749 cm^{-1} é característica de estiramento vibracional de C=O (carbonila) que, juntamente com vibração de deformação axial da ligação C-O, que aparece como um pico em 1168 cm^{-1} , sugere a presença tanto de ácidos carboxílicos como de ésteres ou δ -lactonas ligados a grupos aromáticos. Ao mesmo tempo Ballesteros *et al.* (2014) sugere que bandas na faixa de 1750 a 1600 são altamente associadas à presença de cafeína e ácidos clorogênicos. Uma modificação destes grupos foi obtida após o pré- tratamento, assim bandas nesta faixa diminuíram no espectro de borra descafeinada, e isto confirma a eficiência do processo para a eliminação da cafeína presente na matéria prima.

De acordo com Lyman *et al.* (2003), o grupo funcional carbonila (C=O) apresenta absorção no espectro infravermelho na faixa de 1800-1680 cm^{-1} . O fato do espectro da borra de café pré-tratada apresentar uma banda de absorção bastante fraca nesta região pode estar relacionado ao fato da amostra ter baixo conteúdo de lipídeos. Al-Hamamre *et al.*, (2012) realizou a extração de óleo da borra de café utilizando o método de extração Soxhlet com solvente clorofórmio, mostrando que houve extração de outros compostos lipídicos.

Por outro lado, Briandet *et al.* (1996) constataram que a região entre 1750-1550 cm^{-1} é característica da presença de cafeína e Ribeiro *et al.* (2010) analisou por DRIFTS amostras de borra de café e observou baixa absorbância na região de 1700 a 1600 cm^{-1} em espectros de cafés descafeinados e borra de café descafeinada.

Vibrações na faixa de 1500–1300 cm^{-1} também foram observadas por Ma e Ouyang, (2013) em um estudo das propriedades de adsorção de carvão ativado a partir da biomassa preparada com borra de café, e estão relacionados com a vibração de C=C de anéis aromáticos. A banda larga entre 1135 e 952 cm^{-1} resulta da vibração de alongamento de C-O em ligações C-O-H e estão relacionados com polissacarídeos (Ballesteros *et al.*, 2014). A banda larga entre 1165 e 952 cm^{-1} resulta da vibração de alongamento de C-O em ligações C-O-H e estão relacionados com polissacarídeos (Figueiro *et al.*, 2004). Bandas abaixo de 950 cm^{-1} são características de vibrações de deformação fora do plano de grupos C-H em estruturas aromáticas (Moreno *et al.*, 2000; Castro, 2009).

A Figura 52 apresenta a borra descafeinada, o carvão ativado produzido a partir desse precursor e o carvão após da adsorção de cafeína. Após o processo de carbonização e ativação com H_3PO_4 da borra de café pré-tratada pode-se observar o surgimento de bandas referentes aos grupos funcionais inseridos pelo processo de funcionalização, como é destacado na Figura 52.

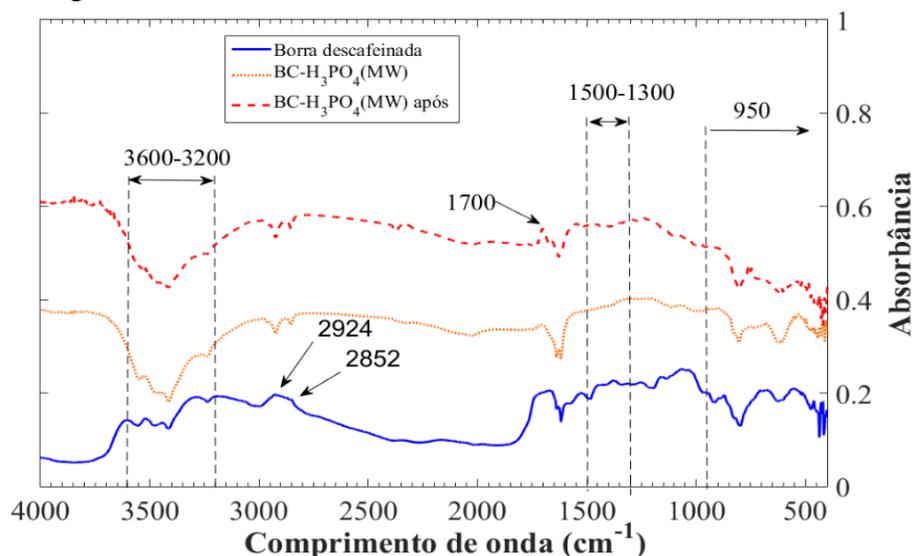


Figura 52. Espectros de FTIR das amostras borra de café descafeinada, carvão de borra café ativado com H_3PO_4 e carvão após ensaio de adsorção de cafeína.

De acordo com a Figura 52 uma diferença acentuada foi percebida na faixa entre 3600 e 3200 cm^{-1} , pode-se verificar que o processo de carbonização realizado em forno micro-

ondas favorece a retirada das moléculas de água presentes no volume interno da borra de café atribuindo um aumento na porosidade no carvão (Siebeneichler, 2011).

As duas bandas em 2924 e 2852 cm^{-1} associadas a ligações C-H de metila ($-\text{CH}_3$) da molécula de cafeína apresentam um comportamento inverso para as amostras de carvão antes e após a adsorção. Após a carbonização é identificado que matérias orgânicas foram eliminadas.

Vibrações na faixa de 1500–1300 cm^{-1} relacionadas com a vibração de C=C de anéis aromáticos, metil e grupos funcionais presentes na faixa de 1400-900 cm^{-1} foram afetados durante o processo. É possível afirmar que estruturas aromáticas foram afetadas pela carbonização do material, pois as bandas abaixo de 950 cm^{-1} apresentaram picos reduzidos.

O espectro de FTIR de cafeína adsorvida no carvão a partir de borra de café mostra um comportamento similar ao carvão ativado, picos esperados em 2924 e 2852 cm^{-1} características de vibrações simétricas e assimétricas de grupos metilas e metilenos, referentes a molécula de cafeína não foram observados.

O pico encontrado em 1700 cm^{-1} está associado com ácidos clorogênicos e cafeína (Ribeiro *et al.*, 2010), enquanto que, o pico a 1657 cm^{-1} pode ser atribuído à adsorção desta última. Isto concorda com resultados apresentados por Paradkar e Irudayaraj, (2002), que atribuíram a ocorrência das vibrações entre as ligações C=O das moléculas de cafeína como responsáveis pelo aparecimento de bandas na região de 1705-1659 cm^{-1} .

5.8.2. Carvão ativado a partir de osso

5.8.2.1. Determinação ponto de carga zero

Na Figura 53, são apresentados os resultados referentes ao ponto de carga zero do adsorvente CO-HNO₃ (MW) sendo por tanto o ponto em que o pH se mantém constante.

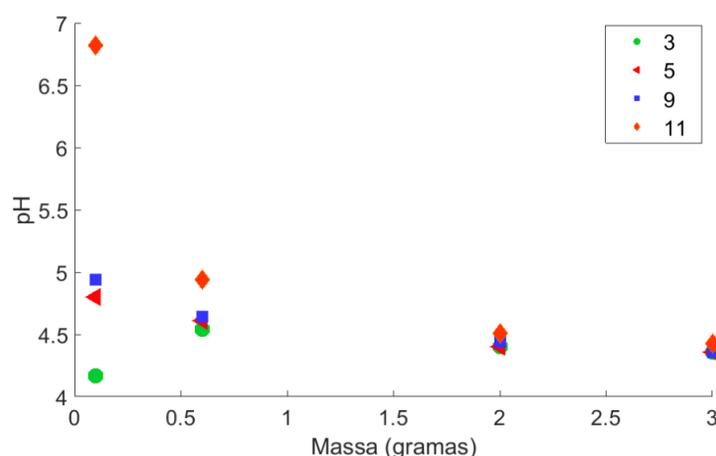


Figura 53. Determinação do ponto de carga zero CO-HNO₃(MW).

Os resultados apresentados na Figura 53 permitem inferir que o ácido HNO_3 conferiu no adsorvente uma característica superficial ácida, por tanto o pH_{PCZ} é de 4,38, Resultados semelhantes também foram encontrados com a amostra $\text{BC-H}_3\text{PO}_4$.

5.8.2.2. Análise termogravimétrica

A Figura 54 mostra as curvas de TG e DTA de carvão de osso antes e depois da ativação com HNO_3 em forno micro-ondas. Sendo possível observar que para o carvão de osso (sem ativação) uma perda de peso total de aproximadamente 10% ao longo de toda a análise, com uma perda inicial de 5% na faixa de temperaturas entre 30 e 150 °C que pode ser relacionada com a eliminação de umidade.

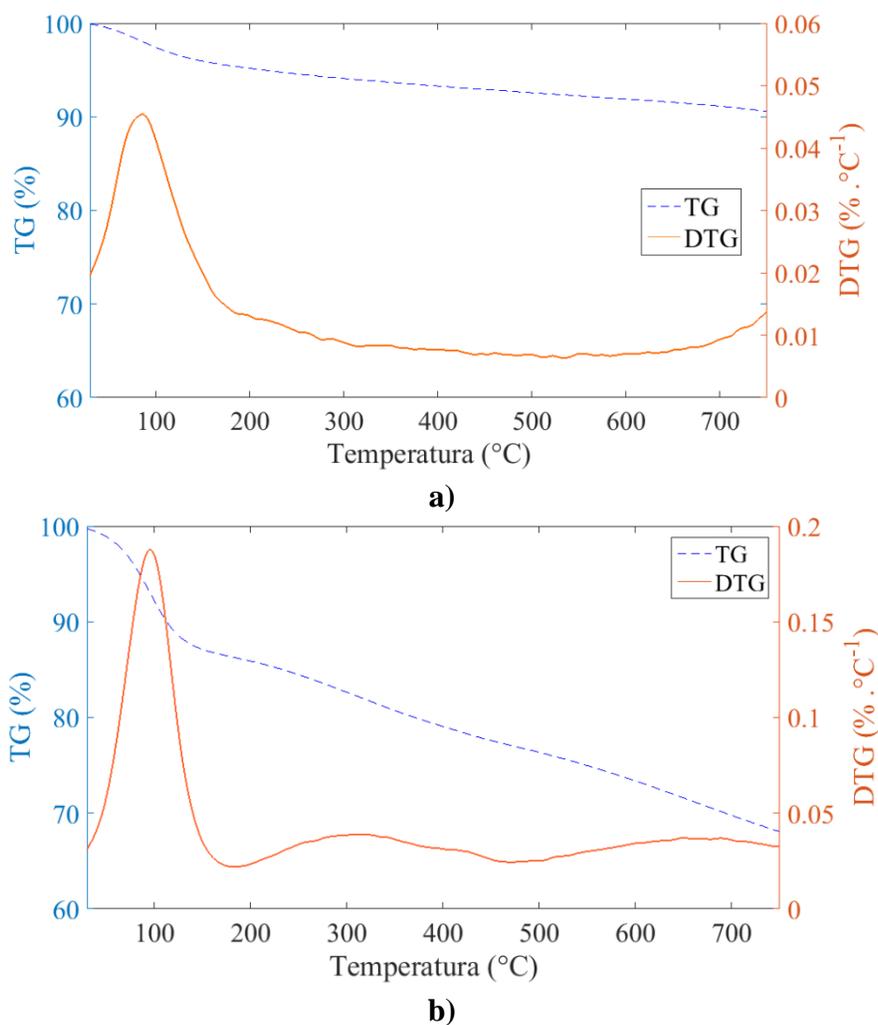


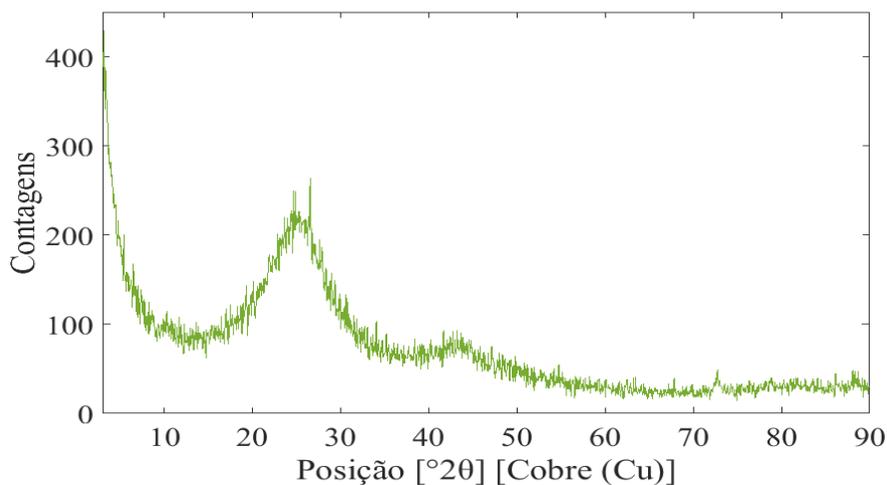
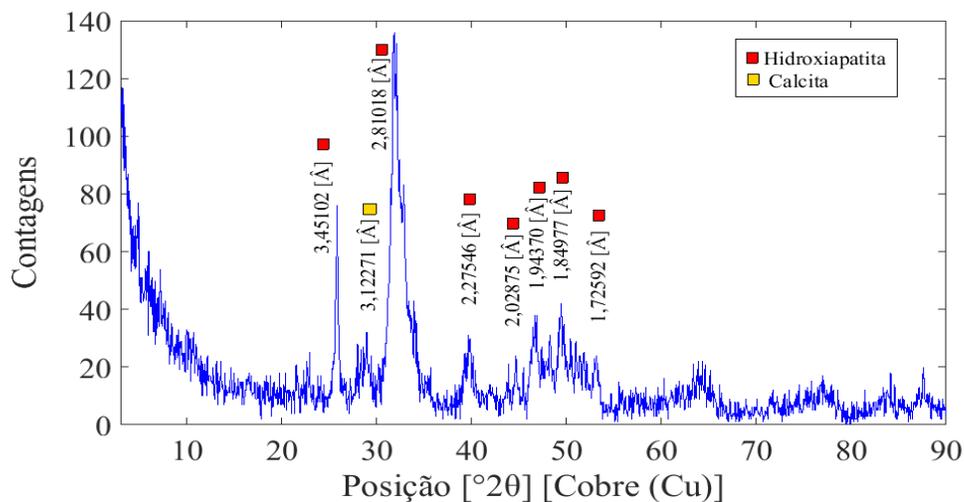
Figura 54. Curva TG/DTG para as amostras de carvão de osso a) antes e b) após da ativação com $\text{HNO}_3(\text{MW})$.

De acordo com a Figura 54b, é possível afirmar que o tratamento térmico e químico realizado na amostra $\text{CO-HNO}_3(\text{MW})$ reduziu a estabilidade térmica do carvão de osso, portanto, é observado que o carvão de osso ativado alcança perdas de 13% na faixa de 60 a

200°C, indicando que a amostra possui água livre (água fisicamente adsorvida), que foi eliminada abaixo de 100°C. Em temperaturas acima de 100°C, ocorre a decomposição da matéria orgânica, observada por uma perda de massa de 33% ocorrida na faixa de 200 a 750°C.

5.8.2.3. Difração de raios-X

O carvão de osso antes e após da ativação foram analisados por difração de raios-X. A Figura 55 e Figura 56 apresentam esses resultados respectivamente.



O carvão de osso antes da ativação exibiu a presença de materiais cristalinos identificados como hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) e um pico reportado por pequenas quantidades de calcita (CaCO_3), esta identificação foi realizada por meio do banco de dados do software PCPDFWIN®.

Uma mudança significativa é observada na morfologia do carvão ativado revelando uma estrutura típica de material amorfo (Figura 56), isto pode estar relacionado com que a composição da parte mineral inicial no carvão não foi suficiente para favorecer a formação de outras estruturas estáveis com cristalinidade significativa nas condições do tratamento químico e térmico aplicado (Silva, W., 2015).

5.8.2.4. Fluorescência de raios-X

Na Tabela 27 são apresentados os elementos inorgânicos e carbono identificados por caracterização de fluorescência de raios-X (FRX). Os elementos mais abundantes encontrados na matéria prima (carvão de osso) foram fósforo, cálcio e carbono, a ativação do material conduziu a uma diminuição destes elementos de concentrações abundantes a concentrações medias. Traços como enxofre e silício se encontraram mais concentrados após a ativação.

Tabela 27. Caracterização via FRX das amostras carvão de osso e CO-HNO₃

	Abundante concentração	Media Concentração	Baixa concentração	Traços
Carvão de osso	Fósforo (P), Cálcio (Ca), Carbono (C)		Magnésio (Mg), Sódio (Na), Oxigênio (O)	Silício (Si), Estrôncio (Sr), Enxofre (S), Ferro (Fe), Alumínio (Al), Cobre (Cu), Zinco (Zn), Crômio (Cr)
Carvão de osso ativado e carbonizado CO-HNO ₃ (MW)		Fósforo (P), Cálcio (Ca), Enxofre (S), Carbono (C)	Silício (Si), Oxigênio (O)	Ferro (Fe), Sódio (Na), Magnésio (Mg), Alumínio (Al), Crômio (Cr), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Zinco (Zn)

5.8.2.5. Espectroscopia na região do infra-vermelho com transformada de Fourier

Espectros de FTIR das amostras de carvão de osso, carvão ativado e após a adsorção são relatados na Figura 57. O carvão de osso é considerado como um adsorvente misto constituído por fosfato de carbono e de cálcio, que está na forma de hidroxiapatita (Moreno-Piraján *et al.*, 2010). As bandas apresentadas no carvão de osso carbonizado foram típicas da hidroxiapatita. Importantes alterações de superfície foram introduzidas por meio de modificações químicas (Figura 57).

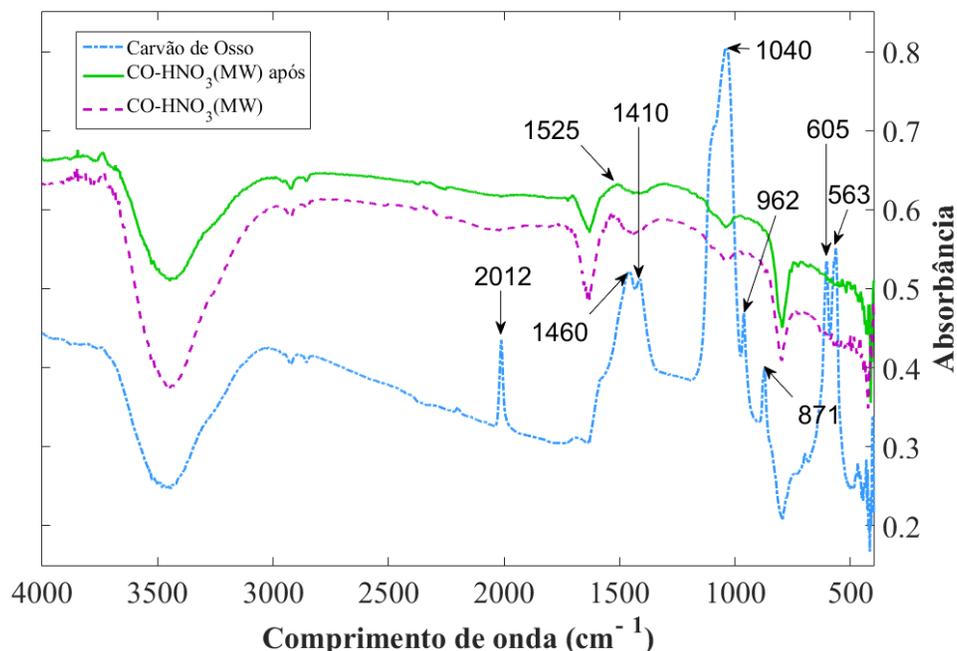


Figura 57. Espectros de FTIR das amostras carvão de osso sem ativação, ativado e após da adsorção.

Hüls *et al.*, (2010) e Van Strydonck *et al.*, (2010) afirmaram que vibração por volta de 2012 cm^{-1} está relacionada com a formação de cianamida em que um grupo amino (NH_2) está ligado a um grupo ciano (CN). Grupo funcional C–O é encontrado pelas vibrações entre 1600 e 1400 cm^{-1} .

Os picos em 1090, 1040, 960, 601 e 560 cm^{-1} fazem referência à presença de PO_4^{3-} (Dimović *et al.*, 2009). Patel *et al.*, (2015) estudou a síntese e caracterização de mesoporos de carvão obtidos por pirólise de ossos de animais, para aplicação ambiental reafirmando que bandas na faixa de 1100 e 950 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento vibracional de P-O do grupo PO_4^{3-} . O mesmo autor também afirma que bandas de 600 e 560 correspondem a vibrações de dobramento do PO_4^{3-} , enquanto a banda 871 cm^{-1} pode estar relacionada ao CO_3^{2-} . Bandas de vibração em 1525 cm^{-1} são normalmente atribuídos a grupos $-\text{NO}_2$ (Torrellas, Lovera, *et al.*, 2015).

6. CONCLUSÕES

Foram produzidos adsorventes a partir do resíduo de borra de café por diferentes ativações químicas e tratamentos térmicos. A avaliação dos materiais produzidos indicou que o adsorvente BC-H₃PO₄(MW) foi o que apresentou melhor desempenho, portanto, o adsorvente foi selecionado para estudos de otimização, cinéticos, de equilíbrio e influência das condições de adsorção em batelada e leito fixo.

No estudo de cinética de adsorção, foi encontrado que o modelo de pseudo-segunda ordem consegue prever os dados experimentais de maneira satisfatória indicando a presença de interações químicas entre a superfície do adsorvente e o adsorvato. O estudo de equilíbrio de adsorção da amostra BC-H₃PO₄(MW) mostrou que o carvão alcança uma capacidade máxima de adsorção de 117,64 mg.g⁻¹. Os modelos de Langmuir e Freundlich apresentaram coeficientes R²>0,992, no entanto, o modelo de Freundlich ajustou-se melhor indicando que o processo de adsorção ocorreu em camadas múltiplas.

O estudo de influências dos parâmetros na adsorção de cafeína com BC-H₃PO₄(MW) evidenciaram que os parâmetros de otimização que forneceram maiores capacidades e porcentagem de adsorção foram: concentração inicial do adsorvato de 600 mg.L⁻¹, dosagem de adsorvente de 5 g.L⁻¹ e granulometria entre 60 e 100 mesh, e pH da solução de 7.

Estudos em colunas de leito fixo foram realizados a fim de avaliar a utilização do adsorvente em escala industrial, parâmetros de operação de vazão e concentração inicial foram avaliados, encontrou-se que a vazão influencia no tempo de ruptura e no perfil da curva, uma vazão de 23 mL.min⁻¹ foi encontrada como ótima, e verificou-se que uma concentração de 700 mg.L⁻¹ de cafeína retém melhores quantidades de cafeína e ao mesmo tempo consegue melhores porcentagens de adsorção do que uma concentração de 350 mg.L⁻¹.

Os modelos Bohart-Adams, Yoon-Nelson, Thomas e Dose-Response foram aplicados aos dados experimentais para a previsão da curva teórica de ruptura. Os parâmetros de cada modelo foram determinados por regressão não-linear e os melhores valores de R² e RMSE foram exibidos pelo modelo de Dose-Response.

A caracterização dos materiais por meio de técnicas como determinação do ponto de carga zero (pH_{PZC}), análise termogravimétrica, difração de raios X, espectrometria de fluorescência de raios-X e espectroscopia no infravermelho (FTIR) proporcionam uma melhor compreensão da influência do agente químico H₃PO₄ na superfície do carvão e sua influência no processo de adsorção de cafeína.

A determinação de ponto de carga zero PH_{PZC} evidenciou a natureza acida do material e permitiu uma melhor compreensão do efeito do pH na adsorção de cafeína por meio do adsorvente. A análise termogravimétrica permitiu definir os estágios das perdas mássicas da matéria prima e do carvão produzido associado a perdas de umidade e decomposição dos materiais.

A análise por difração de raios X permitiu definir a natureza amorfa da matéria prima que conduz a uma acessibilidade do material aos agentes ativantes, o tratamento químico e térmico com o agente H_3PO_4 e o forno micro-ondas proporcionaram uma estrutura de grafite desordenado sendo por tanto exibido um carvão ativado amorfo.

A técnica de fluorescência de raios-X permitiu concluir que o processo térmico e químico realizado na borra de café com H_3PO_4 e o forno micro-ondas conduziu a aumentos de concentração dos elementos Carbono (C) e Fósforo (P).

A espectroscopia na região do infra-vermelho permitiu comparar os espectros da borra de café in natura e o material pré-tratado evidenciando a eficiência do processo de descafeinação, ao mesmo tempo foi observada a modificação da superfície da amostra pré-tratada com o carvão produzido BC- H_3PO_4 (MW) e a presença de cafeína no carvão após o processo de adsorção.

O estudo comparativo com o carvão de osso mostrou que o agente ativante HNO_3 e o tratamento térmico realizado em forno micro-ondas conduziram a um adsorvente que supera os valores de capacidade de adsorção obtidos pela amostra BC- H_3PO_4 (MW) , no entanto a amostra CO- HNO_3 (MW) mostrou algumas desvantagens como menor porcentagem de rendimento e velocidade de adsorção tanto em estudos de batelada como em leito fixo.

Na Caracterização do carvão de osso, foi encontrado que o ponto de carga zero da amostra CO- HNO_3 (MW) atingiu a 4.38. A análise termogravimétrica (TGA) mostrou que o tratamento químico e térmico com o agente HNO_3 e forno micro-ondas reduziu a estabilidade térmica do carvão de osso, na difração de raios-X foi evidenciada a modificação da estrutura cristalina da hidroxiapatita do carvão de osso conduzindo a obtenção de um adsorvente com estrutura amorfa. A caracterização por fluorescência de raios-X mostrou que quantidades abundantes de elementos como Fósforo (P), Cálcio (Ca) e Carbono (C) foram reduzidas a concentrações medias. A análise realizada por espectroscopia na região do infra-vermelho das amostras de carvão de osso, carvão ativado com HNO_3 e após a adsorção evidenciaram que importantes alterações na superfície do carvão foram introduzidas por meio de modificações químicas como a introdução de óxido nítrico.

6.1. Sugestões para trabalhos futuros

Os seguintes trabalhos são recomendados para continuar o estudo da borra de café como adsorvente de cafeína:

- Estudar diferentes condições de ativação com o agente ativante H_3PO_4 que diminuam tempos de impregnação, aumentem a capacidade de adsorção e a porcentagem de rendimento na produção do adsorvente.
- Analisar o efeito do tempo e potência da radiação no micro-ondas na produção de carvão ativado que conduzam a o aumento de área superficial e a obtenção de

maiores quantidades de microporos que contribuam ao aumento da capacidade no processo de adsorção de cafeína.

- Verificar o desempenho do adsorvente BC-H₃PO₄ na adsorção desde extrato de cafeína obtido pelos processos de descafeinação do grão de café ou de chá.
- Estudar a influência de parâmetros como altura do leito e diâmetro da coluna no processo de adsorção de cafeína em leito fixo.
- Desenvolver técnicas para a regeneração dos carvões ativados produzidos tais como: regeneração térmica, com vapor de água, por solventes, visando à recuperação da cafeína e ao reaproveitamento do carvão no processo de adsorção de cafeína.
- A partir dos dados experimentais de adsorção em coluna, realizar a modelagem e simulação das curvas de ruptura que permitem levar a escala industrial o processo de descafeinação de grão de café.
- Análise da viabilidade econômica do uso do adsorvente elaborados nas indústrias de descafeinação de grão de café.

REFERÊNCIAS

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. Physical chemistry of surfaces. 1967.

ADEYI, O. Proximate composition of some agricultural wastes in Nigeria and their potential use in activated carbon production. **Journal of Applied Sciences and Environmental Management**, v. 14, n. 1, 2010. ISSN 1119-8362.

AFROZE, S.; SEN, T. K.; ANG, H. Adsorption performance of continuous fixed bed column for the removal of methylene blue (MB) dye using Eucalyptus sheathiana bark biomass. **Research on Chemical Intermediates**, v. 42, n. 3, p. 2343-2364, 2016. ISSN 0922-6168.

AKSU, Z.; GÖNEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. **Process biochemistry**, v. 39, n. 5, p. 599-613, 2004. ISSN 1359-5113.

AL TEMIMI, M. K.; ERDEM, M. Adsorption of Reactive Black 5 dye onto two kinds of Poly (vinyl imidazole) in aqueous solutions. **Journal of Basrah Researches ((Sciences)) Vol**, v. 41, n. 1, 2015.

AL-DHABI, N. A.; PONMURUGAN, K.; JEGANATHAN, P. M. Development and validation of ultrasound-assisted solid-liquid extraction of phenolic compounds from waste spent coffee grounds. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p. 206-213, 2017. ISSN 1350-4177.

AL-HAMAMRE, Z. et al. Oil extracted from spent coffee grounds as a renewable source for fatty acid methyl ester manufacturing. **Fuel**, v. 96, p. 70-76, 2012. ISSN 0016-2361.

AL-QAIM, F. F. et al. Removal of caffeine from aqueous solution by indirect electrochemical oxidation using a graphite-PVC composite electrode: A role of hypochlorite ion as an oxidising agent. **Journal of hazardous materials**, v. 300, p. 387-397, 2015. ISSN 0304-3894.

ALTIMARI, L. R. et al. Efeitos ergogênicos da cafeína sobre o desempenho físico. **Revista Paulista de Educação Física**, v. v. 14, 2000.

ALTSHULER, B. Modeling of dose-response relationships. **Environmental health perspectives**, v. 42, p. 23, 1981.

ALVES, A. C. M. **Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado. 2007. 69 f.** 2007. Dissertação (Mestre)-Curso de Engenharia, Departamento de Engenharia de Tecnologia de Materiais, Universidade Federal de Alagoas, Maceió

ANVISA. **Regulamento técnico para café, cevada, chá, erva-mate e produtos**

solúveis. Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 23 de setembro de 2005. Resolução RDC Nº 277 2005.

AUTA, M.; HAMEED, B. Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. **Chemical Engineering Journal**, v. 237, p. 352-361, 2014. ISSN 1385-8947.

AZOUAOU, N. et al. Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, n. 1, p. 126-134, 2010. ISSN 0304-3894.

BALLESTEROS, L. F.; TEIXEIRA, J. A.; MUSSATTO, S. I. Chemical, functional, and structural properties of spent coffee grounds and coffee silverskin. **Food and Bioprocess Technology**, v. 7, n. 12, p. 3493-3503, 2014. ISSN 1935-5130.

BANAT, F. et al. Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal. **Bioresource technology**, v. 98, n. 16, p. 3017-3025, 2007. ISSN 0960-8524.

BANDOSZ, T. J. **Activated carbon surfaces in environmental remediation.** Academic Press, 2006. ISBN 0080455956.

BARROS, M.; ARROYO, P. Avaliação do mecanismo de troca iônica de cromo em sistemas zeolíticos. **PhD Diss, PEQ/UEM, Maringá, Brazil**, 2003.

BEAR, M. F.; CONNORS, B. W.; PARADISO, M. A. **Neurociências: desvendando o sistema nervoso.** 2007. ISBN 8573079118.

BECKHOFF, B. et al. **Handbook of practical X-ray fluorescence analysis.** Springer Science & Business Media, 2007. ISBN 3540367225.

BELIZ, H.; GROSCH, W.; SCHIEBERLE, P. **Food chemistry 4th edition:** Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2009.

BOEHM, H. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**, v. 32, n. 5, p. 759-769, 1994. ISSN 0008-6223.

BOHART, G.; ADAMS, E. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. 1. **Journal of the American Chemical Society**, v. 42, n. 3, p. 523-544, 1920. ISSN 0002-7863.

BORBA, C. E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo.** 2006. (Dissertação de mestrado). Universidade Estadual de Campinas

BRIANDET, R.; KEMSLEY, E.; WILSON, R. Approaches to adulteration detection in instant coffees using infrared spectroscopy and chemometrics. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 71, n. 3, p. 359-366, 1996. ISSN 1097-0010.

CALERO, M. et al. Study of Cr (III) biosorption in a fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1, p. 886-893, 2009. ISSN 0304-3894.

CALERO, M. Biosorción de cobre con corteza de pino en columna de lecho de fijo: Optimización de las variables del proceso. **Afinidad**, v. 69, n. 559, 2012. ISSN 2339-9686.

CANTELI, A. **Recuperação do aroma de café, benzaldeído, em coluna de adsorção utilizando carvão ativado**. 2013. Dissertação (mestrado)–Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, 129 p., Curitiba

CARVALHO, A. et al. **Advanced Methods for the removal of acetaminophen from water**: Nova Science Publishers Inc.: Hauppauge, New York, NY, USA 2012.

CASTRO, C. S. et al. Phenol adsorption by activated carbon produced from spent coffee grounds. **Water Science and Technology**, v. 64, n. 10, p. 2059-2065, 2011. ISSN 0273-1223.

CASTRO, C. S. D. Preparação de carvão ativado a partir de borra de café: uso como adsorvente e como suporte catalítico para a remoção de poluentes orgânicos em meio aquoso. 2009.

CAZETTA, A. L. et al. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, n. 1, p. 117-125, 2011. ISSN 1385-8947.

CANIZARES, P. et al. Adsorption equilibrium of phenol onto chemically modified activated carbon F400. **Journal of hazardous materials**, v. 131, n. 1, p. 243-248, 2006. ISSN 0304-3894.

CHAIRAT, M. et al. Adsorption kinetic study of lac dyeing on cotton. **Dyes and Pigments**, v. 76, n. 2, p. 435-439, 2008. ISSN 0143-7208.

CHAUDHARY, N. S. et al. Caffeine consumption, insomnia and sleep duration: Results from a nationally representative sample. **Nutrition**, 2016. ISSN 0899-9007.

CHEN, S. et al. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: A fixed- bed column study. **Bioresource Technology**, v. 113, p. 114-120, 2012. ISSN 0960-8524.

CHOU, T. M.; BENOWITZ, N. L. Caffeine and coffee: effects on health and cardiovascular disease. **Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Pharmacology, Toxicology and Endocrinology**, v. 109, n. 2, p. 173-189, 1994. ISSN 0742-8413.

CHU, K. H. et al. Biosorption parameter estimation with genetic algorithm. **Water**, v. 3, n. 1, p. 177-195, 2011.

CLARK, H. M. et al. Evaluation of the performance of an agricultural residue-based activated carbon aiming at removal of phenylalanine from aqueous solutions. **LWT-Food Science and Technology**, v. 49, n. 1, p. 155-161, 2012. ISSN 0023-6438.

COONEY, D. O. **Adsorption design for wastewater treatment**. CRC Press, 1998. ISBN 1566703336.

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. ISSN 1939-019X.

CRAIG, A. P.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Discrimination between defective and non-defective roasted coffees by diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy. **LWT-Food Science and Technology**, v. 47, n. 2, p. 505-511, 2012. ISSN 0023-6438.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. **Bioresource technology**, v. 97, n. 9, p. 1061-1085, 2006. ISSN 0960-8524.

CRINI, G.; BADOT, P.-M. **Sorption processes and pollution: conventional and non-conventional sorbents for pollutant removal from wastewaters**. Presses Univ. Franche-Comté, 2010. ISBN 2848673044.

DARMSTADT, H.; ROY, C. Surface spectroscopic study of basic sites on carbon blacks. **Carbon**, v. 41, n. 13, p. 2662-2665, 2003. ISSN 0008-6223.

DE CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; DE CARVALHO IZIDORO, J. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Quim. Nova**, v. 33, n. 2, p. 358-363, 2010.

DE MEJIA, E. G.; RAMIREZ-MARES, M. V. Impact of caffeine and coffee on our health. **Trends in Endocrinology & Metabolism**, v. 25, n. 10, p. 489-492, 2014. ISSN 1043-2760.

DEL CASTILLO, M.; MARTINEZ-SAEZ, N.; ULLATE, M. **Healthy bakery products with high level of dietary antioxidant fibre**: Patente española. PCT/ES2014/070062 2014.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. **Journal of hazardous materials**, v. 157, n. 2, p. 220-229, 2008. ISSN 0304-3894.

DENG, H. et al. Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K₂CO₃ activation. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, n. 3, p. 373-381, 2010. ISSN 1385-8947.

DENG, H. et al. Optimization of preparation of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted phosphoric acid-chemical activation. **Journal of hazardous materials**, v. 182, n. 1, p. 217-224, 2010. ISSN 0304-3894.

DIMOVIĆ, S. et al. Comparative study of differently treated animal bones for Co 2+ removal. **Journal of hazardous materials**, v. 164, n. 1, p. 279-287, 2009. ISSN 0304-3894.

DO, D. D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics (Series on Chemical Engineering, Series Editor: Ralph T. Yang)**: Imperial College Press, London 1998.

DO NASCIMENTO, R. F. et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Biblioteca de Ciências e Tecnologia**, 2014.

DONG, Z.-B. et al. Adsorption behavior of the catechins and caffeine onto polyvinylpyrrolidone. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 59, n. 8, p. 4238-4247, 2011. ISSN 0021-8561.

DAŹBROWSKI, A. Adsorption—from theory to practice. **Advances in colloid and interface science**, v. 93, n. 1, p. 135-224, 2001. ISSN 0001-8686.

EL QADA, E. N.; ALLEN, S. J.; WALKER, G. M. Adsorption of methylene blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: a study of equilibrium adsorption isotherm. **Chemical engineering journal**, v. 124, n. 1, p. 103-110, 2006. ISSN 1385-8947.

EL-SAYED, Y.; BANDOSZ, T. J. Adsorption of valeric acid from aqueous solution onto activated carbons: role of surface basic sites. **Journal of colloid and interface science**, v. 273, n. 1, p. 64-72, 2004. ISSN 0021-9797.

ESQUIVEL, P.; JIMÉNEZ, V. M. Functional properties of coffee and coffee by-products. **Food Research International**, v. 46, n. 2, p. 488-495, 2012. ISSN 0963-9969.

FERNANDES, G.; FINZER, J. Purificação de cafeína da casca de café utilizando carvão ativado e hidróxido de potássio. **FAZU em Revista**, n. 04, 2010. ISSN 2236-0328.

FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para a remoção de fenol em solução aquosa. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina**. 2005. Dissertação de Mestrado

FIGUEIREDO, J. et al. Modification of the surface chemistry of activated carbons. **carbon**, v. 37, n. 9, p. 1379-1389, 1999. ISSN 0008-6223.

FIGUEIREDO, R. D. S. Estudo da adsorção de manganês em batelada e coluna de leito fixo utilizando zeólita sintética. 2014.

FIGUEIRO, S. et al. On the physico-chemical and dielectric properties of glutaraldehyde crosslinked galactomannan–collagen films. **Carbohydrate polymers**, v. 56, n. 3, p. 313-320, 2004. ISSN 0144-8617.

FLORIDO, A. et al. Application of two sites non-equilibrium sorption model for the removal of Cu (II) onto grape stalk wastes in a fixed-bed column. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 2, p. 298-304, 2010. ISSN 1385-8947.

FONSECA, A. C. C. D. Produção de carvão ativado utilizando como precursor borra de café e sua aplicação na adsorção de fenol. 2013.

FOO, K.; HAMEED, B. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010. ISSN 1385-8947.

FRANCA, A. S. et al. Microwave assisted thermal treatment of defective coffee beans press cake for the production of adsorbents. **Bioresource technology**, v. 101, n. 3, p. 1068-1074, 2010. ISSN 0960-8524.

FRANCA, A. S. et al. Potential use of Crambe abyssinica press cake as an adsorbent: batch and continuous studies. **Environmental Engineering and Management Journal**, v. 13, n. 12, p. 3025-3036, 2014. ISSN 1582-9596.

FRANÇA, A. Coffee: Decaffeination. **Encyclopedia of Food and Health**, v. 1, 2015.

FREDHOLM, B. B. et al. Actions of caffeine in the brain with special reference to factors that contribute to its widespread use. **Pharmacological reviews**, v. 51, n. 1, p. 83-133, 1999. ISSN 1521-0081.

GABBOTT, P. **Principles and applications of thermal analysis**. John Wiley & Sons, 2008. ISBN 0470698128.

GALHETAS, M. et al. Chars from gasification of coal and pine activated with K₂CO₃: Acetaminophen and caffeine adsorption from aqueous solutions. **Journal of colloid and interface science**, v. 433, p. 94-103, 2014. ISSN 0021-9797.

GARATTINI, S. **Caffeine, coffee, and health**. Raven Press New York, 1993.

GARRETT, W. E.; KIRKENDALL, D. T. **A ciência do exercício e dos esportes**. Artmed, 2003.

GAUL, J.; DONEGAN, K. Caffeine and Its Effect on Bacteria Growth. **Journal of Biological Sciences**, v. 1, p. 4-8, 2015.

GREEN, D.; BLANC, M. **Caffeine adsorption**: Google Patents 1985.

GREENWOOD, D. C. et al. Caffeine intake during pregnancy and adverse birth outcomes: a systematic review and dose–response meta-analysis. **European journal of epidemiology**, v. 29, n. 10, p. 725-734, 2014. ISSN 0393-2990.

GUMMADI, S. N.; BHAVYA, B.; ASHOK, N. Physiology, biochemistry and possible applications of microbial caffeine degradation. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 93, n. 2, p. 545-554, 2012. ISSN 0175-7598.

GUNJA, N.; BROWN, J. A. Energy drinks: health risks and toxicity. **Med J Aust**, v. 196, n. 1, p. 46-49, 2012.

GUO, Y. et al. Rapid removal of caffeine in aqueous solutions by peroxymonosulfate oxidant activated with cobalt ion. **Water Science and Technology**, v. 72, n. 3, p. 478-483, 2015. ISSN 0273-1223.

GUPTA, V. K. et al. Adsorption of Safranin-T from wastewater using waste materials—activated carbon and activated rice husks. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 303, n. 1, p. 80-86, 2006. ISSN 0021-9797.

GUTIÉRREZ PULIDO, H.; DE LA VARA SALAZAR, R. Análisis y diseño de experimentos. **México DF: McGraw-Hill**, 2004.

GÓMEZ-DE LA CRUZ, F. J. et al. A vital stage in the large-scale production of biofuels from spent coffee grounds: The drying kinetics. **Fuel Processing Technology**, v. 130, p. 188-196, 2015. ISSN 0378-3820.

HAAS, G. J.; STIEGLITZ, B. **By means of fermentation or contacting with a caffeine metabolizing enzyme**: Google Patents 1980.

HESAS, R. H. et al. Preparation and characterization of activated carbon from apple waste by microwave-assisted phosphoric acid activation: Application in methylene blue adsorption. **Bioresources**, v. 8, n. 2, p. 2950-2966, 2013. ISSN 1930-2126.

HESAS, R. H. et al. The effects of a microwave heating method on the production of activated carbon from agricultural waste: a review. **Journal of Analytical and Applied pyrolysis**, v. 100, p. 1-11, 2013. ISSN 0165-2370.

HO, Y.-S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999. ISSN 1359-5113.

HÜLS, C. M. et al. Experimental study on the origin of cremated bone apatite carbon. **Radiocarbon**, v. 52, n. 3, p. 587, 2010. ISSN 0033-8222.

ISSABAYEVA, G.; AROUA, M. K.; SULAIMAN, N. M. N. Removal of lead from aqueous solutions on palm shell activated carbon. **Bioresource technology**, v. 97, n. 18, p. 2350-2355, 2006. ISSN 0960-8524.

IUPAC. **International Union Pure Applied Chemistry. Handbook.** p.2201p. 1982

JIN, M.-J. et al. The relationship of caffeine intake with depression, anxiety, stress, and sleep in Korean adolescents. **Korean journal of family medicine**, v. 37, n. 2, p. 111-116, 2016. ISSN 2005-6443.

JUNG, K.-W. et al. Fabrication of granular activated carbons derived from spent coffee grounds by entrapment in calcium alginate beads for adsorption of acid orange 7 and methylene blue. **Bioresource Technology**, v. 219, p. 185-195, 2016. ISSN 0960-8524.

KANG, S. H. et al. Eveningness, sleep patterns, daytime sleepiness and fatigue in Korean male adolescents. **Sleep Medicine and Psychophysiology**, v. 19, n. 2, p. 89-96, 2012. ISSN 1225-7354.

KARANFIL, T. Activated carbon adsorption in drinking water treatment. **Interface Science and Technology**, v. 7, p. 345-373, 2006. ISSN 1573-4285.

KATZ, S. N. et al. **Extraction using carbon dioxide:** Google Patents 1990.

KATZUNG, B. G. Farmacologia: básica e clínica. In: (Ed.). **Farmacologia: básica e clínica:** Guanabara Koogan, 2003.

KAZLAS, P. T.; NOVAK, R. D.; ROBEY, R. J. **Supercritical carbon dioxide decaffeination of acidified coffee:** Google Patents 1994.

KEMSLEY, E. K.; RUAULT, S.; WILSON, R. H. Discrimination between Coffea arabica and Coffea canephora variant robusta beans using infrared spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 54, n. 3, p. 321-326, 1995. ISSN 0308-8146.

KIKUCHI, K. et al. Double Layer Properties of Spent Coffee Grounds-derived Carbon Activated with Potassium Hydroxide (KOH). **Electrochemistry**, v. 81, n. 10, p. 828-832, 2013. ISSN 1344-3542.

KIM, T.-Y.; DO, S.-H.; HONG, S.-H. Effects of Activated Carbon Particle Sizes on Caffeine Adsorptions. **Journal of Korean Society of Water and Wastewater**, v. 29, n. 3, p. 407-414, 2015. ISSN 1225-7672.

KING, M.; BOTT, T. R. **Extraction of natural products using near-critical solvents.** Springer Science & Business Media, 2012. ISBN 9401121389.

KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environment international**, v. 35, n. 2, p. 402-417, 2009. ISSN 0160-4120.

KLOCKENKÄMPER, R.; VON BOHLEN, A. **Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods.** John Wiley & Sons, 2014. ISBN 1118985877.

KNOX, J. C. et al. Limitations of Breakthrough Curve Analysis in Fixed-Bed Adsorption. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 16, p. 4734-4748, 2016. ISSN 0888-5885.

KOIVUSILTA, L.; KUOPPAMÄKI, H.; RIMPELÄ, A. Energy drink consumption, health complaints and late bedtime among young adolescents. **International journal of public health**, p. 1-8, 2016. ISSN 1661-8556.

KOPCAK, U. **Extração de cafeína das sementes da planta do guaraná (Paullinia cupana) com dióxido de carbono supercrítico e co-solventes**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)–Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil

KUMAR, K. V.; SIVANESAN, S. Sorption isotherm for safranin onto rice husk: Comparison of linear and non-linear methods. **Dyes and Pigments**, v. 72, n. 1, p. 130-133, 2007. ISSN 0143-7208.

KUMAR, V.; RAVISHANKAR, G. **Current Trends in Producing Low Levels of Caffeine in Coffee Berry and Processed Coffee Powder**. *Food Rev. Int.* 25: 175-197 p. 2009.

KUNDU, S.; GUPTA, A. Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization. **Chemical Engineering Journal**, v. 122, n. 1, p. 93-106, 2006. ISSN 1385-8947.

KURTZMAN JR, R.; SCHWIMMER, S. Caffeine removal from growth media by microorganisms. **Experientia**, v. 27, n. 4, p. 481-482, 1971. ISSN 0014-4754.

LA; ODA; AHMAD. Study on adsorption properties of persimmon tannin-based gels for acidic and basic compounds. 2015.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.

LANDGREBE, J. A. **Theory and practice in the organic laboratory**. 1977.

LANGMUIR, I. THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, n. 11, p. 2221-2295, 1916. ISSN 0002-7863.

LARSSON, S. C. Coffee, tea, and cocoa and risk of stroke. **Stroke**, v. 45, n. 1, p. 309-314, 2014. ISSN 0039-2499.

LATINI, A. A. F. **Produção de adsorvente a partir de resíduo do processamento de café solúvel visando a adsorção de aminoácidos em solução**. 2006. (Mestrado). Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais

LU, J.-L. et al. Decaffeination of tea extracts by using poly (acrylamide-co-ethylene glycol dimethylacrylate) as adsorbent. **Journal of food engineering**, v. 97, n. 4, p. 555-562, 2010. ISSN 0260-8774.

LYMAN, D. J. et al. FTIR-ATR analysis of brewed coffee: effect of roasting conditions. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 51, n. 11, p. 3268-3272, 2003. ISSN 0021-8561.

LÁSZLÓ, K.; PODKOŚCIELNY, P.; DĄBROWSKI, A. Heterogeneity of activated carbons with different surface chemistry in adsorption of phenol from aqueous solutions. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 16, p. 5752-5762, 2006. ISSN 0169-4332.

MA, N. et al. Selective removal of caffeine from tea extracts using macroporous crosslinked polyvinyl alcohol adsorbents. **Journal of separation science**, v. 35, n. 1, p. 36-44, 2012. ISSN 1615-9314.

MA, X.; OUYANG, F. Adsorption properties of biomass-based activated carbon prepared with spent coffee grounds and pomelo skin by phosphoric acid activation. **Applied Surface Science**, v. 268, p. 566-570, 2013. ISSN 0169-4332.

MAGDALENA, C. P. **Síntese de zeólitas de cinzas de carvão modificada por surfactante e aplicação na remoção de ácido laranja 8 de solução aquosa: estudo em leito móvel, coluna de leito fixo e avaliação ecotoxicológica**. 2015. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO São Paulo

MALEK, A.; FAROOQ, S. Comparison of isotherm models for hydrocarbon adsorption on activated carbon. **AIChE Journal**, v. 42, n. 11, p. 3191-3201, 1996. ISSN 1547-5905.

MANOCHA, S. M. Porous carbons. **Sadhana**, v. 28, n. 1-2, p. 335-348, 2003. ISSN 0256-2499.

MARSH, H.; REINOSO, F. R. **Activated carbon**. Elsevier, 2006. ISBN 0080455964.

MARTINEZ-SAEZ, N. et al. Use of spent coffee grounds as food ingredient in bakery products. **Food Chemistry**, v. 216, p. 114-122, 2017. ISSN 0308-8146.

MARTINS, T. **AVALIAÇÃO COMPARATIVA DE TRATAMENTOS TÉRMICOS E QUÍMICOS NA PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE TORTA PRENSADA DE *Raphanus Sativus* PARA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO**. 2015. (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG.

MATHEWS, A. P.; ZAYAS, I. Particle size and shape effects on adsorption rate parameters. **Journal of Environmental Engineering**, v. 115, n. 1, p. 41-55, 1989. ISSN 0733-9372.

MAUGHAN, R. J.; BURKE, L. M. **Nutrição esportiva**. Artmed, 2004. ISBN 8536309342.

MAYO, D. W.; PIKE, R. M.; FORBES, D. C. **Microscale organic laboratory: with multistep and multiscale syntheses**. John Wiley & Sons, 2010. ISBN 0471215023.

MAZZAFERA, P. Which is the by- product: caffeine or decaf coffee? **Food and Energy Security**, v. 1, n. 1, p. 70-75, 2012. ISSN 2048-3694.

MAZZAFERA, P.; CARVALHO, A. A cafeína do café. **Documentos IAC**, v. v.25, 1991.

MCCABE, W.; W SMITH, J.; HARRIOT, P. **Unit Opertaions of Chemical Engineering**: McGraw Hill Chemical Engineering 2005.

MESTRE, A. S. et al. Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K₂CO₃: kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution. **Bioresource technology**, v. 102, n. 17, p. 8253-8260, 2011. ISSN 0960-8524.

MESTRE, A. S.; MARQUES, S. C.; CARVALHO, A. P. Effect of the alcohol cosolvent in the removal of caffeine by activated carbons. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 29, p. 9850-9857, 2012. ISSN 0888-5885.

MESTRE, A. S. et al. Activated carbons prepared from industrial pre-treated cork: sustainable adsorbents for pharmaceutical compounds removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 253, p. 408-417, 2014. ISSN 1385-8947.

MITCHELL, D. C. et al. Beverage caffeine intakes in the US. **Food and Chemical Toxicology**, v. 63, p. 136-142, 2014. ISSN 0278-6915.

MOHAMED, M. S. S. **Preparation and applications of activated carbon from petroleum coke**. 2015. Sudan University of Science and Technology

MOHAN, S. V.; RAO, N. C.; KARTHIKEYAN, J. Adsorptive removal of direct azo dye from aqueous phase onto coal based sorbents: a kinetic and mechanistic study. **Journal of hazardous materials**, v. 90, n. 2, p. 189-204, 2002. ISSN 0304-3894.

MONENTE, C. et al. Assessment of total (free and bound) phenolic compounds in spent coffee extracts. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 63, n. 17, p. 4327-4334, 2015. ISSN 0021-8561.

MOREIRA, B.; DE SOUSA, J.; OSTROSKI, I. ESTUDO DA VAZÃO ÓTIMA DA ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G EM CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE COCO DE DENDÊ. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 3, p. 363-368, 2015. ISSN 2359-1757.

MORENO, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, n. 1, p. 83-94, 2004. ISSN 0008-6223.

MORENO, C. C.; LOPEZ, R. M.; CARRASCO, M. F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. **Carbon**, v. 38, n. 14, p. 1995-2001, 2000. ISSN 0008-6223.

MORENO-PIRAJÁN, J. et al. Binary system Cu (II)/Pb (II) adsorption on activated carbon obtained by pyrolysis of cow bone study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 89, n. 1, p. 122-128, 2010. ISSN 0165-2370.

MORONEY, K. M. et al. Coffee extraction kinetics in a well mixed system. **Journal of Mathematics in Industry**, v. 7, n. 1, p. 1-19, 2016. ISSN 2190-5983.

MUHLNICKEL, T. The ins and outs of CO₂ decaffeination. **Tea Coffee Trade J**, v. 164, n. 9, p. 35-36, 1992.

MURANAKA, C. T. Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol. 2010.

MUSGRAVE, I. F. et al. Caffeine toxicity in forensic practice: possible effects and under-appreciated sources. **Forensic science, medicine, and pathology**, v. 12, n. 3, p. 299-303, 2016. ISSN 1547-769X.

MUSSATTO, S. I. et al. Extraction of antioxidant phenolic compounds from spent coffee grounds. **Separation and Purification Technology**, v. 83, p. 173-179, 2011. ISSN 1383-5866.

NABHOLZ, T. V. Nutrição esportiva: aspectos relacionados à suplementação nutricional. **São Paulo: Sarvier**, p. 409, 2007.

NAKAMURA, T. et al. Decolorization of acidic dye by charcoal from coffee grounds. **Journal of health science**, v. 49, n. 6, p. 520-523, 2003. ISSN 1344-9702.

NAM, S.-W. et al. Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 270, p. 144-152, 2014. ISSN 0304-3894.

NAMANE, A. et al. Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with ZnCl₂ and H₃PO₄. **Journal of hazardous materials**, v. 119, n. 1, p. 189-194, 2005. ISSN 0304-3894.

NAMASIVAYAM, C.; KAVITHA, D. IR, XRD and SEM studies on the mechanism of adsorption of dyes and phenols by coir pith carbon from aqueous phase. **Microchemical Journal**, v. 82, n. 1, p. 43-48, 2006. ISSN 0026-265X.

NAVARRETE, R. et al. Interactions of xanthenes with activated carbon. II. The adsorption equilibrium. **Applied surface science**, v. 252, p. 6026-6030, 2006. ISSN 0169-4332.

NCIBI, M. C. Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis. **Journal of hazardous materials**, v. 153, n. 1, p. 207-212, 2008. ISSN 0304-3894.

NETO, M.; DE OLIVEIRA, J. Remoção de arsênio de águas por adsorção em esferas de quitosana-ferro (III)-reticulada. 2010.

NJOKU, V. et al. Preparation of activated carbons from rambutan (*Nephelium lappaceum*) peel by microwave-induced KOH activation for acid yellow 17 dye adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 250, p. 198-204, 2014. ISSN 1385-8947.

NOURI, H.; OUEDERNI, A. Modeling of the dynamics adsorption of phenol from an aqueous solution on activated carbon produced from olive stones. **Journal of Chemical Engineering & Process Technology**, v. 2013, 2013. ISSN 2157-7048.

NUNES, D. **Preparação de carvão ativado a partir de torta prensada de *Raphanus sativus* L. e utilização para clarificação de soluções**. 2009. (Dissertação (Mestre em Ciência de Alimentos)). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

OLIVEIRA, L.; FRANCA, A. **Low-cost adsorbents from agri-food wastes**: Nova Science Publishers: New York, NY, USA: 171-209 p. 2008.

OLIVEIRA, L.; FRANCA, A. Conventional and non-conventional thermal processing for the production of activated carbons from agro industrial wastes. **Ed. James F. Kwiatkowski, Activated Carbon: Classifications**. Nova Science Publishers Inc, 2011.

OLIVEIRA, P. S. A. Remoção de azul de metileno numa coluna de adsorção com enchimento de casca de noz carbonizada. 2012.

OTAKE, Y.; JENKINS, R. G. Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous carbon by air and nitric acid treatment. **Carbon**, v. 31, n. 1, p. 109-121, 1993. ISSN 0008-6223.

PAL, S.; MUKHERJEE, S.; GHOSH, S. Nonlinear kinetic analysis of phenol adsorption onto peat soil. **Environmental earth sciences**, v. 71, n. 4, p. 1593-1603, 2014. ISSN 1866-6280.

PANUSA, A. et al. Recovery of natural antioxidants from spent coffee grounds. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 61, n. 17, p. 4162-4168, 2013. ISSN 0021-8561.

PARADKAR, M. M.; IRUDAYARAJ, J. Rapid determination of caffeine content in soft drinks using FTIR-ATR spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 78, n. 2, p. 261-266, 2002. ISSN 0308-8146.

PARK, H. S. et al. Effects of cosolvents on the decaffeination of green tea by supercritical carbon dioxide. **Food Chemistry**, v. 105, n. 3, p. 1011-1017, 2007. ISSN 0308-8146.

PASSOS, C. P. et al. Microwave Assisted Extraction of Carbohydrate-rich Fractions from Spent Coffee Grounds: Formulation of Biscuits Enriched in Dietary Fibre. **Trends in Carbohydrate Research**, v. 7, n. 1, 2015. ISSN 0975-0304.

PATEL, S. et al. Synthesis and characterisation of mesoporous bone char obtained by pyrolysis of animal bones, for environmental application. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 4, p. 2368-2377, 2015. ISSN 2213-3437.

PATIÑO, Y.; DÍAZ, E.; ORDÓÑEZ, S. Pre-concentration of nalidixic acid through adsorption-desorption cycles: Adsorbent selection and modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 486-494, 2016. ISSN 1385-8947.

PERUZZO, L. C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo**. 2003. Universidade Federal de Santa Catarina

PIETRZAK, R.; BANDOSZ, T. J. Activated carbons modified with sewage sludge derived phase and their application in the process of NO₂ removal. **Carbon**, v. 45, n. 13, p. 2537-2546, 2007. ISSN 0008-6223.

PUZIY, A. M. et al. Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin. **Carbon**, v. 43, n. 14, p. 2857-2868, 2005. ISSN 0008-6223.

PÉREZ-MARÍN, A. et al. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, n. 1, p. 122-131, 2007. ISSN 0304-3894.

RATH, M. Energy drinks: what is all the hype? The dangers of energy drink consumption. **Journal of the American Academy of Nurse Practitioners**, v. 24, n. 2, p. 70-76, 2012. ISSN 1745-7599.

REFFAS, A. et al. Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL. **Journal of hazardous materials**, v. 175, n. 1, p. 779-788, 2010. ISSN 0304-3894.

REIS, N.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Performance of diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy and chemometrics for detection of multiple adulterants in roasted and ground coffee. **LWT-Food Science and Technology**, v. 53, n. 2, p. 395-401, 2013. ISSN 0023-6438.

RIBEIRO, J. S.; SALVA, T. J.; FERREIRA, M. Chemometric studies for quality control of processed Brazilian coffees using drifts. **Journal of Food Quality**, v. 33, n. 2, p. 212-227, 2010. ISSN 1745-4557.

ROGERS, P. J.; RICHARDSON, N. J. Why do we like drinks that contain caffeine? **Trends in Food Science & Technology**, v. 4, n. 4, p. 108-111, 1993. ISSN 0924-2244.

RONGA, D. et al. Use of spent coffee ground compost in peat-based growing media for the production of basil and tomato potting plants. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 47, n. 3, p. 356-368, 2016. ISSN 0010-3624.

ROSSNER, A.; SNYDER, S. A.; KNAPPE, D. R. Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents. **water research**, v. 43, n. 15, p. 3787-3796, 2009. ISSN 0043-1354.

SALDAÑA, M.; MOHAMED, R.; MAZZAFERA, P. Supercritical carbon dioxide extraction of methylxanthines from mate tea leaves. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 17, n. 3, p. 251-260, 2000. ISSN 0104-6632.

SALDAÑA, M. et al. Decaffeination of guaraná seeds in a microextraction column using water-saturated CO₂. **The Journal of supercritical fluids**, v. 22, n. 2, p. 119-127, 2002. ISSN 0896-8446.

SALMAN, J.; NJOKU, V.; HAMEED, B. Batch and fixed-bed adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid onto oil palm frond activated carbon. **Chemical engineering journal**, v. 174, n. 1, p. 33-40, 2011. ISSN 1385-8947.

SANFORD, S. et al. Study of natural adsorbent chitosan and derivatives for the removal of caffeine from water. **Water Quality Research Journal of Canada**, v. 47, n. 1, p. 80-90, 2012. ISSN 1201-3080.

SANIKINI, H. et al. Total, caffeinated and decaffeinated coffee and tea intake and gastric cancer risk: results from the EPIC cohort study. **International Journal of Cancer**, v. 136, n. 6, p. E720-E730, 2015. ISSN 1097-0215.

SCHMAL, M. Cinética e reatores: aplicação na engenharia química: teoria e exercícios. **Editora Synergia. Rio de Janeiro**, 2010.

SENOL, A.; AYDIN, A. Solid-liquid extraction of caffeine from tea waste using battery type extractor: Process optimization. **Journal of food engineering**, v. 75, n. 4, p. 565-573, 2006. ISSN 0260-8774.

SEO, J.; JUNG, J. K.; SEO, S. Evaluation of nutritional and economic feed values of spent coffee grounds and Artemisia princeps residues as a ruminant feed using in vitro ruminal fermentation. **PeerJ**, v. 3, p. e1343, 2015. ISSN 2167-8359.

SFREDO, M. **Secagem de café para obtenção de bebidas finas, 2002. 197 f.** 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)–Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia

SHAFEEYAN, M. S. et al. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 89, n. 2, p. 143-151, 2010. ISSN 0165-2370.

SIEBENEICHLER, E. A. Características químicas e físicas de carvão de eucalipto (*Eucalyptus cloeziana*). 2011.

SILVA, D. D. C. Desenvolvimento de partículas magnéticas de quitosana modificadas com etilenodiamina e ferro (III) e seu emprego na remoção de arsênio (V) de águas. 2013.

SILVA, J. A. A. A. D. Remoção de amoxicilina de matrizes aquosas por adsorção em leito fixo com casca de amêndoa carbonizada. 2012.

SILVA, L.; FRANÇA, A.; OLIVEIRA, L. Comparison of chemical activation treatments aiming at the production of adsorbents based on spent coffee grounds. Comparison of chemical activation treatments aiming at the production of adsorbents based on spent coffee grounds. **ResearchGate**, 2011.

SILVA, N. C. D. Adsorção de antibióticos em meio aquoso utilizando diferentes adsorventes. 2015.

SILVA, W. **Produção de filtrantes ativados a partir de aproveitamento de resíduos: uma proposta para a proteção respiratória ocupacional**. 2015. Universidade Federal do Rio Grande do Sul

SILVERSTEIN, R. M. et al. **Spectrometric identification of organic compounds**. John Wiley & Sons, 2014. ISBN 0470616377.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. II. **The Journal of Chemical Physics**, v. 18, n. 8, p. 1024-1026, 1950. ISSN 0021-9606.

SNOEYINK, V. L.; WEBER, W. J. The surface chemistry of active carbon; a discussion of structure and surface functional groups. **Environmental Science & Technology**, v. 1, n. 3, p. 228-234, 1967. ISSN 0013-936X.

SOARES, A. G. **Adsorção de Gases em Carvão Ativado de Celulignina**. 2001. (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

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, & Soil Pollution**, v. 224, n. 3, p. 1-15, 2013. ISSN 0049-6979.

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, 2012. ISSN 0263-8762.

SOTELO, J. L. et al. Adsorption of pharmaceutical compounds and an endocrine disruptor from aqueous solutions by carbon materials. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 47, n. 7, p. 640-652, 2012. ISSN 0360-1234.

STUART, B. H. **Polymer analysis**. John Wiley & Sons, 2008. ISBN 0470511354.

SZYMAŃSKI, G. S. et al. The effect of the gradual thermal decomposition of surface oxygen species on the chemical and catalytic properties of oxidized activated carbon. **Carbon**, v. 40, n. 14, p. 2627-2639, 2002. ISSN 0008-6223.

TAVARES, C. et al. Isotermas de Adsorção de Cobre (II) sobre Biomassa Fúngica Morta. **Anais do IV Encontro Brasileiro sobre Adsorção–EBA, Rio de Janeiro–RJ**, p. 24-31, 2003.

TELLO, J.; VIGUERA, M.; CALVO, L. Extraction of caffeine from Robusta coffee (*Coffea canephora* var. Robusta) husks using supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 59, p. 53-60, 2011. ISSN 0896-8446.

THAKUR, S. K.; KONG, T. S.; GUPTA, M. Microwave synthesis and characterization of metastable (Al/Ti) and hybrid (Al/Ti+ SiC) composites. **Materials Science and Engineering: A**, v. 452, p. 61-69, 2007. ISSN 0921-5093.

THOMAS, H. C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. **Journal of the American Chemical Society**, v. 66, n. 10, p. 1664-1666, 1944. ISSN 0002-7863.

THOSTENSON, E.; CHOU, T.-W. Microwave processing: fundamentals and applications. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 30, n. 9, p. 1055-1071, 1999. ISSN 1359-835X.

TORRELLAS, S. Á. **Eliminación de contaminantes emergentes presentes en aguas mediante adsorción en lecho fijo**. 2014. Universidad Complutense de Madrid.

TORRELLAS, S. Á. et al. Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 788-798, 2015. ISSN 1385-8947.

TORRELLAS, S. Á. 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. ISSN 0263-8762.

TORRELLAS, S. Á. et al. Low-cost adsorbent for emerging contaminant removal in fixed-bed columns. **Chem. Eng. Trans**, v. 32, p. 61-66, 2013.

TREYBAL, R. E. Mass-transfer operations. **New York**, 1980.

TUNSON, J. Effects of Habitual Coffee Consumption on Cardiometabolic Disease, Cardiovascular Health, and All-cause Mortality. **Journal of Emergency Medicine**, v. 46, n. 5, p. 749, 2014. ISSN 0736-4679.

UTOMO, H. D.; HUNTER, K. A. Particle concentration effect: adsorption of divalent metal ions on coffee grounds. **Bioresource technology**, v. 101, n. 5, p. 1482-1486, 2010. ISSN 0960-8524.

VADIVELAN, V.; KUMAR, K. V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, n. 1, p. 90-100, 2005. ISSN 0021-9797.

VAN STRYDONCK, M.; BOUDIN, M.; DE MULDER, G. The carbon origin of structural carbonate in bone apatite of cremated bones. **Radiocarbon**, v. 52, n. 3, p. 578, 2010. ISSN 0033-8222.

VARDON, D. R. et al. Complete utilization of spent coffee grounds to produce biodiesel, bio-oil, and biochar. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 1, n. 10, p. 1286-1294, 2013. ISSN 2168-0485.

VUONG, Q. V.; ROACH, P. D. Caffeine in green tea: its removal and isolation. **Separation & Purification Reviews**, v. 43, n. 2, p. 155-174, 2014. ISSN 1542-2119.

WANG, C.-C.; SHEU, S.-R.; JANG, M.-J. Analysis of Supercritical Carbon Dioxide Extraction for the Caffeine and Epigallocatechin-3-Gallate in Green Tea. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 7, n. 2, p. 208-212, 2013. ISSN 1556-6560.

WEBER, W.; MORRIS, J. Kinetics of adsorption on carbon from solution. 1963.

WILLIAMSON, K. **Macroscale and microscale organic laboratory**. Heath: Toronto, 1989.

XU, K. et al. Neuroprotection by caffeine in the MPTP model of parkinson's disease and its dependence on adenosine A_{2A} receptors. **Neuroscience**, v. 322, p. 129-137, 2016. ISSN 0306-4522.

YADOJI, P. et al. Microwave sintering of Ni-Zn ferrites: comparison with conventional sintering. **Materials Science and Engineering: B**, v. 98, n. 3, p. 269-278, 2003. ISSN 0921-5107.

YAHYA, M. A.; AL-QODAH, Z.; NGAH, C. Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 46, p. 218-235, 2015. ISSN 1364-0321.

YANG, K. S. et al. Further carbonization of anisotropic and isotropic pitch-based carbons by microwave irradiation. **Carbon**, v. 40, n. 6, p. 897-903, 2002. ISSN 0008-6223.

YEN, H. Y.; LIN, C. P. Adsorption of Cd (II) from wastewater using spent coffee grounds by Taguchi optimization. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 24, p. 11154-11161, 2016. ISSN 1944-3994.

YOON, Y. H.; NELSON, J. H. Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life. **The American Industrial Hygiene Association Journal**, v. 45, n. 8, p. 509-516, 1984. ISSN 0002-8894.

YOUNGBERG, M. R. et al. Clinical and physiological correlates of caffeine and caffeine metabolites in primary insomnia. **Journal of clinical sleep medicine: JCSM: official publication of the American Academy of Sleep Medicine**, v. 7, n. 2, p. 196, 2011.

ZELDOWITSCH, J. Adsorption site energy distribution. **Acta phys. chim. URSS**, v. 1, p. 961-973, 1934.

ZOSEL, K. Process for recovering caffeine, US Pat. 1974.

ZUORRO, A.; LAVECCHIA, R. Spent coffee grounds as a valuable source of phenolic compounds and bioenergy. **Journal of Cleaner Production**, v. 34, p. 49-56, 2012. ISSN 0959-6526.