



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA



Aplicação de argilas e biossorventes na remoção da cafeína por adsorção

Autor: Daniel Arnold

Orientadora: Dra. Líliliana Amaral Féris

Coorientadora: Dra. Keila Guerra Pacheco Nunes

Porto Alegre, junho de 19

SUMÁRIO

SUMÁRIO	ii
AGRADECIMENTOS	iv
RESUMO	v
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE SÍMBOLOS	viii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	x
1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1 Poluentes emergentes.....	3
2.1.1 Cafeína.....	5
2.2 Adsorção.....	5
2.2.1 Isotermas de adsorção.....	6
2.2.2 Termodinâmica de sorção.....	9
2.2.3 Sólidos sorventes.....	11
3. Materiais e Métodos	13
3.1 Reagentes e soluções.....	13
3.2 Equipamentos.....	13
3.3 Sólidos sorventes.....	14
3.4 Ensaio de sorção.....	14
3.4.1 Construção das curvas de calibração.....	14
3.4.2 Ensaio de verificação da capacidade de sorção dos sólidos sorventes ..	15
3.4.3 Ensaio para análise da influência da concentração de sólido.....	15
3.4.4 Ensaio cinéticos.....	15
3.4.5 Ensaio de equilíbrio e termodinâmica.....	15
3.5 Caracterização do sólido sorvente.....	16

4. Resultados e discussões	18
4.1 Curva de calibração da cafeína	18
4.2 Capacidade de sorção dos sólidos sorventes.....	18
4.3 Efeito do pH e concentração de sólido sorvente na sorção	19
4.4 Cinética de sorção	21
4.5 Equilíbrio e termodinâmica de sorção.....	22
4.6 Caracterização do sólido sorvente.....	27
5. Conclusões	30
REFERÊNCIAS	31

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Engenharia Química, pela oportunidade de realizar minha formação.

Ao Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP), pela oportunidade de realizar a pesquisa do meu trabalho de conclusão.

A Profa. Liliana, por ter provido a orientação nesse presente trabalho, por ter me aceito no seu laboratório e me motivado na área de tratamento de efluentes.

A Keila, por sempre estar presente, pelo grande auxílio que proporcionou ao longo de toda a investigação do trabalho de conclusão e por todas as dúvidas explicadas (que não foram poucas).

A Luana e a Letícia, pela companhia animada no LASOP enquanto os experimentos demoravam para finalizar.

A minha chefe, Doris Demingos, por ter me proporcionado tempo ao longo desse semestre para que eu pudesse realizar o trabalho de conclusão.

E aos meus pais, Roberto e Sandra, por terem me proporcionado tudo que fosse necessário para meu ingresso e permanência na universidade, por todo amor e carinho, por serem os melhores pais possíveis.

RESUMO

Fármacos e produtos de cuidados pessoais compõem uma das categorias de poluentes emergentes com maior ocorrência. Várias pesquisas já indicam os efeitos negativos da acumulação desses compostos em diferentes ecossistemas. Devido ao tratamento convencional não ser eficiente na remoção desses poluentes, tecnologias de remoção como a adsorção são candidatas devido a sua comprovada eficiência. O carvão ativado é o adsorvente mais comum utilizado, mas apresenta problemas de viabilidade em projetos devido a seu alto custo. Este trabalho tem como objetivo o estudo da remoção da cafeína em solução aquosa através de adsorção em adsorventes de baixo custo (argilas e biossorventes). Foram realizados ensaios para a determinação do melhor sólido sorvente, para a verificação da influência do pH, da concentração de sólido sorvente e do tempo de contato. Os resultados obtidos demonstram que a cinética da adsorção na laponita no pH 4 e concentração de sólido sorvente 5 g.L^{-1} é muito rápida, com remoção superior a 90% em um minuto de tempo de contato, com um tempo de equilíbrio de 20 minutos. Estudos de equilíbrio foram realizados para a determinação dos parâmetros termodinâmicos com as condições de processo otimizadas nos ensaios anteriores. Foram testados modelos de isotermas de dois e três parâmetros em três temperaturas. Os modelos de três parâmetros de Redlich-Peterson e Sips foram representativos dos dados experimentais. Nos cálculos termodinâmicos, foi inferido que o processo ocorre espontaneamente em qualquer temperatura, é exotérmico e regido pela fisissorção. A caracterização do melhor sólido sorvente também foi realizada antes e após a adsorção.

Palavras-chave: Laponita, adsorção, argila, biossorvente

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Curva de calibração para a cafeína, $\lambda=273$ nm.....	18
Figura 2: Remoção da cafeína utilizando diferentes sólidos sorventes. Tempo de contato de 90 minutos, 5 g.L^{-1} de sólido sorvente. LP= Laponita, BT= Bentonita, BZ= Argila comercial, CCA= Cinza da Casca de Arroz	19
Figura 3: Remoção da cafeína alterando a massa de adsorvente e pH. Tempo de contato de 90 minutos, 5 g.L^{-1} de laponita.....	20
Figura 4: Concentração residual da cafeína alterando a massa de adsorvente e pH. Tempo de contato de 90 minutos, 5 g.L^{-1} de laponita.	20
Figura 5: Remoção da cafeína em diferentes tempos de contato	21
Figura 6: Gráfico comparativo das isotermas em $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$. FR= Freundlich, LA=Langmuir, TK=Temkin, DR=Dubinin-Raduschkchiv, RP=Redlich-Peterson, SI=Sips.....	23
Figura 7: Gráfico comparativo das isotermas em $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$. FR= Freundlich, LA=Langmuir, TK=Temkin, DR=Dubinin-Raduschkchiv, RP=Redlich-Peterson, SI=Sips.....	24
Figura 8: Gráfico comparativo das isotermas em $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$. FR= Freundlich, LA=Langmuir, TK=Temkin, DR=Dubinin-Raduschkchiv, RP=Redlich-Peterson, SI=Sips.....	25
Figura 9: Espectro comparativo obtido por FTIR da laponita antes da adsorção (LPA) e após a adsorção (LPD) de cafeína.....	27
Figura 10: Difratoograma comparativo obtido por DRX da laponita antes da adsorção (LPA) e após a adsorção (LPD) de cafeína.....	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores experimentais e parâmetros obtidos na temperatura de 30 °C	23
Tabela 2: Valores experimentais e parâmetros obtidos na temperatura de 40 °C	24
Tabela 3: Valores experimentais e parâmetros obtidos na temperatura de 50 °C	25
Tabela 4: Parâmetros termodinâmicos determinados pelas isotermas	26
Tabela 5: Resultados da análise de adsorção e dessorção de N ₂ na laponita	29

LISTA DE SÍMBOLOS

Q_{max} : capacidade máxima de adsorção do adsorvato no adsorvente (mg.g^{-1})

K_L : constante de adsorção de Langmuir (L.mg^{-1})

C_e : concentração de adsorvato em equilíbrio na fase fluida (mg.L^{-1})

Q_e : concentração de adsorvato em equilíbrio no adsorvente (mg.g^{-1})

K_F : constante de adsorção de Freundlich

R : constante universal dos gases

K_T : constante de adsorção de Temkin (L.mg^{-1})

b : constante de Temkin relacionado ao calor de sorção (J.mol^{-1})

T : temperatura

E : energia livre média de adsorção de Dubinin-Radushkevich (J.mol^{-1})

K_S : constante de adsorção de Sips (L.g^{-1})

c : heterogeneidade da superfície do sólido de Sips

K_{RP} : constante de adsorção de Redlich-Peterson (L.g^{-1})

α_{RP} : constante de adsorção de Redlich-Peterson (L.g^{-1})

n : parâmetro exponencial de Redlich-Peterson

ΔG_{ads} : variação líquida da energia livre de Gibbs de adsorção (J.mol^{-1})

ΔH_{ads} : variação líquida da entalpia de adsorção (J.mol^{-1})

ΔS_{ads} : variação líquida da entropia de adsorção ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

K_e : constante de adsorção adimensionalizada

K_{ads} : constante de adsorção de uma isoterma (L.mg^{-1})

MM : massa molar do adsorvato (g.mol^{-1})

$[\text{Adsorvato}]^0$: concentração padrão do adsorvato (1 mol.L^{-1})

γ : coeficiente de atividade

α : absortividade molar

l : caminho ótico percorrido na cubeta

N : número de pontos experimentais

P : número de parâmetros da isoterma.

R^2 : coeficiente de determinação

λ : comprimento de onda (nm)

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

NORMAN: network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances

CCA: cinza de casca de arroz

BA: biomassa de alga

EP: extrato de pimenteira

BT: bentonita

BZ: argila comercial

LP: laponita

LPA: laponita antes da adsorção

LPD: laponita após a adsorção

LA: Langmuir

FR: Freundlich

TK: Temkin

DR: Dubinin-Radushkevich

SI: Sips

RP: Redlich-Peterson

1. Introdução

Pesquisas apontam a detecção de um grande número de substâncias estranhas (não avaliadas anteriormente) em diferentes ecossistemas ao redor do globo. Entre essas substâncias exógenas se encontram fármacos e produtos de cuidados pessoais. Essas substâncias têm origem primariamente humana e são introduzidas ao meio ambiente de diferentes formas, mas principalmente pelo descarte de efluentes de Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs) e Estações de Tratamento de Águas (ETAs) em corpos de água e campos.

Dentre os fármacos e produtos de cuidados pessoais, está a cafeína. A cafeína é um fármaco encontrado em diferentes produtos e vários estudos demonstram sua presença persistente em diversos ecossistemas (SUN et al., 2016; LIN; YU; CHEN, 2016; YANG et al., 2017; LEE et al., 2019; DEY; BANO; MALIK, 2019), indicando que este composto não é removido devidamente no tratamento usual.

A maior parte das ETEs e ETAs não estão preparadas para remoção de poluentes emergentes. Para isso existem tecnologias que podem remover os contaminantes não retirados por processos convencionais. Dentre elas, encontra-se a adsorção, a qual vem sendo estudada devido a suas altas eficiências tanto de remoção, quanto energéticas (SOPHIA; LIMA, 2018).

A escolha do sólido sorvente apropriado para o processo é uma etapa chave. Escolha típica, o carvão ativado abrange altas remoções de muitos fármacos; porém, não representa uma alternativa de baixo custo e a regeneração do sólido é crucial para determinar a eficiência do processo (DHODAPKAR; GANDHI, 2019). Uma opção para a substituição do carvão ativado são as argilas e os biossorventes.

As argilas e biossorventes são considerados adsorventes de baixo custo por serem de fácil produção, obtenção ou até resíduos. Alguns desses sólidos são capazes de fornecer altas remoções de fármacos. Muitos estudos utilizando argilas (FIGUEROA; LEONARD; MACKAY, 2004; WANG et al., 2008; CHANG et al., 2009; PUTRA et al., 2009) e biossorventes (ANTUNES et al., 2012; AHSAN et al., 2018; SANTAUFEMIA; ABALDE; TORRES, 2019) demonstram a aplicabilidade desses sólidos à adsorção de fármacos.

O presente trabalho tem como objetivo geral a investigação da aplicação de argilas e biossorventes na remoção da cafeína em meio aquoso por adsorção.

Como objetivos específicos listam-se:

- i) avaliação da eficiência de remoção de cafeína por diferentes sólidos sorventes e a escolha de um sorvente para determinação das melhores condições de adsorção;
- ii) estudo da influência da concentração mássica de sólido sorvente no processo de adsorção;
- iii) estudo da influência do pH no processo;
- iv) avaliação do efeito do tempo considerando equilíbrio entre a concentração de adsorvato na fase aquosa com a concentração de adsorvato no adsorvente;
- v) estudo das interações sorvato-sorvente através da construção das isotermas de adsorção e o estudo comparativo com modelos de dois e três parâmetros; e
- vi) determinação dos parâmetros termodinâmicos de entalpia, entropia e energia livre Gibbs.

2. Revisão Bibliográfica

Nesta seção serão abordados os conceitos de poluentes emergentes, com ênfase nos fármacos e produtos de cuidados pessoais (principalmente a cafeína). Também será abordada a teoria do processo de adsorção, suas dinâmicas e o conceito de sólidos sorventes.

2.1 Poluentes emergentes

Nas últimas duas décadas, devido aos avanços tecnológicos nos métodos de detecção e análise, uma categoria em especial de contaminantes tem ganhado enfoque pela comunidade científica: os poluentes emergentes. Várias definições diferentes são atribuídas para descrever essa classe de poluentes, dentre elas a definição da NORMAN Network, que representa um centro de referências para a pesquisa de substâncias emergentes. Define poluentes emergentes como substâncias que atualmente não estão inclusas na rotina de programas de monitoração e que podem ser candidatas a regulação, dependendo da pesquisa em sua respectiva toxicidade, potenciais danos a saúde e monitoramento de sua ocorrência no meio-ambiente (NORMAN, 2019).

Usualmente encontrados em concentrações que variam de partes por bilhão (ppb, ng.L^{-1}) a partes por milhão (ppm, $\mu\text{g.L}^{-1}$), os poluentes emergentes são divididos em trinta classes diferentes baseadas na sua origem e uso (DEY; BANO; MALIK, 2019). Devido ao crescimento acelerado da indústria com mais de 4000 substâncias químicas novas sendo registradas por dia no Chemical Abstracts Service (CAS) (DULIO et al., 2018), a lista de poluentes emergentes cresce constantemente. Algumas categorias mais proeminentes devido a sua ocorrência e toxicidade são os pesticidas, substâncias químicas industriais, biocidas, lubrificantes, filtros solares, aditivos alimentícios e retardantes de chama.

Outra categoria de destaque são os fármacos e produtos de cuidados pessoais (FPCP). Estas substâncias representam uma das maiores fontes de poluentes emergentes de caráter persistente e com ocorrência mundial (KALIA, 2019). A maioria dos FPCP são compostos por estruturas complexas com diferentes ativos químicos (poucos ocorrem naturalmente) com meios de contaminação ao meio ambiente difusos, sendo a única origem rastreável suas respectivas plantas de produção. Os FPCP e praticamente todos os poluentes emergentes são de caráter antropogênico,

o que significa que sua presença no meio-ambiente é derivada da influência humana como resíduos hospitalares, domiciliares, industriais e agrícolas. O próprio consumo humano do fármaco libera na excreção, além de parte do FPCP que não foi metabolizada pelo organismo, metabólitos do composto parental que podem impor tanta toxicidade quanto a estrutura original (MICHAEL et al., 2014).

Há muitos estudos (CIZMAS et al., 2015; TAMURA et al., 2017; JAMIL, 2019) que abordam a potencial toxicidade das substâncias que englobam os FPCP e seus metabólitos, principalmente em ecossistemas aquosos; porém, ainda são demasiadamente poucos trabalhos de investigação considerando os inúmeros tipos de poluentes e os diferentes efeitos agudos e crônicos que estes podem ocasionar. Entre os diferentes organismos afetados pela presença dos FPCP, os organismos que se desenvolvem na água são os mais afetados devido a concentração dos poluentes ser a máxima nesse tipo de ecossistema. Peixes e algas tem seus metabolismos gravemente afetados pela exposição crônica a fármacos como diclofenaco (MEHINTO; HILL; TYLER, 2010; VANNINI et al., 2011). Outro efeito que a não remoção dos FPCP tem ocasionado é o desenvolvimento de bactérias patogênicas resistentes através da exposição a antibióticos (DOMINGUEZ; MEZA-RODRIGUEZ; 2019).

Com a presença e acumulação destes poluentes nos ecossistemas ocasionando efeitos negativos, a remoção destas substâncias se faz necessária. O ponto de retirada do poluente mais indicado é nas estações de efluentes (água, esgoto, hospitalar e industrial). Isso é devido a dois pontos principais:

- i) Os FPCP são considerados substâncias que elevam o padrão da qualidade de vida humana e indispensáveis para a manutenção da mesma na atualidade (tornando o cessamento da produção uma alternativa inviável para diminuir a contaminação por estes compostos);
- ii) A retirada do poluente quando já exposto ao ecossistema é extremamente difícil (SUI et al., 2015).

Entretanto, as estações de tratamento (em sua maior parte) não foram projetadas para a remoção deste tipo de substância, ocorrendo que muitos FPCP são removidos apenas em pequenas quantidades ou nem o são (ARCHER et al., 2017). Devido a isto, é de suma importância o desenvolvimento de tecnologias que permitam

a remoção de uma ampla gama de FPCP com suas mais variadas características físico-químicas e com uma alta eficiência na remoção.

Exemplos de tecnologias aplicadas a remoção destes poluentes são os biorreatores com membranas, a ozonização, processos foto-Fenton e a adsorção (DEY et al., 2019). Dentre as citadas, a técnica de adsorção é considerada um tratamento promissor para a remoção dos poluentes emergentes devido ao seu baixo custo para implementação, alta eficiência e design operacional simples (SOPHIA; LIMA, 2018).

2.1.1 Cafeína

A 1,3,7-trimetilxantina ($C_8H_{10}N_4O_2$), ou cafeína, é uma substância estimulante, altamente solúvel em água presente nos mais variados tipos de produto, dentre eles medicamentos analgésicos e bebidas. Devido a seu amplo consumo, a cafeína pode ser encontrada em diferentes concentrações em corpos de água (tanto em esgotos como nos efluentes de estações de tratamento de água, rios, lagos, oceanos e águas subterrâneas) ao redor de todo o globo. Essa substância também vem sendo utilizada como parâmetro para a mensuração da poluição por descargas de resíduos domiciliares em rios e águas superficiais. Devido a cafeína não possuir uma alta taxa de oxidação fotoquímica, ter uma alta solubilidade em água e não ser adsorvida em lodo ou solos, há a necessidade da implementação de técnicas auxiliares para promover a remoção do fármaco nas estações de tratamento (ÁLVAREZ-TORRELAS et al., 2015).

Assim como para a maioria dos poluentes emergentes, ainda são poucas as informações que podem ser encontradas na literatura a respeito dos efeitos da acumulação da cafeína no meio-ambiente. Há poucos estudos do potencial risco que a exposição a cafeína impõe aos ecossistemas aquáticos, tais como as populações de moluscos (AGUIRRE-MARTÍNEZ et al., 2015), girinos (SMITH; BURGETT, 2005) e bactérias (LAWRENCE et al., 2005). Ainda é necessária uma maior investigação para determinar e quantificar um limite específico para a concentração do fármaco em meio aquoso, assim como estudos de exposição crônica por gerações e aos metabólitos da cafeína.

2.2 Adsorção

A adsorção é um processo de separação baseado na concentração preferencial de algumas substâncias em solução (aquosa ou gasosa) sobre a superfície de um sólido (geralmente poroso). Difere da absorção que é um fenômeno de superfície não limitado pela solubilidade, mas sim pela isoterma relacionada ao processo.

As interações que regem a adsorção e ocorrem entre a espécie a ser adsorvida (adsorvato) com o sólido (adsorvente) podem ser classificadas entre naturezas químicas e físicas. Interações de natureza física (fisissorção) são conduzidas por forças fracas, tais como a de van der Waals. A fisissorção é considerada uma interação inespecífica. As interações de natureza química (quimissorção) envolvem a formação de ligações químicas através de trocas e partilhas de elétrons entre adsorvato e adsorvente. É considerada uma interação específica, onde não são todos os adsorventes que possuem sítios capazes de reagir quimicamente com o adsorvato (NASCIMENTO et al., 2014).

Visto seu variado mecanismo, o estudo da adsorção e suas variáveis é de suma importância para determinar a viabilidade do processo. Parâmetros como o pH do meio, por exemplo refletem na seletividade entre adsorvato e adsorvente através de mecanismos tais como a desprotonação do adsorvato (tornando a espécie negativamente carregada) e atribuindo a superfície dos sólidos caráter positivo ou negativo.

Algumas aplicações da adsorção são na descoloração, secagem e degomagem de produtos derivados do petróleo; como tratamento avançado e na remoção de substâncias orgânicas, odor, gosto e cor no tratamento de água; na recuperação de vapores de ácidos orgânicos; na desidratação de gases e em muitos outros tipos de processos (TIEN, 2019).

2.2.1 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção representam como a concentração do adsorvato na fase fluida (C_e , mg.L^{-1}) se relaciona com a concentração do adsorvato no adsorvente (Q_e , mg.g^{-1}) em uma determinada temperatura em condições de equilíbrio.

Considerada a base dos cálculos termodinâmicos, as isotermas de adsorção, com análise apropriada, permitem a obtenção de muitas variáveis de processo tais como a entalpia, a entropia, a capacidade máxima de adsorção do adsorvato no adsorvente (Q_{max} , mg.g^{-1}), a verificação dos fenômenos de mono e multicamada, a

quantificação das energias de sorção e para inferir caráter endotérmico ou exotérmico para a adsorção.

Existem diferentes modelos que tentam representar o comportamento da adsorção. Cada um dos modelos tem suas limitações de aplicabilidade, ou seja, devem ser utilizados conscientemente.

2.2.1.1 Isoterma de Langmuir

Das isotermas de dois parâmetros, a isoterma de Langmuir é uma das mais conhecidas e implementadas em estudos de adsorção. Esta isoterma foi construída para ser utilizada no estudo da adsorção de gases em superfícies sólidas, mas muitos sistemas de adsorção em meio aquoso conseguem ser representados de maneira considerável pela isoterma de Langmuir. Outro uso recorrente para a isoterma de Langmuir é para comparar a capacidade de adsorção de diferentes adsorventes. (AYAWEI et al., 2017)

Esta isoterma assume algumas condições para a ocorrência do processo de adsorção, sendo elas:

- i) A adsorção é homogênea e ocorre em um número fixo de sítios disponíveis no sólido sorvente;
- ii) Os sítios são uniformes entre si, ou seja, cada sítio disponível para a adsorção possui a mesma energia de ativação para a sorção;
- iii) Cada sítio interage com apenas uma molécula de adsorvato;
- iv) As substâncias adsorvidas não interagem entre si.

A isoterma de Langmuir prevê a formação de uma monocamada de adsorvato em torno do sólido adsorvente e pode ser representada pela Equação 1:

$$Q_e = \frac{Q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

Onde Q_{max} (mg.g⁻¹) representa a capacidade máxima de adsorção e K_L (L.mg⁻¹) representa a constante de adsorção de Langmuir.

2.2.1.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich, assim como a de Langmuir, é uma das mais utilizadas para a previsão de fenômenos de sorção; porém, ao contrário do cenário imposto para o mecanismo de adsorção por Langmuir, a isoterma de Freundlich assume a

heterogeneidade entre os sítios. A expressão dessa isoterma permite a definição da superfície heterogênea e a distribuição exponencial dos sítios ativos disponíveis e suas respectivas energias de ativação. A Equação 2 representa a isoterma de Freundlich:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

Onde K_F representa a constante de adsorção de Freundlich e n representa a intensidade do processo de adsorção.

Como é possível visualizar pela equação da isoterma de Freundlich, não há previsão de um limite máximo para a capacidade de adsorção, o que implica na formação de uma multicamada de adsorvato ao redor do adsorvente (esta forma de equacionamento reduz a aplicação da isoterma apenas para concentrações pequenas e intermediárias).

2.2.1.3 Isoterma de Temkin

A isoterma de Temkin é um modelo de dois parâmetros que considera em seu equacionamento interações indiretas entre adsorvato e adsorvente com a entalpia de adsorção de todas as moléculas da camada diminuindo linearmente com o aumento de sítios ocupados. É utilizada para sistemas com superfícies de energia heterogênea. A isoterma de Temkin está representada na Equação 3.

$$Q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e) \quad (3)$$

Onde K_T ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) é a constante de adsorção de Temkin, b é uma constante da isoterma relacionado ao calor de sorção ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$), R ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) é a constante universal dos gases e T (K) é a temperatura da isoterma.

2.2.1.4 Isoterma de Dubinin-Raduschkchiv

A isoterma de Dubinin-Radushkevich é de natureza empírica e prevê um mecanismo regido pelo preenchimento dos poros do sólido sorvente. Geralmente é aplicada a sistemas de adsorção que possuem distribuições gaussianas de energia ao longo de uma superfície heterogênea no sólido sorvente. Esta isoterma tem capacidade de descrever qualitativamente a adsorção de gases e vapores em sólidos microporosos. (AYAWEI et al., 2017)

A isoterma de Dubinin-Radushkevich está representada na Equação 4.

$$Q_e = Q_{max} \exp\left(\frac{RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)}{-2E^2}\right) \quad (4)$$

Onde Q_{max} (mg.g⁻¹) representa a capacidade máxima de adsorção e a constante E (J.mol⁻¹) representa a energia livre média de adsorção.

2.2.1.5 Isoterma de Sips

A isoterma de Sips é o resultado da combinação do equacionamento da isoterma de Langmuir e de Freundlich. É uma isoterma de três parâmetros representada na Equação 5.

$$Q_e = \frac{Q_{max} K_S C_e^c}{1 + K_S C_e^c} \quad (5)$$

Sendo Q_{max} (mg.g⁻¹) a capacidade máxima de adsorção, c é um parâmetro para descrever a heterogeneidade da superfície do sólido e K_S (L.g⁻¹) representa a constante de adsorção de Sips.

Verifica-se pelo equacionamento que, quando $c = 1$, a isoterma de Sips assume a forma da isoterma de Langmuir, determinando uma superfície homogênea.

2.2.1.6 Isoterma de Redlich-Peterson

A isoterma de Redlich-Peterson é outra isoterma de três parâmetros derivada das isotermas de Langmuir e Freundlich, similar a isoterma de Sips. Está representada na Equação 6.

$$Q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^n} \quad (6)$$

Sendo K_{RP} e α_{RP} (L.g⁻¹) as constantes de adsorção de Redlich-Peterson e n representando o parâmetro exponencial do modelo. Quando $n = 1$, o sistema assume a forma da isoterma de Langmuir.

2.2.2 Termodinâmica de sorção

Sendo a termodinâmica a área do estudo das trocas energéticas nas suas mais variadas formas, a investigação da termodinâmica de sorção permite a quantificação de parâmetros que descrevem qualitativamente o processo. Os principais parâmetros termodinâmicos analisados são a variação líquida da energia livre de Gibbs (ΔG_{ads} ,

J.mol⁻¹), a variação líquida da entalpia (ΔH_{ads} , J.mol⁻¹) e a variação líquida da entropia (ΔS_{ads} , J.mol⁻¹.K⁻¹). A uma determinada temperatura, os três parâmetros estão relacionados pela Equação 7.

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad (7)$$

A variação da energia livre de Gibbs (ΔG_{ads}) está relacionada a espontaneidade do processo, sendo processos espontâneos (isto é, que ocorrem sem influência externa) aqueles com $\Delta G_{ads} < 0$.

A variação da entalpia (ΔH_{ads}) é utilizada para descrever a natureza (física ou química) do mecanismo regente de sorção e seu caráter de troca térmica (endotérmica ou exotérmica). Devido a fisissorção envolver interações de natureza fraca (por exemplo, van der Waals), a energia liberada no sistema é de pequenas magnitudes. Usualmente a fisissorção é considerada como mecanismo regente para valores negativos de entalpia menores que 25 kJ.mol⁻¹. Em mecanismos regidos pela quimissorção, há o rompimento e formação de ligações químicas. A energia liberada nas reações é de magnitudes elevadas, sendo usualmente considerada a quimissorção em valores negativos de entalpia maiores que 40 kJ.mol⁻¹ (NASCIMENTO et al., 2014).

A variação da entropia (ΔS_{ads}) fornece informações a respeito da desorganização ou organização do sistema pela adsorção. Valores positivos de ΔS indicam que a adsorção promoveu uma maior desordem e (caso a variação da entalpia for negativa) informam a espontaneidade da adsorção em qualquer condição de temperatura. Valores negativos de ΔS_{ads} indicam que a interação entre adsorvato-adsorvente promoveu uma maior organização do sistema, limitando a espontaneidade da adsorção em temperaturas elevadas.

Para obter estes parâmetros termodinâmicos, relaciona-se a energia livre de Gibbs com a constante de adsorção através das Equações 8 e 9.

$$\Delta G_{ads} = -RT\ln(K_e) \quad (8)$$

$$\ln(K_e) = \frac{\Delta S_{ads}}{R} - \frac{\Delta H_{ads}}{RT} \quad (9)$$

Onde K_e representa a constante de adsorção adimensionalizada através da Equação 10.

$$K_e = \frac{(1000K_{ads}MM)[Adsorvato]^0}{\gamma} \quad (10)$$

Sendo K_{ads} ($L \cdot mg^{-1}$) a constante de adsorção obtida de uma isoterma, MM ($g \cdot mol^{-1}$) a massa molar do adsorvato, $[Adsorvato]^0$ a concentração padrão do adsorvato ($1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$) e γ o coeficiente de atividade. Para fins de cálculo, atribui-se valor unitário a γ considerando que a solução do adsorvato é muito diluída (LIMA et al., 2019).

Assim, obtendo o valor de K_e em diferentes temperaturas, é possível o cálculo da entropia e entalpia de adsorção do processo e uma compreensão da adsorção.

2.2.3 Sólidos sorventes

Sólido sorvente é a denominação utilizada para os materiais que irão atuar na remoção do sorvato do meio fluido (aquoso ou gasoso) através de interações físicas, iônicas e ou químicas. Caracterizam-se por serem compostos, geralmente, de estruturas altamente porosas que atribuem uma área superficial de contato interna de magnitude muito mais elevada quando comparada a área superficial externa do sólido.

São aplicados em diferentes cenários, tais como a secagem de gases através da adsorção de água em gel de sílica, alumina ou outros materiais inorgânicos porosos; recuperação de produtos de reação e, também, a remoção de poluentes orgânicos em meios aquosos.

Os principais adsorventes sólidos contemplam o carvão ativado (muito usado para a recuperação de vapor de ácidos orgânicos, remoção de compostos coloríficos de soluções líquidas e para a purificação da água), a alumina ativada (usada principalmente para a remoção de água na secagem de gases), a sílica ativada (usada na desidratação e na remoção de espécies tóxicas do ar), as zeólitas (usadas na separação de misturas de hidrocarbonetos) e os adsorventes poliméricos (mais caros que os demais sólidos sorventes e para usos mais seletivos) (TIEN, 2019).

Há inúmeros outros tipos de sólidos sorventes, mas duas categorias entram em destaque, pois além de possuírem boa eficiência no processo de adsorção, se caracterizam como adsorventes de baixo custo: as argilas e os biossorventes.

A utilização de argilas em processos de adsorção é muito investigada devido a sua estrutura possuir uma carga negativa líquida. Esta característica facilita a adsorção de compostos positivamente carregados, tais como cátions de metais pesados (WORCH, 2012). As argilas podem passar por tratamentos térmicos e químicos para modificação da estrutura porosa e funcionalização dos sítios da superfície do sólido, exemplo disto é a utilização de cátions orgânicos para a produção de argilas de caráter organofílico.

Os biossorventes, tal como o nome indica, são compostos por materiais biológicos usualmente derivados de fungos, bactérias, algas, resíduos agrícolas e industriais. Devido ao baixo custo do biossorvente, a promoção da remediação in situ e a não ocorrência de contaminações secundárias, essa categoria de sólido sorvente é considerada a com maior potencial para a substituição dos adsorventes comerciais tanto na remoção de fármacos, como na de metais, corantes e outros compostos orgânicos (RAJAPAKSHA et al., 2019). Tal como as argilas, a inserção de grupos funcionais por tratamento químico pode ser realizada, promovendo, assim, uma maior interação com o adsorvato.

Com uma vasta gama de sólidos disponíveis para a adsorção, a seleção do adsorvente adequado para a aplicação no processo é provavelmente a etapa mais importante do projeto. Fatores que devem receber atenção na seleção do sólido são:

- i) Alta capacidade de adsorção e seletividade em relação ao adsorvato;
- ii) Cinética de adsorção rápida, promovendo a maior sorção no menor tempo de contato;
- iii) Capacidade de regeneração do adsorvente, permitindo o seu reuso e evitando o descarte;
- iv) Fácil manipulação e compatibilidade com as condições de operação;
- v) Baixo custo de produção ou aquisição.

Os fatores citados representam somente alguns parâmetros para a escolha. Devido ao grande número de variáveis presentes no processo de adsorção, não há nenhum critério geral para a seleção do sólido (TIEN, 2019).

3. Materiais e Métodos

O presente capítulo visa esclarecer a metodologia e os materiais empregados para a elaboração deste trabalho, enfocando tanto na execução experimental dos ensaios como no método de análise utilizado para a obtenção dos dados. Todos os ensaios ocorreram em duplicata e nas instalações do Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

3.1 Reagentes e soluções

Foram preparadas soluções mãe de cafeína nas concentrações de 500, 1000 e 4000 ppm, através da dissolução de cafeína em pó (fornecida pela Sigma-Aldrich) em balões volumétricos posteriormente preenchidos com água destilada.

Para o ajuste de pH do meio, foram utilizadas soluções de HCl e NaOH em concentrações de 0,1 e 1 mol/L.

3.2 Equipamentos

Para a pesagem dos sólidos sorventes, foi utilizada uma balança analítica da marca Ohaus modelo AR3130.

Para a análise do pH, foi utilizado um medidor de pH da marca Ohaus modelo Starter 3100.

Para a agitação das misturas, foi utilizado um agitador de Wagner, modelo MA160BP da marca Marconi. Também foi utilizada uma incubadora shaker da marca DeLeo para promover a agitação das misturas em ambientes de temperatura controlada.

Para a separação dos sólidos sorventes da solução após o período de agitação, foram utilizados papéis filtros quantitativos e uma centrífuga refrigerada (Refrigerated Centrifuge Cientec, model CT 5000R) na velocidade de rotação de 4000 rpm por um período de dez minutos.

Para a análise da absorvância das amostras, foi utilizado um espectrofotômetro UV-VIS de absorção (Thermo Fisher Scientific, model Genesis 10S), configurado para o uso da lâmpada de deutério no comprimento de onda 273 nm.

3.3 Sólidos sorventes

Os sólidos sorventes empregados se dividem em bioissorventes e argilas.

Como bioissorventes foram utilizados a cinza de casca de arroz (CCA) obtida da empresa Pileco, o extrato de pimenteira (EP) e uma biomassa de alga (BA).

Como argilas foram utilizadas a bentonita (BT), uma argila comercial composta por uma mistura de argilas comuns fornecida pela Brasilminas (BZ) e a Laponita RD (LP).

3.4 Ensaio de sorção

3.4.1 Construção das curvas de calibração

Para a determinação da concentração de cafeína, foi construída uma curva de calibração através da análise de absorvância de soluções de cafeína com concentração conhecida.

Através da dissolução das soluções mãe, foram preparadas soluções de cafeína nas concentrações 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0; 30,0; 40,0; 50,0 e 60,0 ppm. Posteriormente, a absorvância das soluções foi analisada em espectrofotômetro no comprimento de onda 273 nm.

Os valores de absorvância obtidos foram relacionados através da Lei de Lambert-Beer representada na Equação 11:

$$\text{Absorvância} = \alpha lc \quad (11)$$

Devido a α e l (absortividade molar e caminho ótico percorrido na cubeta, respectivamente) serem constantes em todas as análises, a única variável é c , que representa a concentração da espécie no meio. Como α e l são constantes, pode-se tratá-los como uma única constante denominada b , que é o coeficiente angular da reta da curva de calibração. A obtenção das concentrações dos ensaios subsequentes é relacionada então através da absorvância medida e a constante b obtida através da curva de calibração. Representação do cálculo na Equação 12.

$$c = \frac{\text{Absorvância}}{b} \quad (12)$$

3.4.2 Ensaio de verificação da capacidade de sorção dos sólidos sorventes

Em frascos Schott contendo 100 mL de uma solução de cafeína a 30 ppm, foram inseridos 0,5 g de cada sólido sorvente para verificação da capacidade de remoção da cafeína. Cada sólido sorvente foi testado em três valores de pHs diferentes: um ácido, um intermediário e outro básico. Após 90 minutos em agitação, as misturas foram filtradas ou centrifugadas para análise de absorvância no espectrofotômetro. O sólido com os melhores resultados seguiu para os demais ensaios.

3.4.3 Ensaio para análise da influência da concentração de sólido

Para a análise do efeito da concentração de sólido na sorção, foram utilizados frascos Schott contendo 100 mL de solução de cafeína a 30 ppm com diferentes concentrações de sólido sorvente. As concentrações de sólido sorvente estudadas foram 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 g/L. Após 90 minutos, as soluções foram filtradas e então analisadas no espectrofotômetro.

Devido a um comportamento atípico da Laponita RD em concentrações de sólido baixas, o pH foi também variado ao longo do experimento de concentração para verificar sua influência nesse parâmetro. Os pHs estudados foram 2, 4 e 5.

3.4.4 Ensaio cinéticos

Para a obtenção dos parâmetros cinéticos de sorção foi seguida a seguinte metodologia: frascos Schott (contendo 100 mL de solução de cafeína a 30 ppm, ajustados ao pH ótimo e contendo a massa de sólido sorvente ideal obtidos dos experimentos anteriores) foram agitados nos tempos definidos de 1; 2,5; 10; 15; 20; 30; 50; 70; 120 e 150 minutos. Ao final de cada tempo de agitação, as soluções foram filtradas e então analisadas no espectrofotômetro.

Através dos dados obtidos, o tempo de contato então foi definido para os ensaios de equilíbrio e termodinâmica

3.4.5 Ensaio de equilíbrio e termodinâmica

Para a determinação dos parâmetros de equilíbrio e termodinâmica, foram utilizados Erlenmeyers de 125 mL contendo 100 mL de solução de cafeína em concentrações variáveis, ajustados ao valor de pH e concentração de sólido sorvente ótimos. Estes frascos foram então mantidos em agitação sob diferentes temperaturas

controladas em uma incubadora shaker. Após o tempo de agitação (o qual foi definido pelo ensaio cinético), as soluções foram então filtradas e a absorbância analisada no espectrofotômetro. As concentrações iniciais de cafeína utilizadas foram 10, 15, 30, 50, 70, 90, 120, 150, 200, 300, 400, 500, 1000, 2000, 3000 e 4000 ppm. As temperaturas estudadas foram 30, 40 e 50 °C.

Através dos dados obtidos, a representatividade das isotermas de Langmuir, Freundlich, Tempkin, Dubinin-Radushkevich, Sips e Redlich-Peterson foi então analisada e, também, a obtenção de parâmetros como a energia livre de Gibbs, a entalpia e a entropia do processo pôde ser realizadas.

Para a obtenção dos parâmetros de equilíbrio e termodinâmicos, foi utilizada a ferramenta Solver do software Microsoft Excel com objetivo de minimização da função de erro HYBRID (*Hybrid Fractional Error Function*) representada na Equação 13.

$$HYBRYD = 100 \times \frac{1}{N - P} \sum abs \left(\frac{Qe, exp - Qe, cal}{Qe, exp} \right) \quad (13)$$

Onde Qe, exp e Qe, cal representam, respectivamente, os valores experimentais e os calculados pelas isotermas da quantidade de adsorvato removida por grama de adsorvente. N representa o número de pontos experimentais e P representa o número de parâmetros da isoterma.

Para a determinação do coeficiente de determinação (R^2) entre os valores experimentais e os valores calculados pelos modelos, foram utilizadas as Equações 14 e 15.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(Qe, exp - Qe, cal)^2}{\sum(Qe, exp - Qe, expm)^2} \quad (14)$$

$$Qe, expm = \frac{\sum Qe, exp}{N} \quad (15)$$

3.5 Caracterização do sólido sorvente

Após a determinação do sólido sorvente de melhor capacidade de sorção nos ensaios anteriores, análises de FTIR e DRX foram realizadas para caracterizar o sólido antes e após o processo de sorção.

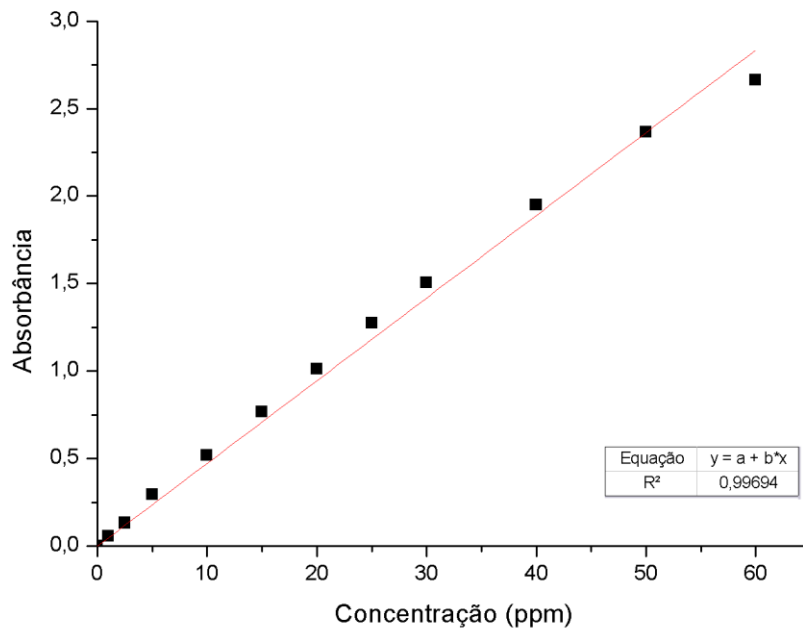
Análises de adsorção e dessorção de N₂ também foram realizadas para determinação da área superficial e tamanho de poro do sólido sorvente através dos métodos *single point* e *multi point* da isoterma BET (Brunauer, Emmett e Teller) e pelo método de BJH (Barrett, Joyner and Halenda).

4. Resultados e discussões

4.1 Curva de calibração da cafeína

A partir da análise das soluções preparadas em diferentes concentrações foi possível obter a curva de calibração para a cafeína representada na Figura 1.

Figura 1: Curva de calibração para a cafeína, $\lambda=273$ nm



Com $a = 0$ e o coeficiente angular $b = 0,0474$.

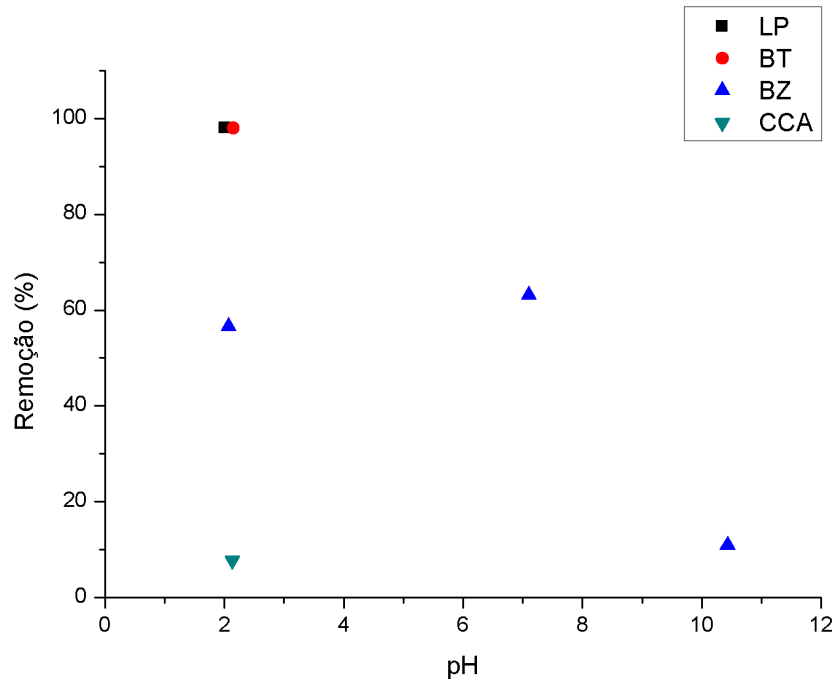
Devido às três soluções mãe preparadas terem obtido coeficientes angulares semelhantes quando analisadas, foi adotado como padrão o valor do coeficiente angular $b = 0,0474$ para as demais análises deste trabalho.

4.2 Capacidade de sorção dos sólidos sorventes

Na realização dos ensaios de sorção para a determinação do melhor sólido sorvente, os biossorventes biomassa de alga (BA) e extrato de pimenteira (EA) liberaram demasiadamente interferentes na solução, impossibilitando a análise no espectrofotômetro UV-VIS no comprimento de onda escolhido.

Para os demais sólidos sorventes, as remoções não nulas estão ilustradas na Figura 2:

Figura 2: Efeito do pH na remoção da cafeína utilizando diferentes sólidos sorventes. Tempo de contato de 90 minutos, 5 g.L^{-1} de sólido sorvente. LP= Laponita, BT= Bentonita, BZ= Argila comercial, CCA= Cinza da Casca de Arroz



Analisando os resultados apresentados na Figura 2, verificou-se que remoção da cafeína se torna altamente favorável em pHs ácidos utilizando a laponita (LP) e bentonita (BT); porém, verificou-se também nos experimentos que em pHs mais alcalinos a bentonita dispersa interferentes em solução (impossibilitando a análise no espectrofotômetro UV-VIS). Foi escolhida então a argila sintética Laponita RD para continuar os demais experimentos de sorção e caracterização.

Notou-se também o comportamento diferente do sólido BZ dos demais sólidos sorventes em relação ao pH. Uma hipótese para a causa dessa diferença é que BZ é composta por diferentes argilas (como informa seu fabricante) e estas apresentam diferentes dependências com o pH para sua capacidade de sorção da cafeína.

4.3 Efeito do pH e concentração de sólido sorvente na sorção

Após a laponita ter sido escolhida como o sólido sorvente para os demais ensaios, foram realizadas análises alterando os parâmetros de pH da solução e a concentração de sólido sorvente. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 3 e 4.

Figura 3: Efeito da massa de adsorvente em diferentes valores de pH na remoção da cafeína. Tempo de contato de 90 minutos, 5 g.L⁻¹ de laponita.

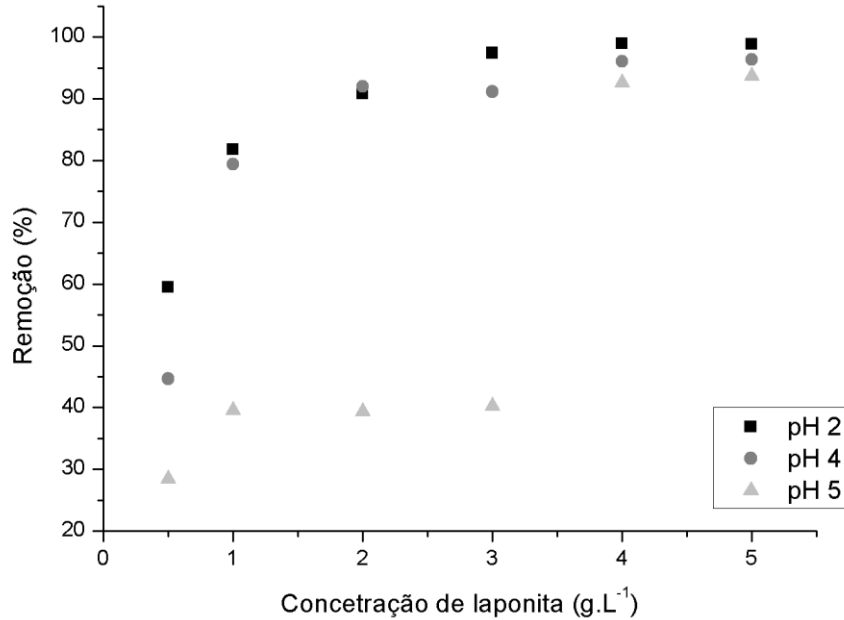
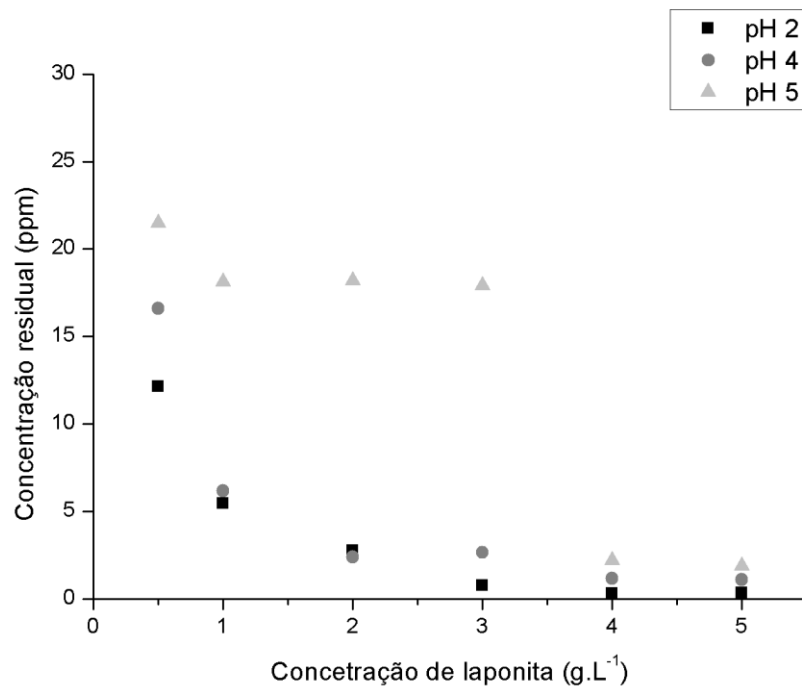


Figura 4: Concentração residual da cafeína em função da da massa de adsorvente em diferentes valores de pH. Tempo de contato de 90 minutos, 5 g.L⁻¹ de laponita.



Observando a Figura 4, verificou-se uma resposta nos resultados de porcentagem de remoção dependente da concentração mássica da laponita e do pH

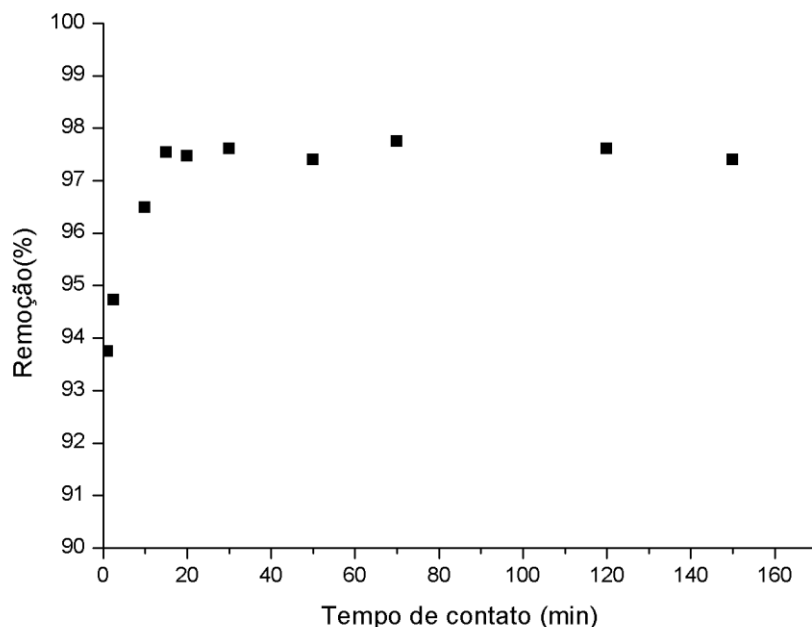
(evidenciado pela formação de dois “platôs”, o primeiro entre as concentrações de laponita 2 e 3 g.L⁻¹ e o segundo entre 4 e 5 g.L⁻¹. Esse comportamento já era esperado devido as dispersões de laponita em solução aquosa terem dissoluções de seus componentes em função desses dois parâmetros investigados (THOMPSON; BUTTERWORTH, 1992) (JATAV; JOSHI, 2014), alterando a sua superfície para a adsorção.

Através dos resultados obtidos, optou-se em utilizar soluções em pH em 4 e a concentração de sólido sorvente em 5 g.L⁻¹ como parâmetros otimizados para os ensaios subsequentes.

4.4 Cinética de sorção

Com os parâmetros pH e concentração de sólido sorvente fixados, respectivamente, nos valores 4 e 5 g.L⁻¹, os ensaios de cinética de sorção obtiveram os resultados demonstrados na Figura 5.

Figura 5: Influência do tempo de contato na remoção da cafeína.



Observando os resultados apresentados na Figura 5, visualizou-se que a cinética de remoção da cafeína pela laponita foi rápida, atingindo valores de remoção superiores a 90% depois de um minuto de tempo de contato.

O tempo de equilíbrio foi verificado em torno de vinte minutos para este sistema; porém, um valor maior que este foi adotado para os próximos ensaios para se ter certeza da ocorrência do equilíbrio de sorção.

Uma observação a ser feita é a cinética extremamente rápida da adsorção da cafeína em laponita (atingindo o equilíbrio em 20 minutos) quando comparada com outras argilas como a bentonita verde-lodo (OLIVEIRA; SILVA; VIEIRA, 2019) e a sepiolita (ALVAREZ et al., 2013) que apresentaram tempos de equilíbrio de magnitude de horas e dias respectivamente.

4.5 Equilíbrio e termodinâmica de sorção

Os ensaios de equilíbrio e termodinâmica de sorção foram executados com os parâmetros pH, concentração de sólido sorvente e tempo de contato fixados, respectivamente, em 4, 5 g.L⁻¹ e 90 minutos.

Através da ferramenta Solver do software Microsoft Excel e utilizando a função de erro HYBRID, os parâmetros das isothermas estudadas foram calculados. Os resultados experimentais e os parâmetros obtidos para cada isoterma nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C encontram-se nas Tabelas 1, 2 e 3 e nas Figuras 6, 7 e 8.

Tabela 1: Valores experimentais e parâmetros obtidos na temperatura de 30 °C

Experimental		30 °C			
Ce (mg.L ⁻¹)	Qe (mg.g ⁻¹)	Langmuir		Temkin	
0,612	1,878	Qmax	95,79	KT	1,958
0,548	2,890	KL	0,0522	b	242,39
1,224	5,755	R ²	0,914	R ²	0,881
1,392	9,722	HYBRID	22,07	HYBRID	22,83
2,321	13,536	Freundlich		Dubinin-Radushkevich	
3,354	17,329	KF	8,677	Qm	44,04
5,865	22,827	n	2,879	E	19,67
8,734	28,253	R ²	0,902	R ²	0,290
17,067	36,587	HYBRID	55,75	HYBRID	31,70
47,290	50,542	Sips		Redlich-Peterson	
91,943	61,611	KS	0,04427	Ar	0,147
142,398	71,520	c	0,846	Kr	5,734
532,322	93,536	qm	111,43	n	0,856
1453,866	109,227	R ²	0,970	R ²	0,996
2394,396	121,121	HYBRID	22,19	HYBRID	14,90
3403,488	119,302				

Figura 6: Gráfico comparativo das isotermas em 30 °C.
 FR= Freundlich, LA=Langmuir, TK=Temkin, DR=Dubinin-Raduschkchiv,
 RP=Redlich-Peterson, SI=Sips.

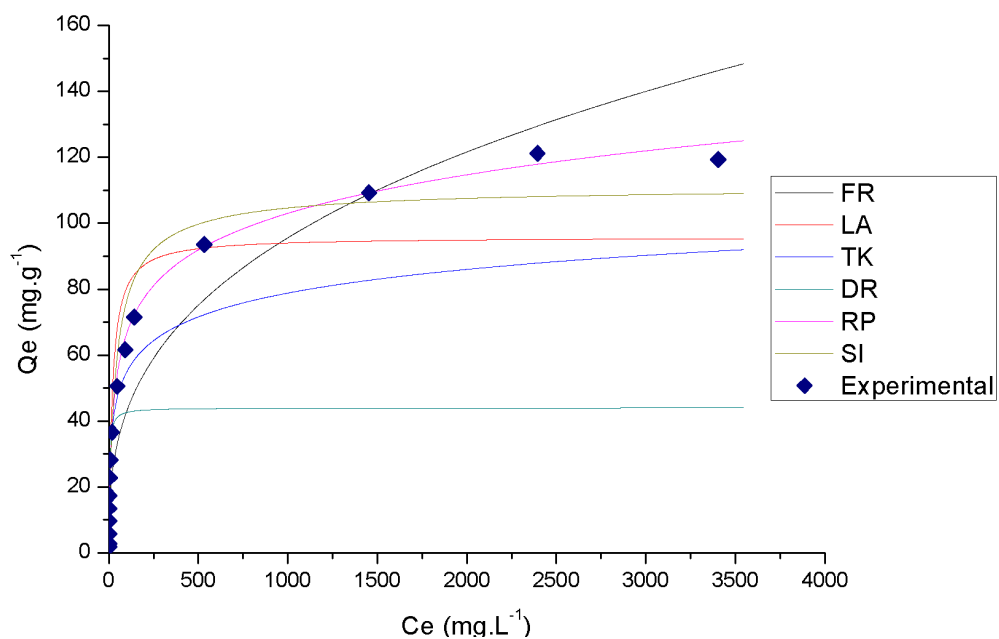


Tabela 2: Valores experimentais e parâmetros obtidos na temperatura de 40 °C

		40 °C			
Experimental		Langmuir		Temkin	
Ce (mg.L ⁻¹)	Qe (mg.g ⁻¹)	Qmax	KL	KT	b
0,506	1,899	86,286	0,0444	1,9961	299,22
0,696	2,861	0,921		0,815	
1,055	5,789	18,54		26,64	
1,878	9,624				
4,599	13,080				
4,620	17,076	Freundlich		Dubinin-Radushkevich	
6,983	22,603	KF	5,663	Qm	69,66
11,961	27,608	n	2,536	E	12,375
22,720	35,456	R ²	0,835	R ²	0,790
59,245	48,151	42,90		44,12	
102,843	59,431	Sips		Redlich-Peterson	
165,076	66,985	KS	0,0412	Ar	0,1665
584,359	83,128	c	0,793	Kr	5,453
1494,300	101,140	qm	107,77	n	0,8473
2457,684	108,463	R ²	0,983	R ²	0,997
3463,260	107,348	16,68		11,05	

Figura 7: Gráfico comparativo das isotermas em 40 °C.
 FR= Freundlich, LA=Langmuir, TK=Temkin, DR=Dubinin-Raduschkchiv,
 RP=Redlich-Peterson, SI=Sips.

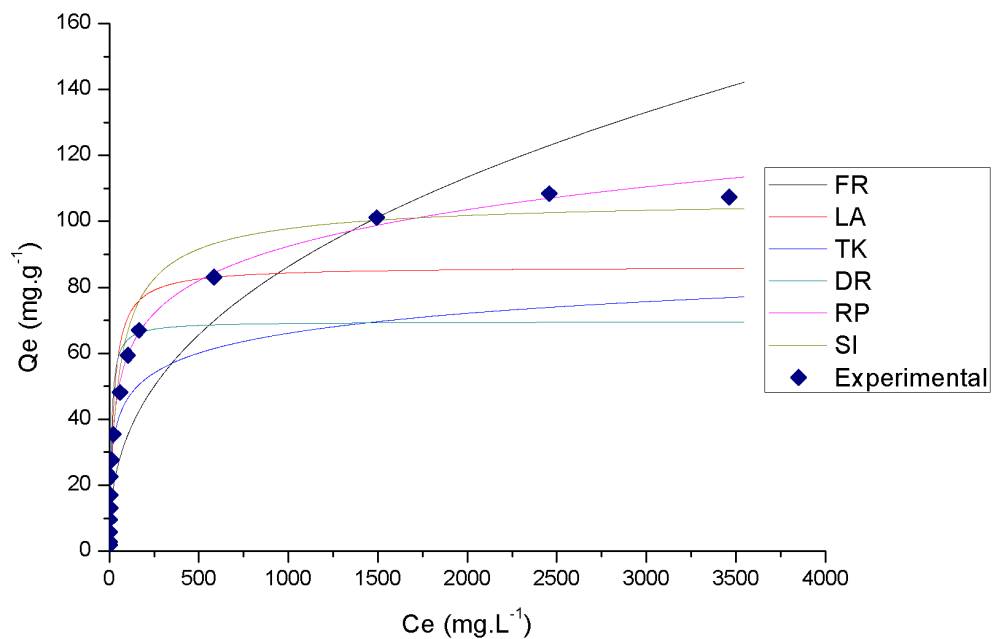
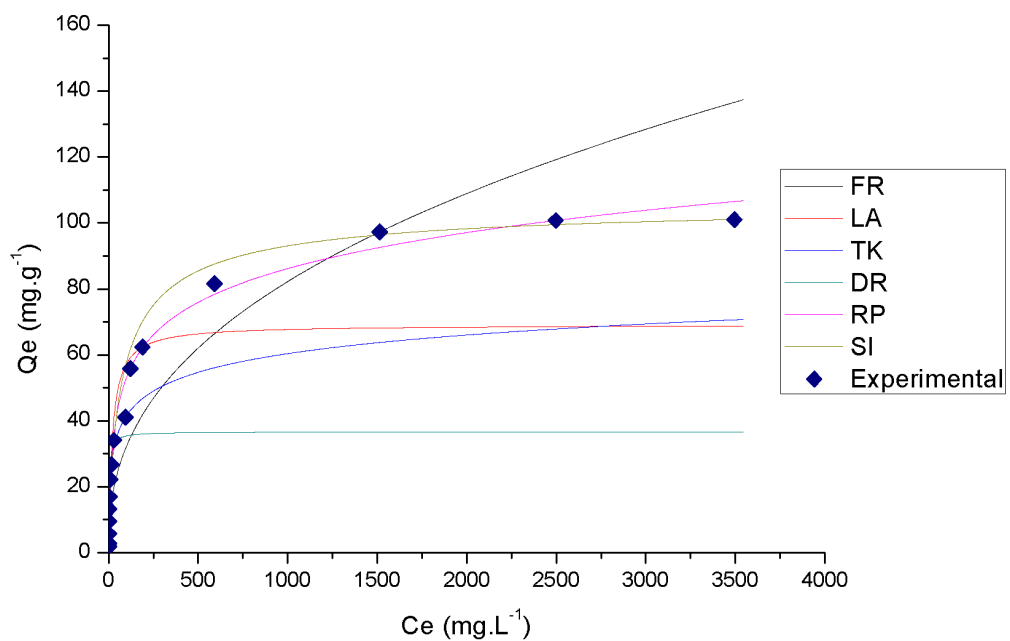


Tabela 3: Valores experimentais e parâmetros obtidos na temperatura de 50 °C

		50 °C			
Experimental		Langmuir		Temkin	
Ce (mg.L ⁻¹)	Qe (mg.g ⁻¹)	Qmax		KT	
0,728	1,854	69,09		1,613	
0,875	2,825	KL	0,0486	b	328,75
1,403	5,719	R ²	0,824	R ²	0,788
2,278	9,544	HYBRID	22,16	HYBRID	18,60
3,766	13,247	Freundlich		Dubinin-Radushkevich	
5,401	16,920	KF	4,985	Qm	36,65
8,744	22,251	n	2,4645	E	19,72
16,539	26,692	R ²	0,833	R ²	0,235
29,517	34,097	HYBRID	43,10	HYBRID	30,45
94,580	41,084	Sips		Redlich-Peterson	
120,599	55,880	KS	0,00361	Ar	0,137
188,458	62,308	c	0,757	Kr	4,048
592,094	81,581	qm	106,82	n	0,842
1513,638	97,272	R ²	0,977	R ²	0,989
2496,360	100,728	HYBRID	21,67	HYBRID	14,95
3494,904	101,019				

Figura 8: Gráfico comparativo das isotermas em 50 °C.
 FR= Freundlich, LA=Langmuir, TK=Temkin, DR=Dubinin-Raduschkchiv,
 RP=Redlich-Peterson, SI=Sips.



A partir dos resultados obtidos das isotermas de dois parâmetros (Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich), apresentados nas Tabelas 1, 2 e 3, foi possível verificar que nenhuma isoterma de dois parâmetros obteve boa correlação com os dados experimentais em todas as três temperaturas (isoterma de Langmuir obteve representatividade razoável apenas nas temperaturas de 30 e 40 °C). Uma hipótese é que o mecanismo da sorção não é tão simples para ser representado por equações que assumem demasiadas simplificações.

Analisando as Tabelas 1, 2 e 3, visualizou-se pelo R^2 próximo a 1 que ambas as isotermas de três parâmetros (Sips e Redlich-Peterson) foram capazes representar eficientemente a adsorção da cafeína na laponita nas três temperaturas estudadas. Por isso, as constantes de adsorção dos dois modelos de três parâmetros foram utilizadas para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos.

Analisando os resultados apresentados nas Tabelas 1, 2 e 3, foi possível verificar, também, que o processo tem natureza exotérmica devido ao decaimento da capacidade de adsorção experimental com o aumento da temperatura.

Os resultados obtidos para os parâmetros termodinâmicos a partir das constantes de adsorção de Redlich-Peterson e Sips nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C estão representados na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros termodinâmicos determinados pelas isotermas

Utilizando a constante de adsorção de Redlich-Peterson					
T (K)	ΔG_{ads} (kJ.mol ⁻¹)	ΔH_{ads} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS_{ads} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	HYBRYD	R ²
303,15	-35,092	-14,29	68,62	0,944	0,892
313,15	-36,118				
323,15	-36,471				
Utilizando a constante de adsorção de Sips					
T (K)	ΔG_{ads} (kJ.mol ⁻¹)	ΔH_{ads} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS_{ads} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	HYBRYD	R ²
303,15	-22,833	-7,11	51,88	0,536	0,981
313,15	-23,398				
323,15	-23,790				

Apesar da isoterma de Redlich-Peterson ter fornecido as isotermas com as menores diferenças em relação aos valores experimentais, a isoterma de Sips foi

capas de correlacionar os parâmetros termodinâmicos eximamente. Hipótese para isso é devido a isoterma de Redlich-Peterson ser regida por duas constantes de adsorção diferentes.

Confirma-se pelo valor negativo do ΔH_{ads} que o processo de adsorção da cafeína na laponita é um processo exotérmico (como evidenciado anteriormente nas isotermas). Além disso, o valor de $\Delta S_{ads} > 0$ indica que o processo é espontâneo sob qualquer condição.

Outra informação que o valor de ΔH_{ads} provém é que o mecanismo predominante de adsorção provavelmente é de natureza física, tal como interações de van der Waals e ou eletrostáticas. Evidência disto é o baixo magnitude de ΔH_{ads} , característico de processos de fisissorção. Mecanismos de adsorção de natureza química (quimissorção) apresentam valores de $\Delta H_{ads} > 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (CRINI; BADOT, 2008) devido a magnitude das energias de ligação ser consideravelmente maior que as interações de natureza fraca que regem a fisissorção.

4.6 Caracterização do sólido sorvente

Para a caracterização da laponita foram empregadas as técnicas de FTIR, DRX e adsorção e dessorção de N_2 . Os espectros de FTIR e DRX estão representados nas Figuras 9 e 10.

Figura 9: Espectro comparativo obtido por FTIR da laponita antes da adsorção (LPA) e após a adsorção (LPD) de cafeína.

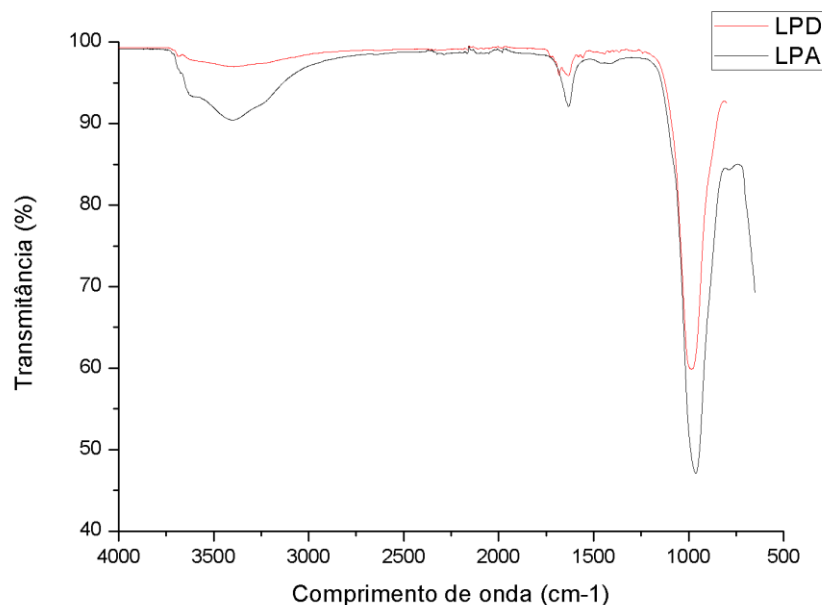
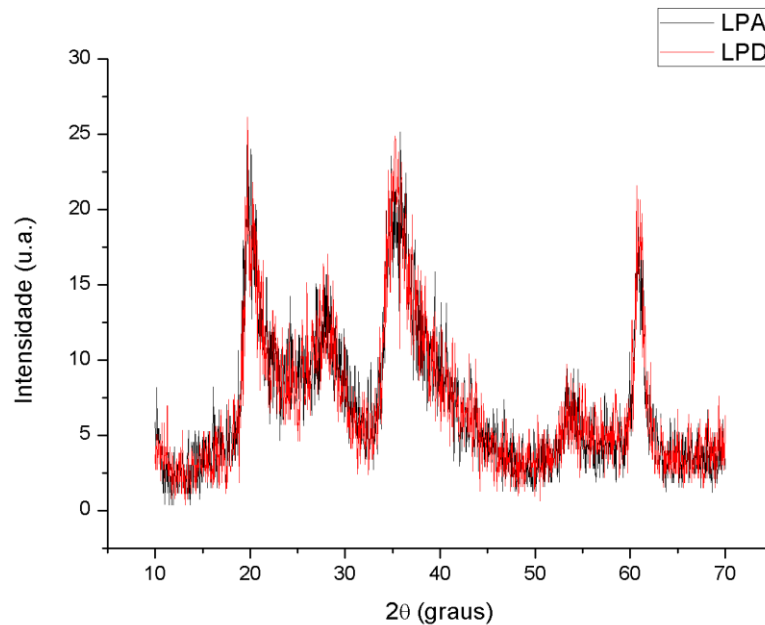


Figura 10: Difratoograma comparativo obtido por DRX da laponita antes da adsorção (LPA) e após a adsorção (LPD) de cafeína.



Através do espectro de FTIR, apresentado na Figura 9, foi possível identificar uma banda larga e de baixa intensidade em torno de 3450 e 1650 cm^{-1} , referente a estiramentos OH- da camada de silicato. Em torno de 1000 cm^{-1} , foi observado o estiramento intenso referente a ligação Si-O- (DYAB et al., 2014). Foi verificado que após a adsorção não houve mudança evidente na estrutura química da laponita devido a ausência de novos picos. O decaimento na intensidade dos picos de OH- e de Si-O- dão indícios que estes sítios podem ter atividade no processo de adsorção da cafeína (WENG; WU, 2012). Uma hipótese é a substituição dos radicais OH e O por grupamentos apolares da molécula de cafeína. Outra possibilidade para o decaimento na intensidade dos picos de OH- é devido a amostra após a adsorção ter passado por secagem em estufa, diminuindo o grau de hidratação do sólido.

Visualizando o difratograma de DRX, apresentado na Figura 10, foi possível verificar que não houve mudança aparente na estrutura cristalina do adsorvente. Além disso, notou-se as reflexões características da laponita em $2\theta = 19,7^\circ$, $27,9^\circ$, $34,8^\circ$, $53,4^\circ$ e $60,8^\circ$ (HUSSAIN et al., 2013); porém, a técnica não cobriu a reflexão do plano basal que normalmente se encontra em $2\theta = 6,3^\circ$.

Através da análise da adsorção e dessorção de N_2 na laponita, foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Resultados da análise de adsorção e dessorção de N₂ na laponita

Parâmetro	BJH	MBET	SBET
Área superficial (m ² .g ⁻¹)	352,134	316,664	319,4817
Diâmetro de poro (nm)	3,8414		
Volume do poro (cm ³ .g ⁻¹)	0,223		

Analisando os resultados apresentados na Tabela 5, verificou-se a alta área superficial da laponita em todos os métodos de análises (acima de 300 m².g⁻¹). Característica esta desejável para os processos de sorção, devido a existência de uma maior superfície de contato para interação adsorvato-adsorvente.

O tipo de poro identificado neste sólido sorvente é definido como mesoporo pela IUPAC (poros entre 2 e 500 nm); porém, o resultado obtido está no limiar da classificação para microporo (diâmetros menores que 2 nm).

5. Conclusões

Através da investigação realizada foi possível inferir que:

i) em relação aos sólidos sorventes estudados, a Laponita RD foi o sólido que apresentou a melhor capacidade de adsorção não liberando interferentes no meio e impossibilitando a análise no espectrofotômetro;

ii) os melhores parâmetros para o favorecimento da adsorção da cafeína na laponita foram: Ph 4 e concentração de adsorvente 5 g.L^{-1} ;

iii) a cinética de adsorção da cafeína na laponita foi rápida nos parâmetros otimizados, com remoções superiores a 90% em apenas um minuto de tempo de contato entre adsorvente e adsorvato;

iv) as isotermas de dois parâmetros forneceram uma menor representação dos dados experimentais, enquanto as isotermas de três parâmetros (Sips e Redlich-Peterson) obtiveram boas correlações na faixa de concentrações estudadas;

v) a adsorção da cafeína na laponita é um processo espontâneo sob qualquer condição, exotérmico, promotor de entropia e com contribuição majoritariamente entálpica;

vi) a adsorção da cafeína na laponita compreende mecanismos regidos por forças de natureza física;

vii) a laponita apresentou uma área superficial considerável e é constituída por mesoporos.

O presente trabalho pode concluir então, que a utilização de argilas para a remoção de fármacos (como o presente sistema) apresenta potencial para substituir os adsorventes comerciais. Sugestões de estudos posteriores devem englobar a capacidade de regeneração da laponita; estudos de adsorção competitiva; estudos de adsorção com um efluente de estação de tratamento real e também estudos de adsorção realizados com métodos de análise capazes de eliminar a interferência de outros compostos para os biossorventes extrato de pimenteira e biomassa de alga, como o uso de HPLC.

REFERÊNCIAS

- AGUIRRE-MARTÍNEZ, G. V.; DELVALLS, A. T.; MARTÍN-DÍAZ, M. L. Yes, caffeine, ibuprofen, carbamazepine, novobiocin and tamoxifen have an effect on *Corbicula fluminea* (Müller, 1774). *Ecotoxicology And Environmental Safety*, v. 120, p.142-154, 2015.
- AHSAN, M. A.; JABBARI, V.; ISLAM, M. T.; KIM, H.; ANGEL, J. H.; LIN, Y.; DÍAZ-MORENO, C. A.; LOPEZ, J.; GARDEA-TORRESDEY, J.; NOVERON, J. C. Green synthesis of a highly efficient biosorbent for organic, pharmaceutical, and heavy metal pollutants removal: Engineering surface chemistry of polymeric biomass of spent coffee waste. *Journal Of Water Process Engineering*, v. 25, p.309-319, 2018.
- ALVAREZ, S.; SOTELO, J. L.; OVEJERO, G.; RODRÍGUEZ, A.; GARCÍA, J. Low cost adsorbent for emerging contaminant removal in fixed-bed columns. *Chemical Engineering Transactions*, v. 32, p.61-66, 2013.
- ÁLVAREZ-TORRELLAS, S.; RODRÍGUEZ, A.; OVEJERO, G.; GÓMEZ, J. M.; GARCÍA, J. Removal of caffeine from pharmaceutical wastewater by adsorption: influence of NOM, textural and chemical properties of the adsorbent. *Environmental Technology*, v. 37, n. 13, p.1618-1630, 2015.
- ANTUNES, M.; ESTEVES, V. I.; GUÉGAN, R.; CRESPO, J. S.; FERNANDES, A. N.; GIOVANELA, M. Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse. *Chemical Engineering Journal*, v. 192, p.114-121, 2012.
- ARCHER, E.; PETRIE, B.; KASPRZYK-HORDERN, B.; WOLFAARDT, G. M. The fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), endocrine disrupting contaminants (EDCs), metabolites and illicit drugs in a WWTW and environmental waters. *Chemosphere*, v. 174, p.437-446, 2017.
- AYAWEI, N.; EBELEGI, A. N.; WANKASI, D. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal Of Chemistry*, v. 2017, p.1-11, 2017.
- CHANG, P.; LI, Z.; JIANG, W.; JEAN, J. Adsorption and intercalation of tetracycline by swelling clay minerals. *Applied Clay Science*, v. 46, n. 1, p.27-36, 2009.

CIZMAS, L.; SHARMA, V. K.; GRAY, C. M.; MCDONALD, T. J. Pharmaceuticals and personal care products in waters: occurrence, toxicity, and risk. *Environmental Chemistry Letters*, v. 13, n. 4, p.381-394, 2015.

CRINI, G.; BADOT, P. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress In Polymer Science*, v. 33, n. 4, p.399-447, 2008.

DEY, S.; BANO, F.; MALIK, A. Pharmaceuticals and personal care product (PPCP) contamination—a global discharge inventory. *Pharmaceuticals And Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology*, p.1-26, 2019.

DHODAPKAR, R. S.; GANDHI, K. N. Pharmaceuticals and personal care products in aquatic environment: chemicals of emerging concern?. *Pharmaceuticals And Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology*, p.63-85, 2019.

DOMÍNGUEZ, D. C.; MEZA-RODRIGUEZ, S. M.. Development of antimicrobial resistance: future challenges. *Pharmaceuticals And Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology*, p.383-408, 2019.

DULIO, V.; BAVEL, B. V.; BRORSTRÖM-LUNDÉN, E.; HARMSEN, J.; HOLLENDER, J.; SCHLABACH, M.; SLOBODNIK, J.; THOMAS, K.; KOSCHORRECK, J. Emerging pollutants in the EU: 10 years of NORMAN in support of environmental policies and regulations. *Environmental Sciences Europe*, v. 30, n. 1, 2018.

DYAB, A. K. F.; AL-LOHEDAN, H. A.; ESSAWY, H. A.; EL-MAGEED, A. I. A.; TAHA, F. Fabrication of core/shell hybrid organic–inorganic polymer microspheres via Pickering emulsion polymerization using laponite nanoparticles. *Journal Of Saudi Chemical Society*, v. 18, n. 5, p.610-617, 2014.

FIGUEROA, R. A.; LEONARD, A.; MACKAY, A. A. Modeling Tetracycline Antibiotic Sorption to Clays. *Environmental Science & Technology*, v. 38, n. 2, p.476-483, 2004.

HUSSAIN, S. A.; CHAKRABORTY, S.; BHATTACHARJEE, D. Fabrication and characterization of polymer-clay nanocomposites using Layer-by-layer self assembled technique. *Conference on Recent Trends of Research in Physics*, 2013.

JAMIL, K. Health effects of pharmaceuticals and personal care products. *Pharmaceuticals And Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology*, p.115-128, 2019.

JATAV, S.; JOSHI, Y. Chemical stability of Laponite in aqueous media. *Applied Clay Science*, v. 97-98, p.72-77, 2014.

KALIA, V. C. Pharmaceutical and personal care product contamination: a global scenario. *Pharmaceuticals And Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology*, p.27-61, 2019.

LAWRENCE, J. R.; SWERHNE, G. D. W.; WASSENAAR, L. I.; NEU, T. R. Effects of selected pharmaceuticals on riverine biofilm communities. *Canadian Journal Of Microbiology*, v. 51, n. 8, p.655-669, 2005.

LEE, H.; KIM, K. Y.; HAMM, S.; KIM, M.; KIM, H. K.; OH, J. Occurrence and distribution of pharmaceutical and personal care products, artificial sweeteners, and pesticides in groundwater from an agricultural area in Korea. *Science Of The Total Environment*, v. 659, p.168-176, 2019.

LIMA, E. C.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; MORENO-PIRAJÁN, J. C.; ANASTOPOULOS, I. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal Of Molecular Liquids*, v. 273, p.425-434, 2019.

LIN, T.; YU, S.; CHEN, W. Occurrence, removal and risk assessment of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in an advanced drinking water treatment plant (ADWTP) around Taihu Lake in China. *Chemosphere*, v. 152, p.1-9, 2016.

MEHINTO, A. C.; HILL, E. M.; TYLER, C. R. Uptake and Biological Effects of Environmentally Relevant Concentrations of the Nonsteroidal Anti-inflammatory Pharmaceutical Diclofenac in Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environmental Science & Technology*, v. 44, n. 6, p.2176-2182, 2010.

MICHAEL, I.; VASQUEZ, M. I.; HAPESHI, E.; HADDAD, T.; BAGINSKA, E.; KÜMMERER, K.; FATTA-KASSINOS, D. Metabolites and Transformation Products of Pharmaceuticals in the Aquatic Environment as Contaminants of Emerging Concern. *Transformation Products Of Emerging Contaminants In The Environment*, p.413-458, 2014.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; C. RAULINO, G. S. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais, Fortaleza: Imprensa Universitária, 256 p., 2014.

NORMAN NETWORK. Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances. Emerging substances. Disponível em: <<https://www.norman-network.net/?q=node/19>>. Acesso em: 18 de maio de 2019.

OLIVEIRA, M. F.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Equilibrium and kinetic studies of caffeine adsorption from aqueous solutions on thermally modified Verde-lodo bentonite. *Applied Clay Science*, v. 168, p.366-373, 2019.

PUTRA, E. K.; PRANOWO, R.; SUNARSO, J.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. *Water Research*, v. 43, n. 9, p.2419-2430, 2009.

RAJAPAKSHA, A. U.; PREMARATHNA, K. S. D.; GUNARATHNE, V.; AHMED, A.; VITHANAGE, M. Sorptive removal of pharmaceutical and personal care products from water and wastewater. *Pharmaceuticals And Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology*, p.213-238, 2019.

SANTAEUFEMIA, S.; ABALDE, J.; TORRES, E. Eco-friendly rapid removal of triclosan from seawater using biomass of a microalgal species: Kinetic and equilibrium studies. *Journal Of Hazardous Materials*, v. 369, p.674-683, 2019.

SMITH, G. R.; A BURGETT, A. Effects of Three Organic Wastewater Contaminants on American Toad, *Bufo americanus*, Tadpoles. *Ecotoxicology*, v. 14, n. 4, p.477-482, 2005.

SOPHIA, C. A.; LIMA, E. C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Ecotoxicology And Environmental Safety*, v. 150, p.1-17, 2018.

SUI, Q.; CAO, X.; LU, S.; ZHAO, W.; QIU, Z.; YU, G. Occurrence, sources and fate of pharmaceuticals and personal care products in the groundwater: A review. *Emerging Contaminants*, v. 1, n. 1, p.14-24, 2015.

SUN, Q.; LI, Y.; LI, M.; ASHFAQ, M.; LV, M.; WANG, H.; HU, A.; YU, C. PPCPs in Jiulong River estuary (China): Spatiotemporal distributions, fate, and their use as chemical markers of wastewater. *Chemosphere*, v. 150, p.596-604, 2016.

TAMURA, I.; YASUDA, Y.; KAGOTA, K. I.; YONEDA, S.; NAKADA, N.; KUMAR, V.; KAMEDA, Y.; KIMURA, K.; TATARAZAKO, N.; YAMAMOTO, H. Contribution of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) to whole toxicity of water samples collected in effluent-dominated urban streams. *Ecotoxicology And Environmental Safety*, v. 144, p.338-350, 2017.

THOMPSON, D. W.; BUTTERWORTH, J. T. The nature of laponite and its aqueous dispersions. *Journal Of Colloid And Interface Science*, v. 151, n. 1, p.236-243, 1992.

TIEN, C. Introduction to adsorption. Primeira Edição. Elsevier, 216p, 2019.

VANNINI, C.; DOMINGO, G.; MARSONI, M.; DE MATTIA, F.; LABRA, M.; CASTIGLIONI, S.; BRACALE, M. Effects of a complex mixture of therapeutic drugs on unicellular algae *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Aquatic Toxicology*, v. 101, n. 2, p.459-465, 2011.

WANG, Y.; JIA, D.; SUN, R.; ZHU, H.; ZHOU, D. Adsorption and Cosorption of Tetracycline and Copper(II) on Montmorillonite as Affected by Solution pH. *Environmental Science & Technology*, v. 42, n. 9, p.3254-3259, 2008.

WENG, C.; WU, Y. Potential Low-Cost Biosorbent for Copper Removal: Pineapple Leaf Powder. *Journal Of Environmental Engineering*, v. 138, n. 3, p.286-292, 2012.

WORCH, Eckhard. Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling. Alemanha: De Gruyter, 332p, 2012.

YANG, Y.; LIU, W.; LIU, Y.; ZHAO, J.; ZHANG, Q.; ZHANG, M.; ZHANG, J.; JIANG, Y.; ZHANG, L.; YING, G. Suitability of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and artificial sweeteners (ASs) as wastewater indicators in the Pearl River Delta, South China. *Science Of The Total Environment*, v. 590-591, p.611-619, 2017.