

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

CAIO LUIZ RODRIGUES DE SOUZA

**ADSORÇÃO DE CAFEÍNA EM COLUNA DE LEITO FIXO UTILIZANDO
CARVÃO ATIVADO COM ÓXIDO DE GRAFENO**

Maringá

2022

CAIO LUIZ RODRIGUES DE SOUZA

**ADSORÇÃO DE CAFEÍNA EM COLUNA DE LEITO FIXO UTILIZANDO
CARVÃO ATIVADO COM ÓXIDO DE GRAFENO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Rosangela Bergamasco
Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Fernandes
Vieira

Maringá

2022

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR, Brasil)

S729a

Souza, Caio Luiz Rodrigues de

Adsorção de cafeína em coluna de leito fixo utilizando carvão ativado com óxido de grafeno / Caio Luiz Rodrigues de Souza. -- Maringá, PR, 2022.
54 f.: il. color., figs., tabs.

Orientadora: Profa. Dra. Rosângela Bergamasco.

Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Fernandes Vieira.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2022.

1. Adsorção. 2. Cafeína. 3. Coluna de leito fixo. 4. Carvão ativado. 5. Óxido de grafeno. I. Bergamasco, Rosângela, orient. II. Vieira, Marcelo Fernandes, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Ciências. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

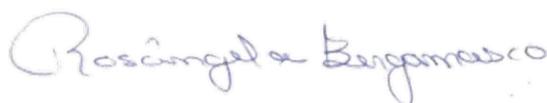
CDD 23.ed. 660.284235

Elaine Cristina Soares Lira - CRB-9/1202

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Caio Luiz Rodrigues de Souza perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 28 de abril de 2022.

COMISSÃO JULGADORA



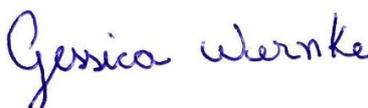
Prof.^a Dr.^a Rosângela Bergamasco
Orientadora/Presidente



Prof. Dr. Marcelo Fernandes Vieira
Coorientador



Prof.^a Dr.^a Angélica Marquetotti Salcedo Vieira
Membro



Dr.^a Gessica Wernke
Membro

DEDICATÓRIA

*Agradeço e dedico aos meus pais,
meus maiores e melhores orientadores.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente queria agradecer a Deus, por ter me dado essa oportunidade de crescimento pessoal e profissional e por sempre colocar pessoas ao meu redor para me orientar e me auxiliar em diversos momentos da vida.

À Prof^a. Dr^a. Rosangela Bergamasco, que me acolheu como aluno e sempre esteve disposta a me orientar, me incentivando a crescer como pesquisador.

Ao Prof. Dr. Marcelo Fernandes Vieira, pelos ensinamentos ao longo de todo o processo da pesquisa.

À Gessica Wernke, que me ensinou que a coluna é como um filho e merece ser tratada com carinho.

A todos os integrantes do laboratório LGCPA, que, de alguma forma, me auxiliaram para a elaboração dessa pesquisa.

Aos meus pais, Claudio Rodrigues de Souza e Fátima Aparecida Rodrigues de Souza, e meu irmão, Leonardo Rodrigues de Souza, por apoiarem os meus planos e me motivar a seguir os meus objetivos.

Em especial, à minha noiva, Luana Ramos Rocha, que me deu forças para completar mais essa etapa da vida e manteve a calma em todos os momentos em que mais precisei de apoio.

EPÍGRAFE

"Eles podem tomar o seu mundo.
Eles podem tomar seu coração.
Liberte-se de tudo o que sabe.
Mas se for o seu destino...
Então, cada passo à frente será sempre
um passo mais perto de casa".

Tetsuya Nomura

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Molécula da Cafeína.....	16
Figura 2 - Fluxograma dos processos de tratamento de efluente.....	18
Figura 3 - Estrutura do Grafeno.....	20
Figura 4 - Esquema para síntese do Grafeno.....	21
Figura 5 - Síntese do grafeno utilizando grafite.....	22
Figura 6 - Curva de ruptura de uma coluna de adsorção de leite fico.....	23
Figura 7 - Comportamento de algumas isotermas de adsorção.....	25
Figura 8: Fluxograma para a realização dos ensaios.....	29
Figura 9: Esquema da coluna de leite fixo em escala laboral.....	31
Figura 10 - Espectro de FTIR do Adsorvente. (A) antes e (B) após a adsorção da cafeína em coluna de leite fixo nas condições de 2 g de adsorvente, vazão 4 mLmin ⁻¹ e concentração de 35 mg mL ⁻¹	35
Figura 11 - Espectro de FTIR do Adsorvente. (A) antes e (B) após a adsorção da cafeína em coluna de leite fixo nas condições de 2 g de adsorvente, vazão 4 mL min ⁻¹ e concentração de 35 mg mL ⁻¹ comprimento de onda entre 2500 e 1250 cm ⁻¹	36
Figura 12 - Microscopia de varredura de magnitude 7000x do carvão ativado com óxido de grafeno.....	37
Figura 13 - Microscopia de varredura de magnitude 7000x do óxido de grafeno após a adsorção da cafeína em coluna de leite fixo nas condições de 2 g de adsorvente, vazão 4 mL min ⁻¹ e concentração de 35 mg mL ⁻¹	38
Figura 14 - Curva de ruptura obtida nas diferentes vazões para remoção de cafeína (Q = 4 mL min ⁻¹ , m _{ads} = 2 g, h = 5 cm).....	39
Figura 15 - Curva de ruptura obtida nas diferentes vazões para remoção de cafeína (C ₀ = 60 mgL ⁻¹ , m _{ads} = 2 g, h = 5 cm).....	41
Figura 16 - Curva de ruptura obtida nos diferentes tamanhos de leite para remoção de cafeína (C ₀ = 60 mgL ⁻¹ , Q = 4mL min ⁻¹).....	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Isoterma de Langmuir e suas formas linearizadas.....	26
Tabela 2 - Isoterma de Freundlich e sua forma linearizada.....	28
Tabela 3 - Isoterma de Redlich-Peterson e sua forma linearizada.....	28
Tabela 4 - Parâmetros da biossorção da Cafeína na coluna, variando concentração de entrada do contaminante.....	40
Tabela 5 - Parâmetros da biossorção da Cafeína na coluna, variando vazão de entrada do contaminante.....	41
Tabela 6 - Parâmetros da biossorção da Cafeína na coluna, variando tamanho do leito.....	43

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Condições operacionais da coluna de Leito Fixo.....	32
--	----

SUMÁRIO

RESUMO	10
ABSTRACT	11
1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVOS GERAL.....	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 POLUENTES EMERGENTES	15
3.2 FÁRMACOS.....	15
3.2.1 CAFEÍNA	16
3.3 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL.....	17
3.4 TRATAMENTO DE ÁGUA	17
3.5 ADSORÇÃO	19
3.6 CARVÃO ATIVADO	19
3.6.1 Óxido de grafeno	20
3.6.2 Adsorção em leito fixo.....	22
3.7 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	23
3.8 MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	25
3.8.1 Isoterma de Langmuir	25
3.8.2 Isoterma de Freundlich	27
3.8.3 Isoterma de Redlich-Peterson.....	28
4 MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1 PREPARO DO ADSORVENTE	29
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	30
4.2.1 Análise de grupos funcionais por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	30
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	30
4.3 PREPARO DA SOLUÇÃO DE CAFEÍNA.....	30
4.4 ADSORÇÃO DA CAFEÍNA EM COLUNA DE LEITO FIXO	30
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1 FTIR DO ADSORVENTE CARVÃO ATIVADO COM ÓXIDO DE GRAFENO.....	35
5.2 MEV DO ADSORVENTE CARVÃO ATIVADO COM ÓXIDO DE GRAFENO.....	36
5.3 ENSAIOS NA COLUNA	38
5.3.1 Variação da concentração	39
5.3.2 Variação da vazão	40
5.3.3 Variação no tamanho do leito	42
6 CONCLUSÕES	45
7 REFERÊNCIAS	46

RESUMO

Os contaminantes emergentes são definidos como um conjunto de substâncias – sintéticas ou naturais – consideradas tóxicas para os seres vivos ou o meio ambiente, usualmente categorizados em seis grupos, dentre eles os fármacos. Um exemplo de fármaco com diversas aplicações é a cafeína. Sendo assim é necessário identificar métodos de remoção eficientes para estes contaminantes em efluentes aquosos. Portanto, este trabalho tem como objetivo avaliar o processo de adsorção da cafeína em uma coluna de leito fixo utilizando carvão ativado com óxido de grafeno como adsorvente. O material adsorvente foi caracterizado utilizando as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e para o estudo de adsorção envolvendo a coluna de leito fixo foram variados três parâmetros, a concentração da solução de cafeína (10, 25, 35, 45 e 60 mg L⁻¹), vazão de entrada (4, 6 e 8 mL min⁻¹) e a altura do empacotamento do leito (3, 5 e 10 cm). As imagens obtidas pelo MEV e FTIR foram capazes de demonstrar que a cafeína ficou fixada no material após o processo de adsorção na coluna de leito fixo, e os resultados obtidos ao se trabalhar com a coluna de leito fixo atestaram a eficiência do material para a remoção do contaminante, atingindo uma média na eficiência de 88%, validando a utilização do carvão ativado com óxido de grafeno como material adsorvente.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorventes impregnados, altura do leito, concentração, vazão de entrada.

ABSTRACT

Emerging contaminants are defined as a set of substances – synthetic or natural – considered toxic to living beings or the environment, usually categorized into six groups, including drugs. An example of a drug with several applications is caffeine. Therefore, it is necessary to identify efficient removal methods for these contaminants in aqueous effluents. Therefore, this work aims to evaluate the caffeine adsorption process in a fixed bed column using activated carbon with graphene oxide as an adsorbent. The adsorbent material was characterized using Scanning Electron Microscopy (SEM) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and for the study of adsorption involving the fixed-bed column, three parameters were varied, the concentration of the caffeine (10, 25, 35, 45 and 60 mg L⁻¹), inlet flow (4, 6 and 8 mL min⁻¹) and the bed packing height (3, 5 and 10 cm). The images obtained by SEM and FTIR were able to demonstrate that caffeine was fixed in the material after the adsorption process in the fixed-bed column, and the results obtained when working with the fixed bed column attested to the efficiency of the material for the removal of the contaminant, reaching an average efficiency of 88%, validating the use of activated carbon with graphene oxide as an adsorbent material.

KEYWORDS: Impregnated adsorbents, bed height, concentration, inlet flow.

1 INTRODUÇÃO

A debilidade das políticas públicas nacionais, juntamente com um saneamento básico enfraquecido e o aumento populacional caótico das grandes cidades, é tida como a encarregada primária do decréscimo da qualidade dos recursos hídricos (RAIMUNDO, 2011). De acordo com o Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA, 2014), os contaminantes emergentes são um conjunto de substâncias, sintéticas ou naturais, considerado iminentemente tóxico aos seres vivos e, também, ao meio ambiente. Estes contaminantes encontrados em ambientes aquáticos podem ser divididos em seis grupos: fármacos, produtos de higiene pessoal, hormônios esteroides, surfactantes, produtos químicos industriais e pesticidas (LUO *et al.*, 2014). Um exemplo de contaminante emergente é a cafeína, encontrada no dia a dia da população no habitual café, como componente de medicamentos, moderadora de apetite e estimulante de metabolismo (BERNEGOSSI *et al.*, 2021). Schimpl *et al.* (2013) afirmam que mais de 63 espécies de plantas contêm cafeína.

Assim como para diversos medicamentos, a Portaria Consolidação nº 5 (BRASIL, 2017), que apresenta procedimentos referentes ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e o seu padrão de potabilidade, e a Resolução nº 357, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-Conama (BRASIL, 2005), que apresenta uma classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento e estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes, não apresentam nenhum controle da quantidade da cafeína nos recursos hídricos.

Uma alternativa para separação de materiais em meio fluido, desde que em baixas concentrações, é a adsorção, que é um processo capaz de se estudar em escala laboratorial e de fácil implementação na indústria, além de ser uma alternativa de baixo custo (QUESADA *et al.*, 2019; SHEN *et al.*, 2019). Esta consiste, geralmente, na separação de uma fase fluida (líquida ou gasosa) por meio de uma fase sólida porosa, que possui uma seletividade para aderir uma das espécies que estava contida na primeira fase, inicialmente. A fase fluida, que será adsorvida, é chamada de adsorvato, enquanto a responsável pela adsorção, fase sólida, é o adsorvente (ALI; ASSIM; KHAN, 2012; MORAIS, 1996).

O carvão ativado é amplamente definido como um material amorfo e, quando preparado, é capaz de apresentar um alto grau de porosidade e, por consequência, apresentar uma elevada área superficial. Mesmo tendo relatos do conhecimento do material desde 3750 a.C., apenas após o século XX o carvão ativado começou a ser utilizado na remoção de contaminantes em efluentes (ÇEÇEN; AKTAS, 2011). Um material que vem ganhando notoriedade como adsorvente nas últimas décadas é o óxido de grafeno, devido às suas propriedades físicas serem favoráveis ao processo de adsorção (ZHU *et al.*, 2010). Dessa forma, utilizando o carvão ativado impregnado com o óxido de grafeno, é possível obter um adsorvente de alta performance e reduzir os custos de fabricação deste material (ABD-ELHAMID *et al.*, 2019).

A adsorção utilizando carvão ativado pode ser realizada de duas formas, na batelada e com fluxo contínuo. Na batelada, o carvão é misturado na solução contendo o contaminante a ser adsorvido até atingir o equilíbrio. Enquanto em fluxo contínuo utiliza-se a coluna de adsorção, em que o fluido contendo o contaminante passa pelo adsorvente de forma contínua. Desse modo, o tempo de contato com o carvão ativado influenciará, de forma direta, a quantidade removida pelo adsorvente, sendo assim, o efluente torna-se mais purificado conforme passa pela coluna (RAMALHO, 1977).

Assim, este trabalho tem por objetivo verificar a eficiência do carvão ativado, com óxido de grafeno como adsorvente, para a remoção da cafeína em solução utilizando o processo de adsorção em coluna de leito fixo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAL

Avaliar o processo de adsorção em uma coluna de leito fixo, com a finalidade da remoção de fármaco em solução aquosa, utilizando adsorvente de óxido de grafeno suportados em carvão ativado.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar o adsorvente e suas respectivas modificações;
- Caracterizar o material a ser estudado, visando compreender a natureza do processo com a identificação dos grupos funcionais, utilizando técnicas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR);
- Verificar o tamanho dos poros por meio da caracterização morfológica, utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Estudar a adsorção em coluna de leito fixo, avaliando o efeito da vazão de alimentação, efeito de massa e efeito da concentração inicial do fármaco.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLUENTES EMERGENTES

Os contaminantes ou poluentes emergentes podem ser definidos como compostos que estão presentes na água, ar e solo. Porém não é feito o controle ambiental deles, geralmente apresentam baixas concentrações, utilizando a escala de $\mu\text{g.L}^{-1}$. Entretanto, mesmo em baixas quantidades, estes poluentes podem apresentar riscos para a saúde humana ou para o ambiente no qual ele está disperso (LAPWORTH *et al.*, 2012).

Na década de 70, Hignite e Azarnoff (1977) realizaram um estudo em diversos pontos de coletas de água (lagos, rios, águas superficiais, água para consumo, efluentes industriais) e encontraram mais de 1500 contaminantes emergentes. Estes contaminantes, encontrados em ambientes aquáticos, vieram a ser comumente divididos em seis grupos: fármacos, produtos de higiene pessoal, hormônios esteroides, surfactantes, produtos químicos industriais e pesticidas (LUO *et al.*, 2014).

3.2 FÁRMACOS

Os fármacos são substâncias químicas sintéticas ou substâncias químicas advindas de produtos de engenharia genética, plantas ou animais (RANG *et al.*, 2016). De acordo com Guimarães e Taveira (2014), fármaco é uma droga com uma estrutura química já definida.

Uma vez que avaliamos os fármacos como produtos de um processo sintético com diversas etapas, Menegatti, Fraga e Barreiro (2001, p. 16) afirmam que é possível concluir que “a pureza do produto final está diretamente relacionada à metodologia sintética empregada e à pureza dos intermediários e matérias primas envolvidas na síntese”.

Segundo Bila e Dezotti (2003), a presença de fármacos residuais no meio ambiente pode causar efeitos adversos nos organismos aquáticos e terrestres.

3.2.1 CAFEÍNA

Mesmo sendo uma substância utilizada no mundo inteiro, por gerações, a cafeína foi isolada e identificada pela primeira vez em 1820 e classificada como um alcaloide de xantina (DALY, 2007; GUERRA, 2000).

Conhecida pelo nome de 1.3.7-trimetilxantina, a cafeína ($C_8H_{10}N_4O_2$) é um composto orgânico não polar, formado por uma estrutura purina heterocíclica (Figura 1), ou seja, bases nitrogenadas alternadas, e de massa molar igual a 194,19 g/mol (PELLER, 2004).

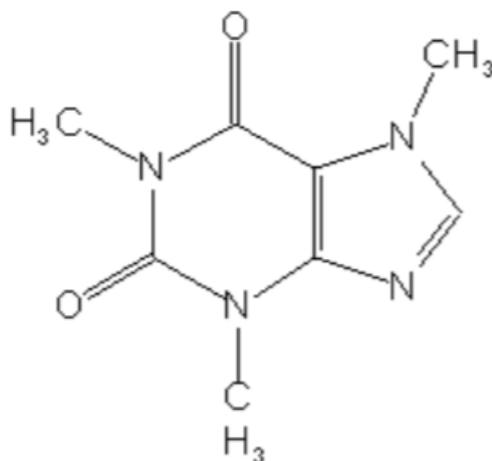


Figura 1 - Molécula da Cafeína.

Fonte: Peller (2004).

A cafeína, no organismo humano, possui a capacidade de agir como um estimulante no sistema nervoso central, aumentando o estado de alerta do indivíduo, reduzindo cansaço, melhoria na concentração e otimizando o tempo de reação, quando utilizada em doses moderadas – 200 mg de cafeína ou duas xícaras de café, aproximadamente 500 ml. Quando em doses maiores, pode resultar em insônia e ansiedade, além de o usuário ir adquirindo resistência ao longo do tempo e ir necessitando de cada vez mais para atingir os efeitos iniciais (ALTIMARI, 2000; GUERRA, 2000; RANG, 2015). Por esse motivo, a cafeína é utilizada amplamente na composição de fármacos indicados para dores de cabeça, tosse e gripe (COUTO JUNIOR, 2014).

Sendo a droga psicoativa mais consumida no mundo, como fármaco ou produto alimentício, é possível encontrar a cafeína em águas residuais, mesmo com a sua biodegradação ocorrendo de três a seis semanas. Mesmo assim, o fármaco vem sendo utilizado como um indicador de influência antropogênica e sendo utilizado para análises de técnicas auxiliares para tratamento de efluentes, já que a cafeína não apresenta uma taxa de oxidação fotoquímica elevada (ÁLVAREZ-TORRELLAS *et al.*, 2015; OESTREICH-JANZEN, 2016).

3.3 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

A Lei 9.605 (BRASIL, 1998) é a responsável por determinar as sanções penais e administrativas para condutas e atividades consideradas crimes ambientais. É considerado crime ambiental todo e qualquer dano ou prejuízo causado aos elementos que compõem o ambiente: fauna, flora, recursos naturais e patrimônio cultural. Posteriormente, alterada pela Lei 12.305 (BRASIL, 2010), foi adicionada a Política Nacional de Resíduos Sólidos, definindo que todo resíduo deve ser processado apropriadamente antes da destinação final e que é de total responsabilidade do gerador garantir seu destino adequado.

Tanto a Portaria Consolidação nº 5 (BRASIL, 2011), que apresenta procedimentos referentes ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e o seu padrão de potabilidade, quanto a Resolução nº 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente-Conama (BRASIL, 2005), que apresenta uma classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento e estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes, não apresentam um controle específico para a cafeína, assim como para grande maioria das substâncias utilizadas em medicamentos.

3.4 TRATAMENTO DE ÁGUA

A água é indispensável para a sobrevivência da humanidade. De acordo com Costa, Silva e Martins (2009), apenas 0,02% da água existente é própria para o consumo, sendo assim, é preciso preservar o líquido.

Marcondes (2012) afirma que um sistema de tratamento de efluentes é formado por diversos processos. Estes são feitos para remover substâncias

indesejáveis da água ou para transformá-la em outra forma que seja aceitável pela legislação ambiental.

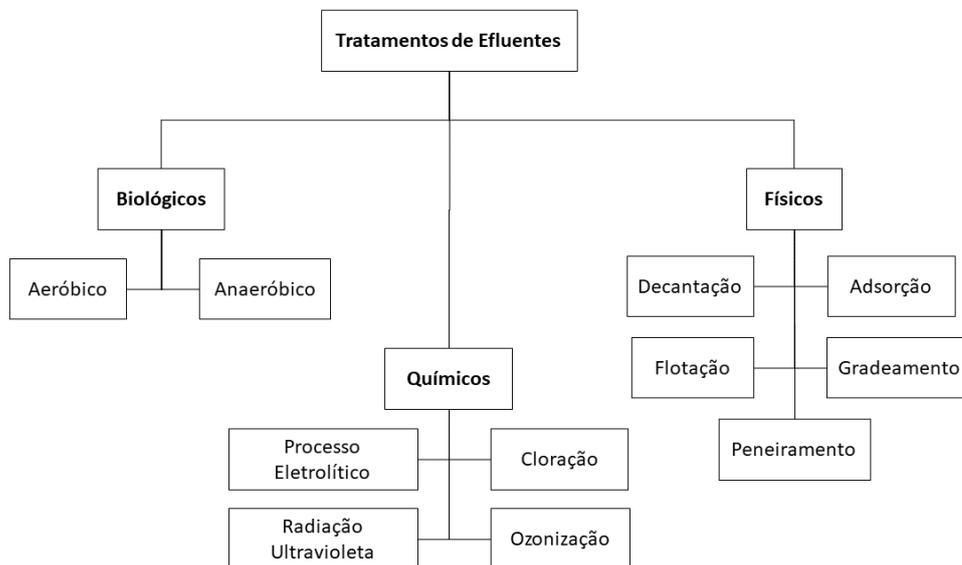


Figura 2 - Fluxograma dos processos de tratamento de efluente.

Fonte: Adaptado de Marcondes (2012, p. 19).

A Figura 2 mostra os vários processos de tratamentos de efluentes, podendo ser biológicos, físicos ou químicos.

Viterbo Junior (1998) apresenta três tipos de tratamento de efluentes: primário, secundário e terciário. O tratamento primário é característico dos processos físicos, que podem receber auxílio de processos químicos, sendo esses a flotação, a decantação e a neutralização. O secundário diz respeito a otimizar, sob condições artificiais, o fenômeno de degradação de matéria orgânica e também de compostos inorgânicos encontrados na natureza.

O tratamento terciário é utilizado quando os dois primeiros não são eficientes, uma vez que é o mais custoso, pois utiliza de produtos químicos e técnicas avançadas (VITERBO JUNIOR, 1998). Como por exemplo a adsorção, que retiraria os contaminantes ainda presentes no efluente, utilizando um material adsorvente adequado para esta remoção.

3.5 ADSORÇÃO

O processo de adsorção consiste na separação de uma fase fluida (líquida ou gasosa) por meio de uma fase sólida porosa, que possui uma seletividade para aderir uma das espécies que estavam contidas na fase fluida inicialmente. A fase fluida, que foi adsorvida, é chamada de adsorvato, e a responsável pela adsorção, fase sólida, é o adsorvente (MORAIS,1996).

A adsorção pode ser utilizada na indústria como um método de separação econômico, desde que não estejam presentes em concentrações elevadas. Morais (1996) traz alguns exemplos da aplicação de adsorção na indústria:

- Desumidificação do ar ou outros gases;
- Remoção de odores e impurezas de efluentes industriais;
- Recuperação de vapores de solventes caros a partir de misturas diluídas com ar e outros gases;
- Fracionamento de misturas gasosas e hidrocarbonetos;
- Purificação do etanol;
- Purificação de óleos vegetais e animais;
- Remoção da humidade na gasolina;
- Descoloração de produtos petrolíferos;
- Descoloração de soluções aquosas do açúcar;
- Remoção de odores e gostos de água;
- Remoção de corantes da água.

3.6 CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é um adsorvente de fácil obtenção, custo baixo e com resultados satisfatórios em diversos experimentos envolvendo adsorção, já que é um material altamente poroso e, por consequência, possui uma área superficial bem elevada (CHATURVEDI; DAVE, 2012). O processo de obtenção do carvão ativado é relativamente simples, visto que é realizado um processo térmico de desidratação e carbonização (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006; RAMALHO, 1983), podendo ser utilizados materiais como a casca de arroz (DAN

et al., 2021), casca de coco (CASTRO *et al.*, 2020) e a erva-mate (MEURER; SILVA, 2019).

Utilizado comumente em tratamento de águas de forma terciária, ou seja, a água em questão já passou por todo o tratamento de águas convencionais e estaria passando por um processo de polimento no seu tratamento. Portanto o carvão ativado é utilizado para a retirada de gostos e odores remanescentes de alguns contaminantes (RAMALHO, 1983).

3.6.1 Óxido de grafeno

O grafeno é um material exclusivamente formado por carbonos ligados entre si em forma de hexágonos perfeitos, resultando em um material bidimensional e de espessura monoatômica, assim como apresentado na Figura 3. Já o formato do grafite ocorre devido às forças de van der Waals existentes entre as lâminas, formadas pelo empilhamento dessas camadas (MEHL *et al.*, 2014).

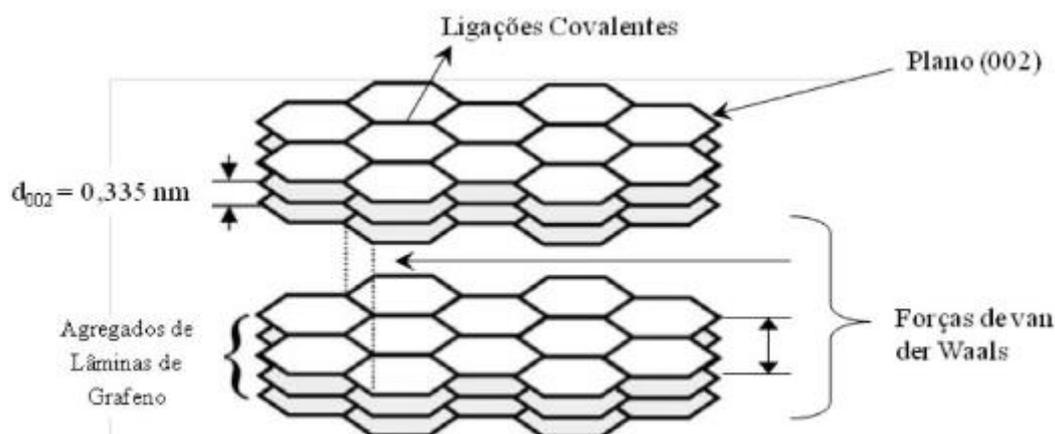


Figura 3 - Estrutura do Grafeno.

Fonte: Camargos, Semmer e da Silva (2017, p. 1120).

Dentre os processos utilizados para a obtenção do grafeno, duas abordagens ganham destaque: a *top-down* e a *bottom-up*. A primeira utiliza uma esfoliação mecânica ou química, quebrando as camadas, produzindo folhas individuais e obtendo o grafeno. A segunda faz a síntese do material partindo de átomos simples carbonos, como o metanol e o etanol (CORDEIRO *et al.*, 2015;

EDWARDS; COLEMAN, 2013). O esquema dos processos de obtenção do Grafeno é apresentado na Figura 4.

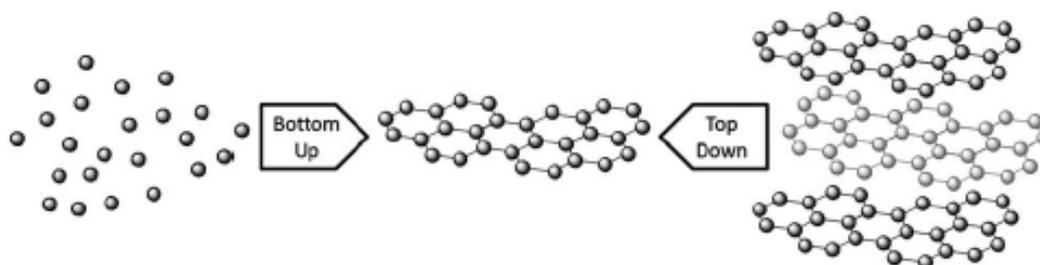


Figura 4 - Esquema para síntese do Grafeno.

Fonte: Edwards e Coleman (2013).

O óxido de grafeno foi preparado a primeira vez em 1859 por Brodie, utilizando o grafite Ceylon e submetendo-o a diversos tratamentos de oxidação em uma mistura de cloreto de potássio e ácido nítrico durante três ou quatro dias e a uma temperatura de 60° C (CHUA; SOFER; PUMERA, 2012; HUMMERS; OFFERMAN, 1958). Desde então, outras formas de preparo já foram desenvolvidas, resultando em diferentes materiais, sendo que o produto final depende tanto da concentração dos ácidos utilizados, como do material oxidante (HUMMERS; OFFERMAN, 1958).

Assim como o óxido de grafite, o óxido de grafeno é uma das formas intermediárias do processo de obtenção do grafeno – após o grafite passar pelo processo de oxidação e ocorrer a quebra das forças de van der Waals, assim como apresentado na Figura 5. O óxido de grafite é visto como uma forma altamente oxidada do grafite, retendo a estrutura laminar em multicamadas, porém apresentando um espaçamento maior entre as lâminas, devido às funcionalidades do oxigênio presente entre elas. O óxido de grafeno apresenta características muito semelhantes ao óxido de grafite, porém a diferenciação ocorre na quantidade de camadas do material, visto que o óxido de grafeno pode ser encontrado em estruturas de mono ou bicamadas (CHUA; PUMERA, 2014; PARK; RUOFF, 2009).

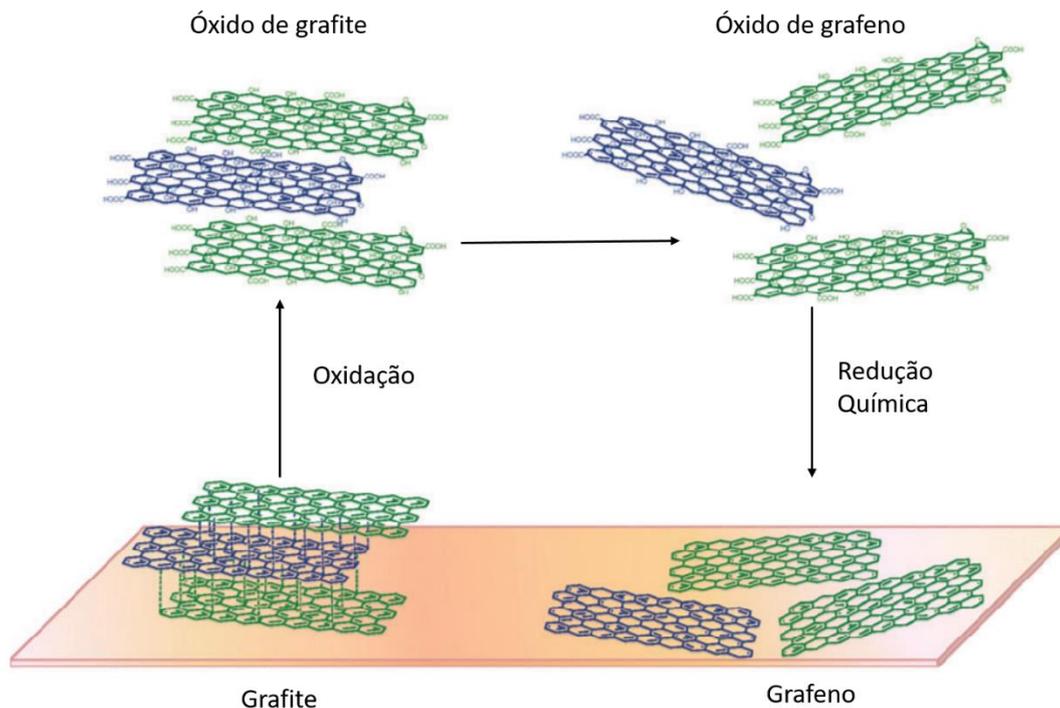


Figura 5 - Síntese do grafeno utilizando grafite.

Fonte: adaptado de Chua (2014).

O óxido de grafeno vem sendo estudado como adsorvente de diversos contaminantes, como: Azul de metileno (FALZIRULLI, 2018), cefalexina (WERNKE, 2021), Ibuprofeno (GUERRA *et al.*, 2019b), Cézio (BUENO *et al.*, 2013), Diazepam (JUNGES; JAURIS; ROSSATO, 2015), Eritrosina (ALMEIDA, 2020), Cafeína (GUERRA *et al.*, 2019a).

3.6.2 Adsorção em leito fixo

A adsorção de componentes de misturas fluidas, por meio de colunas de leito fixo de materiais porosos, é apenas uma das diversas aplicações na Engenharia Química (KACZMARSKI *et al.*, 1997). Segundo Yun, Choi e Kim (1999), esta é amplamente utilizada em áreas de separação e purificação. Peruzzo (2003) afirma que, quando se utiliza carvão ativado nesse processo, é possível remover contaminantes de águas residuais.

Para Luz (2012, p. 56), “o desempenho de um leito fixo é avaliado através da análise das curvas de concentração versus tempo”. Outro ponto importante é que a adsorção de poluentes tóxicos em colunas de leito fixo é dependente das

características químicas e físicas do adsorvente, bem como das características do processo (SILVA NETO *et al.*, 2018).

A Figura 6 apresenta um exemplo de uma curva de ruptura, demonstrando o comportamento da concentração do soluto com o passar do tempo. Durante o início do procedimento, temos o contaminante entrando em contato com a maior quantidade de adsorvente presente na coluna, resultando em valores baixos. Enquanto que quando a razão da Concentração final (C) pela concentração inicial (C_0) atinge valores entre 0,05 e 0,10 temos o ponto de ruptura.

Após esse ponto temos o aumento gradativo da saída do adsorvente até atingir a sua saturação, quando a razão das concentrações for aproximadamente 0,95, indicando que o leito atingiu o seu limite e perdeu a sua eficiência (McCABE; SMITH; HARRIOT, 1993; GEANKOPLIS, 1998; LUZ, 2012).

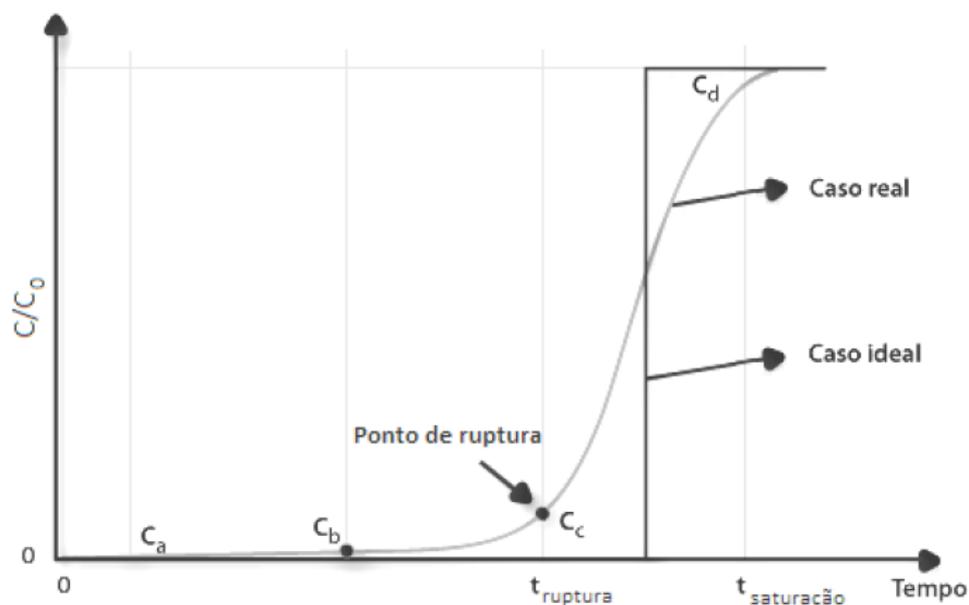


Figura 6 - Curva de ruptura de uma coluna de adsorção de leito fixo.

Fonte: adaptado de Carneiro (2014).

3.7 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Os modelos de isotermas representam a relação entre a quantidade que foi adsorvida e a concentração ainda presente na solução inicial. É estabelecido o equilíbrio de adsorção quando a quantidade a ser dessorvida for igual à

quantidade adsorvida no material, fazendo com que a concentração da solução entre em equilíbrio e permaneça constante. Pode se obter a isoterma de adsorção ao plotar o gráfico da concentração da fase sólida pela concentração da fase líquida (CRINI; PEINDY, 2006).

As isotermas de adsorção descrevem como o contaminante interage com o material adsorvente, sendo utilizadas para aprimorar o sistema de adsorção. Desta forma, a escolha da correlação mais apropriada é fundamental para a otimização do processo (GEADA, 2006).

Alves (2007) apresenta alguns comportamentos típicos que algumas isotermas de adsorção podem apresentar (Figura 7):

- Isoterma linear: a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida.
- Isoterma favorável: a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é elevada para uma concentração baixa de equilíbrio do adsorvato na fase fluida.
- Isoterma irreversível: a concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida não influencia na massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente.
- Isoterma desfavorável: mesmo em altas concentrações de equilíbrio do adsorvato, a massa de adsorvato, retida por unidade de massa do adsorvente, é baixa.

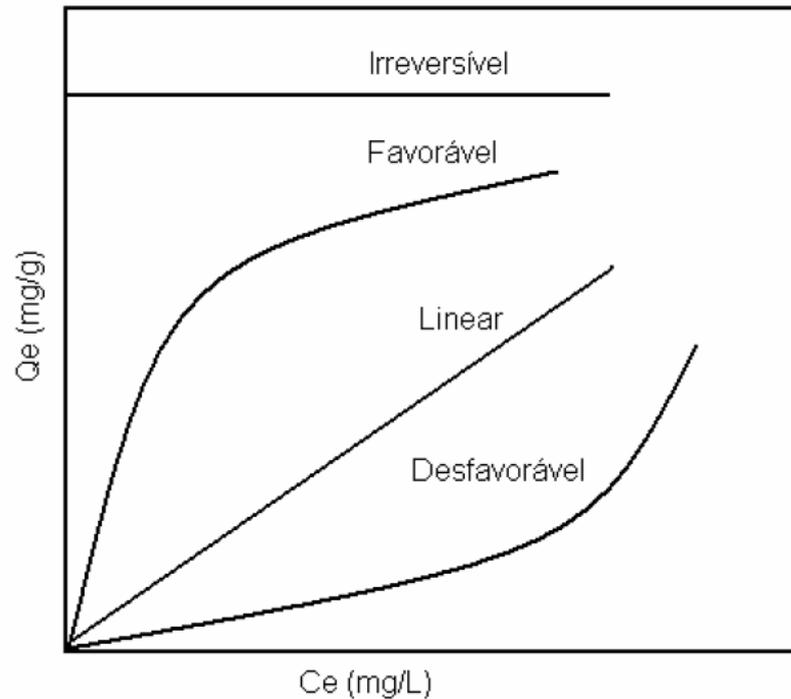


Figura 7 - Comportamento de algumas isotermas de adsorção.

Fonte: Moreira (2008).

Existem diversos tipos de isotermas, com diferentes mecanismos e equações propostas. Dentre essas, as mais utilizadas são as isotermas de Langmuir e de Freundlich, devido à facilidade que é trabalhar com elas. Porém outros modelos também são utilizados, como as equações de Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich, Tenkin, Radk e Prausnitz e Brunauer-Emmett-Teller (COONEY, 1999; GEADA, 2006; MOREIRA, 2008; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Neste trabalho serão utilizadas as equações de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.

3.8 MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

3.8.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir, proposto em 1918, foi o primeiro modelo que afirmou a formação de uma monocamada sobre o adsorvente. O modelo foi proposto tendo como base as seguintes hipóteses (LANGMUIR, 1918):

- A adsorção ocorre em um número definido de sítios, ocorrendo a formação da monocamada;
- Energia de adsorção em todos os sítios é constante;
- Cada sítio é capaz de comportar apenas uma molécula adsorvida;
- Não há interação entre as espécies adsorvidas.

A Equação 1 representa a isoterma de Langmuir:

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

Em que:

- q_{max} : capacidade máxima de adsorção do material (mg g^{-1});
- q_e : quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});
- K_L : constante de Langmuir relacionada a energia livre de adsorção (L mg^{-1});
- C_e : Concentração do adsorvato ao atingir o equilíbrio (mg L^{-1}).

Este modelo é um dos mais utilizados para descrever processos de adsorção, mesmo sendo um modelo antigo, pois a facilidade de linearização da fórmula torna-o muito versátil. Alguns modelos linearizados estão exemplificados na Tabela 1. (HO, 2006; LONGHINOTTI *et al.*, 1996).

Isoterma de Langmuir	Modelos linearizados	Plotagem
$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{max}}$	$\frac{C_e}{q_e} \text{ vs. } C_e$
	$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L q_{max}} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}}$	$\frac{1}{q_e} \text{ vs. } \frac{1}{C_e}$
	$q_e = q_{max} - \left(\frac{1}{K_L} \right) \frac{q_e}{C_e}$	$q_e \text{ vs. } \frac{q_e}{C_e}$
	$\frac{q_e}{C_e} = K_L q_{max} - K_L q_e$	$\frac{q_e}{C_e} \text{ vs. } q_e$

Tabela 1 - Isoterma de Langmuir e suas formas linearizadas.

Fonte: adaptado de Ho (2006)

3.8.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é um modelo empírico e proposto em 1888 por Bemmelen, entretanto ela começou a ganhar popularidade em 1907, quando foi utilizada por Freundlich, ficando, assim, conhecida pelo seu nome (DABROWSKI, 2001).

O modelo de Freundlich, assim como a de Langmuir, é amplamente utilizado para determinar o equilíbrio de adsorção. A Equação 2 descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas e assume uma distribuição exponencial, podendo caracterizar tanto compostos orgânicos como inorgânicos. Entretanto vale ressaltar o fato de que a equação não apresenta um comportamento linear em baixas concentrações, assim como não se obtém resultados para concentrações elevadas (FEBRIANTO *et al.*, 2009; McKAY, 1996).

O modelo da isoterma de Freundlich assume a seguinte forma:

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

Em que:

- q_e : quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1});
- C_e : Concentração final do soluto ao atingir o equilíbrio (mg L^{-1});
- K_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$), sendo n o expoente de Freundlich (adimensional);
- $1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

As incógnitas K_F e $1/n$ representam as constantes de Freundlich. Sendo assim, K_F é a capacidade do adsorvente, portanto quanto maior o seu valor, maior será a sua capacidade. Por sua vez, $1/n$ é a heterogeneidade, e seu valor varia de 0 a 1. Quanto mais próximo de 0, mais heterogêneo é o adsorvente (McKAY, 1996).

A Tabela 2 contém a Isoterma de Freundlich juntamente com o seu modelo linearizado.

Isoterma de Freundlich	Modelo linearizado	Plotagem
$q_e = K_f C_e^{1/n}$	$\log(q_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C_e)$	$\log(q_e) \text{ vs. } \log(C_e)$

Tabela 2 - Isoterma de Freundlich e sua forma linearizada.

Fonte: adaptado de Ho (2006).

3.8.3 Isoterma de Redlich-Peterson

O modelo de Redlich-Peterson é uma equação que pode ser utilizada em procedimentos envolvendo uma variação grande na concentração. Ela é efetiva tanto para sistemas homogêneos quanto heterogêneos, visto que a equação leva em consideração o modelo de Langmuir e o de Freundlich, possuindo, então, uma função linear no numerador e uma função exponencial no denominador (MELO *et al.*, 2013; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A isoterma de Redlich-Peterson está demonstrada na Tabela 3, juntamente da sua linearização.

Isoterma de Redlich-Peterson	Modelo linearizado	Plotagem
$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^\beta}$	$\ln\left(K_{RP} \frac{C_e}{q_e} - 1\right) = \beta \ln(C_e) + \frac{1}{n} \log(\alpha_{RP})$	$\log\left(K_{RP} \frac{C_e}{q_e} - 1\right) \text{ vs. } \ln(C_e)$

Tabela 3 - Isoterma de Redlich-Peterson e sua forma linearizada.

Fonte: adaptado de Ho (2006).

Em que:

- K_{RP} , α_{RP} e β : são parâmetros da isoterma de Redlich-Peterson.

Portanto, ao considerar um valor de β igual a 1, a equação se comporta igual ao modelo de Langmuir e assume o modelo de Freundlich quando β for igual a 0 (MELO *et al.*, 2013; VIDAL *et al.*, 2011).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O seguinte fluxograma apresenta, de forma esquemática, a metodologia escolhida para a realização dos ensaios envolvendo a coluna de leito fixo. Primeiramente, foi realizado o preparo do carvão ativado com óxido de grafeno (adsorvente) e sua caracterização. Em seguida, o preparo da solução de cafeína (adsorvato) para preparar a coluna de leito fixo e, por fim, fazer a análises dos dados.

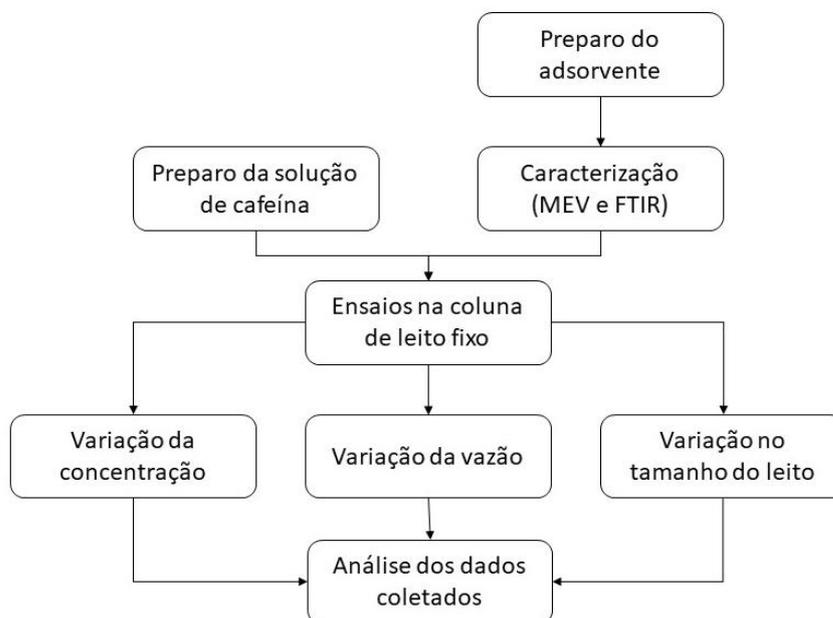


Figura 8 - Fluxograma para a realização dos ensaios.

Fonte: o autor.

4.1 PREPARO DO ADSORVENTE

O adsorvente foi preparado seguindo a metodologia apresentada por Wernke *et al.* (2021) e Arakawa *et al.* (2019), e utilizando proporção de 1:1 (v/m) de mistura de óxido de grafeno e carvão ativado. Em seguida, a mistura passou pelo processo de agitação e por um aquecimento a 150° C, até completa evaporação de toda a fase líquida e incorporação do óxido de grafeno no carvão (HOSSAIN; PARK, 2016). Por fim, o material passou por um tratamento térmico na mufla, resultando no óxido de grafeno suportado em carvão ativado.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

4.2.1 Análise de grupos funcionais por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para avaliar os grupos funcionais presentes nas amostras do adsorvente de óxido de grafeno antes e após a adsorção da cafeína, utilizou-se o espectrofotômetro Vertex 70v (Brucker) do departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (UEM). Os espectros de FTIR foram obtidos no modo de Reflexão Total Atenuada (ATR), utilizando uma faixa de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} e com resolução de 4 cm^{-1} .

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a realização da caracterização morfológica do óxido de grafeno, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) – Shimadzu SS-550 – do departamento Central de Microscopia da UEM. Para a realização do procedimento, as amostras foram secas em uma estufa por um período de 48 horas a 40° C seguida de metalização com uma fina camada de Ouro (Au) a uma voltagem de 20 kV por 40.

4.3 PREPARO DA SOLUÇÃO DE CAFEÍNA

As soluções foram preparadas utilizando a cafeína ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$) manipulada pela Farmácia São Paulo da cidade de Maringá, Paraná. Para cada experimento as suas concentrações eram pré-definidas e utilizado água ultrapura sob agitação constante por 15 minutos, utilizando agitador magnético.

4.4 ADSORÇÃO DA CAFEÍNA EM COLUNA DE LEITO FIXO

Os ensaios de adsorção em coluna de leito fixo foram realizados em uma coluna de vidro com dimensões de 0,9 centímetros de diâmetro interno e 28

centímetros de altura, seguindo a metodologia adaptada por Wernke *et al.* (2018).

Para cada experimento era preparada uma nova coluna conforme a Figura 9.

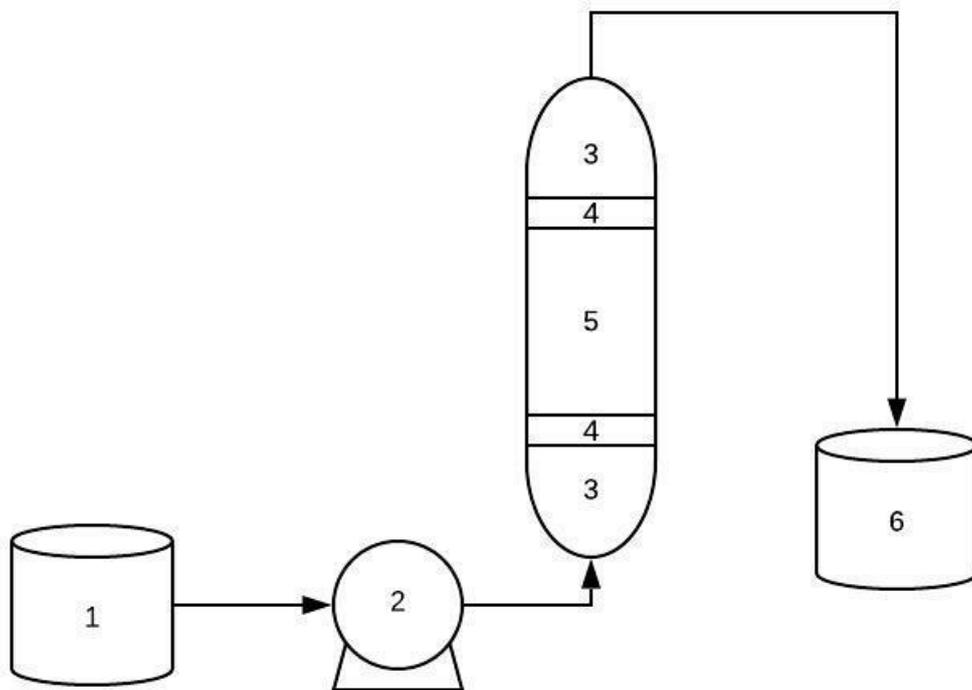


Figura 9 - Esquema da coluna de leito fixo em escala laboral.

Fonte: o autor.

A coluna era composta por um tanque de alimentação (1), a bomba peristáltica (2), a coluna de leito fixo e o tanque de coleta (6). A coluna de leito fixo, ao ser preparada para o experimento, continha as esferas de vidro (3), uma tela de poliamida (4) e, por fim, o adsorvente (5). Tanto as esferas de vidro como a tela de poliamida servem para manter o adsorvente fixo no experimento e evitar que ele seja levado pelo fluxo da coluna.

Ao montar o experimento, existe o cuidado em garantir que as esferas de vidro ocupem $\frac{1}{4}$ da coluna. Em seguida é adicionada a tela de poliamida, a fim de evitar que o adsorvente entre na camada das esferas de vidro.

Durante o experimento, a altura foi um dos parâmetros utilizados para verificar a eficiência do adsorvente, sendo escolhido três tamanhos de leitos

diferentes (3, 5 e 10 centímetros). Dessa forma, pesava-se o adsorvente com granulometria padrão de 28 mesh, adicionava-o à coluna e, em seguida, o mesmo procedimento era realizado, colocando a tela de poliamida e as esferas de vidro para finalizar a compactação da coluna.

Após a montagem do equipamento, água de osmose era passada pelo sistema para retirar as possíveis bolhas de ar. Em seguida, o sistema de coluna de leito fixo foi alimentado por uma solução contendo cafeína em temperatura ambiente e pH natural. A alimentação era conduzida pela bomba peristáltica Masterflex em fluxo ascendente. As amostras foram coletadas em intervalos pré-determinados, em frascos de vidro, para análises da concentração da cafeína em um espectrômetro UV-VIS. As condições de entrada do experimento são apresentadas no Quadro 1.

Vazão (mL min ⁻¹)	Concentração (mg L ⁻¹)	Altura do leito (cm)	Massa do adsorvente (g)
4	25	5	2
6			
8			
4	10	5	2
	25		
	35		
	45		
	60		
4	60	3	1
		5	2
		10	4

Quadro 1 - Condições operacionais da coluna de Leito Fixo.

Fonte: o autor.

A capacidade de adsorção do adsorvente pode ser calculada utilizando a curva de ruptura do processo. Quando a concentração do efluente (C_t) atinge cerca de 0,1% da concentração inicial (C_0), é considerado o “ponto de ruptura”. Quando a concentração apresenta 95%, é considerado que a coluna atingiu o

“ponto de exaustão” (KUNDO *et al.*, 2004). A curva de ruptura pode ser, usualmente, expressa ao montar-se um gráfico de C_t/C_0 em função do tempo. O volume de efluente V_{ef} (mL) pode ser calculado utilizando a Equação 1 (CHEN *et al.*, 2012).

$$V_{ef} = Qt_t \quad (3)$$

Em que:

- Q é a vazão volumétrica (mL min^{-1});
- t_t é o tempo total do experimento (min).

A quantidade de massa adsorvida (q_{total}) pode ser determinada como a área abaixo da curva de ruptura (Equação 4).

$$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t_0}^{t_t} C_{ad} dt \quad (4)$$

Em que:

- t_t é o tempo de experimento até que haja a saturação total do leito em minutos,
- Q é a vazão (mL min^{-1})
- C_{ad} a concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1}).

O equilíbrio (q_{eq}) é obtido utilizando a Equação 5.

$$q_{eq} = \frac{q_{total}}{m} \quad (5)$$

Em que:

- m é a massa do adsorvente seco na coluna.

A quantidade de adsorvato que entra na coluna (m_{total}) pode ser calculado utilizando a Equação 6.

$$m_{total} = \frac{Q \cdot C_0 \cdot t_{total}}{1000} \quad (6)$$

Portanto, o desempenho da coluna pode ser avaliado utilizando a Equação 7, que compara a quantidade de massa da cafeína removida com a quantidade de massa utilizada no leito fixo da coluna.

$$Y(\%) = \frac{q_{total}}{m_{total}} \times 100 \quad (7)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises envolvendo a coluna de leito fixo foram realizadas conforme cada etapa era finalizada, visto que os parâmetros eram fixados após determinar qual o melhor resultado para otimizar a eficiência da coluna de leito fixo. Já as análises do adsorvente (FTIR e MEV) foram realizadas ao final dos experimentos.

5.1 FTIR DO ADSORVENTE CARVÃO ATIVADO COM ÓXIDO DE GRAFENO

Na Figura 10 é possível verificar que ambas amostras envolvendo o carvão ativado com óxido de grafeno, tanto antes e após o processo de adsorção, não apresentam uma diferença significativa em suas bandas.

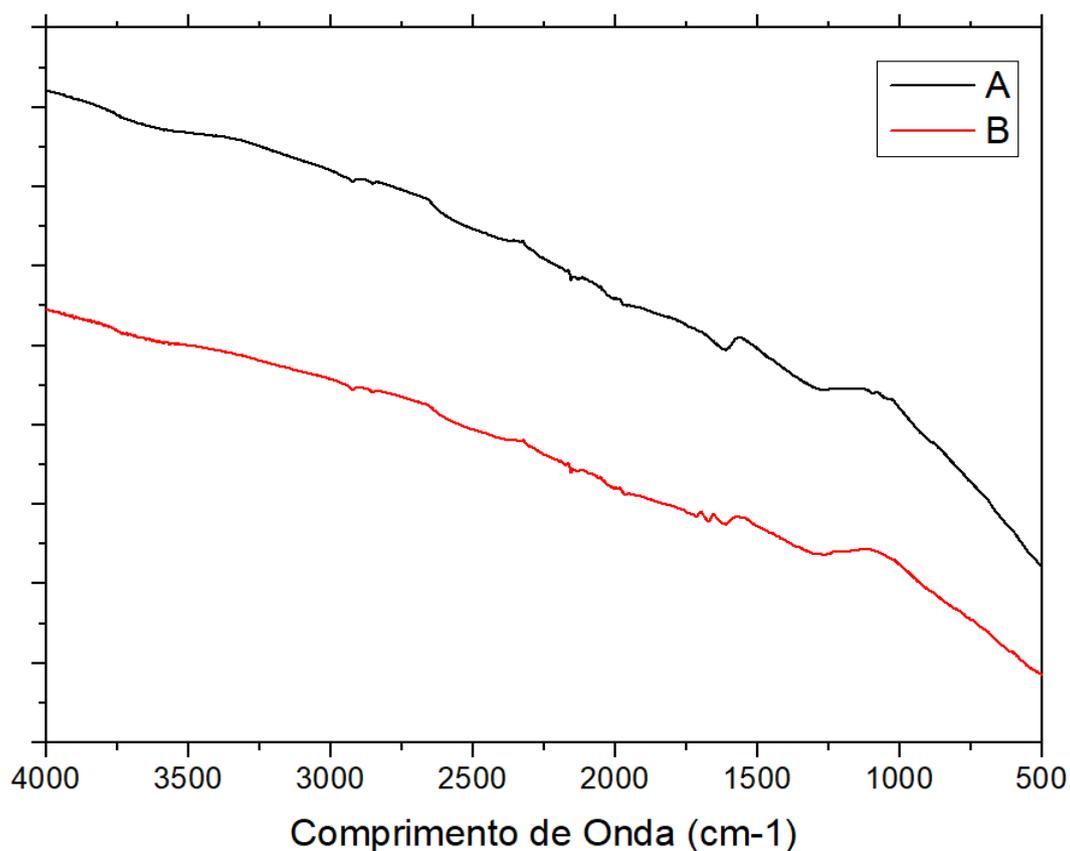


Figura 10 - Espectro de FTIR do Adsorvente. (A) antes e (B) após a adsorção da cafeína em coluna de leito fixo nas condições de 2 g de adsorvente, vazão 4 mL min⁻¹ e concentração de 35 mg mL⁻¹.

Fonte: o autor.

Entretanto ao reduzirmos a amplitude do gráfico (Figura 11), é possível perceber uma alteração na estrutura entre as bandas 1623 cm^{-1} e 1724 cm^{-1} , significando a presença da cafeína impregnada no adsorvente, visto que, a cafeína é capaz de apresentar interações entre as bandas 1550 cm^{-1} e 1750 cm^{-1} (BRIANDET *et al.*, 1996), validando a adsorção realizada na coluna de leito fixo.

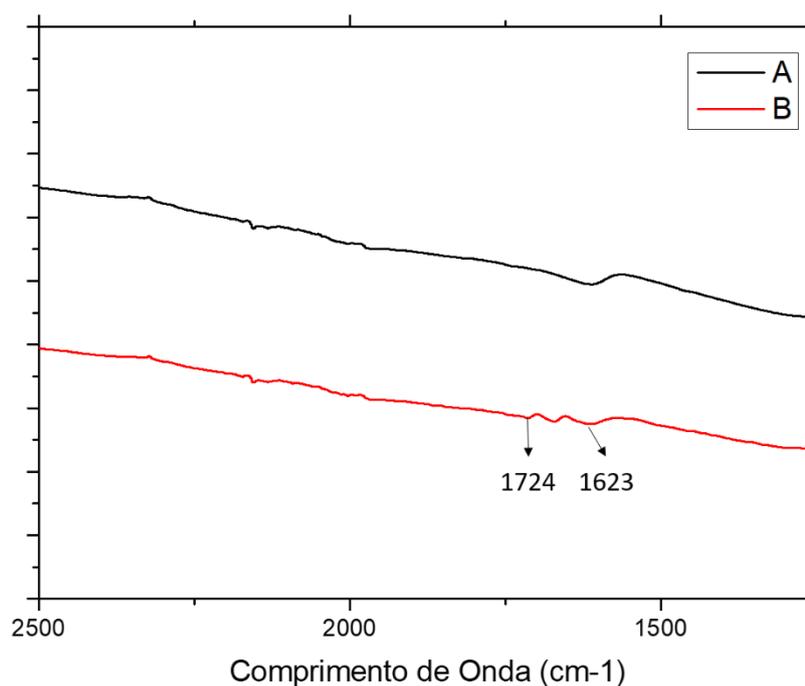


Figura 11 - Espectro de FTIR do Adsorvente. (A) antes e (B) após a adsorção da cafeína em coluna de leito fixo nas condições de 2 g de adsorvente, vazão 4 mL min^{-1} e concentração de 35 mg mL^{-1} comprimento de onda entre 2500 e 1250 cm^{-1} .

Fonte: o autor.

5.2 MEV DO ADSORVENTE CARVÃO ATIVADO COM ÓXIDO DE GRAFENO

As Figuras 12 e 13 apresentam, respectivamente, a morfologia do carvão ativado com óxido de grafeno antes e após o processo de adsorção na coluna de leito fixo. Na primeira imagem é possível observar que o adsorvente apresenta uma superfície homogênea e porosa, podendo perceber a existência de uma elevada área superficial.

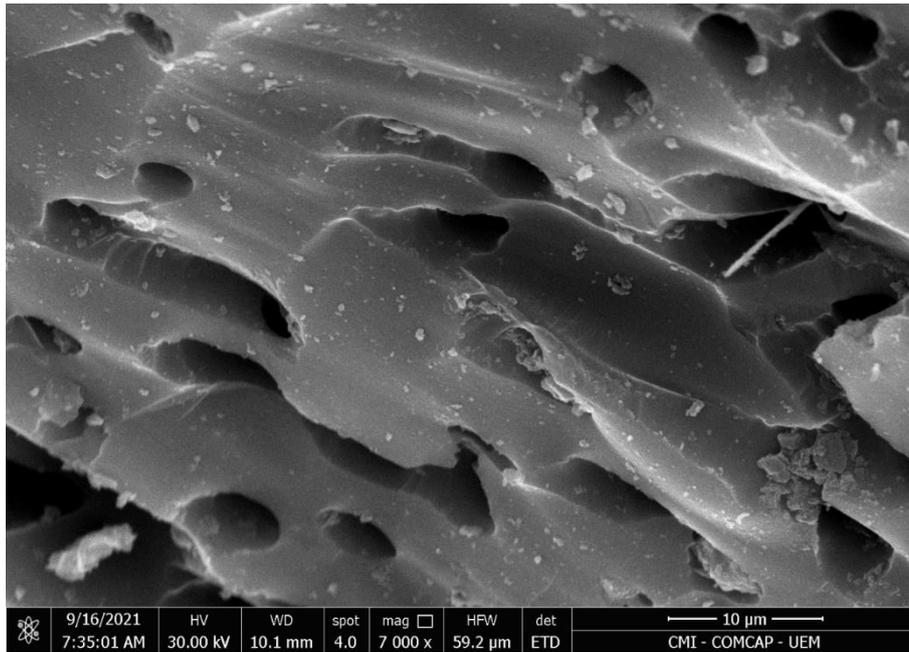


Figura 12 - Microscopia de varredura de magnitude 7000x do carvão ativado com óxido de grafeno.

Fonte: o autor.

Também é possível verificar a validação do processo de adsorção da coluna de leito fixo no material adsorvente (Figura 13), visto que é possível notar a presença de algumas moléculas da cafeína tanto na superfície quanto preenchendo alguns poros do carvão ativado com óxido de grafeno. Revalidando o que foi apresentado nas análises de FTIR.

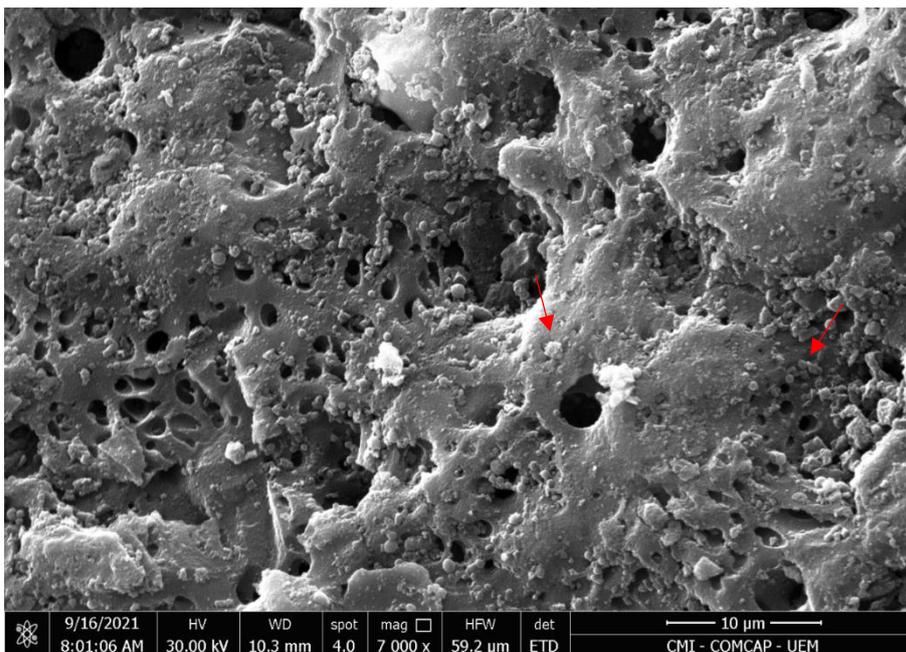


Figura 13 - Microscopia de varredura de magnitude 7000x do óxido de grafeno após a adsorção da cafeína em coluna de leito fixo nas condições de 2 g de adsorvente, vazão 4 mL min⁻¹ e concentração de 35 mg mL⁻¹.

Fonte: o autor.

5.3 ENSAIOS NA COLUNA

Foram realizadas 11 variações na coluna de leito fixo utilizando o carvão com óxido de grafeno, a fim de se ter maior assertividade nos dados. Portanto, foram utilizadas 5 concentrações diferentes do contaminante (cafeína), 3 vazões de alimentação e, por fim, 3 massas de adsorvente, resultando em alturas de leito empacotados na coluna.

Dessa forma, trabalhou-se em todos os experimentos em temperatura ambiente de 25 °C e com o pH (6) natural da solução. Após a análise dos resultados de cada variação, o melhor resultado do parâmetro estudado é fixado para a realização dos próximos ensaios.

5.3.1 Variação da concentração

A Figura 14 apresenta as curvas de rupturas para os cinco ensaios envolvendo a variação das concentrações do contaminante, assim como na Tabela 4 estão contidos os principais dados referentes aos ensaios.

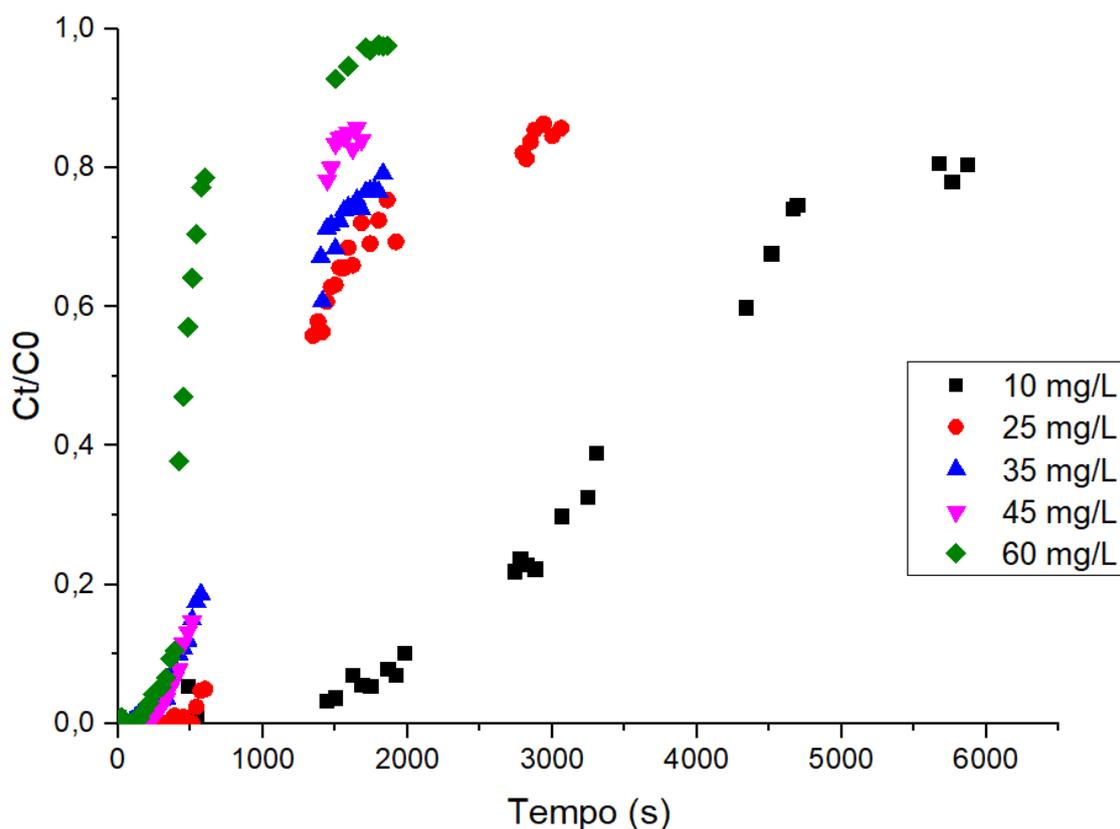


Figura 14 - Curva de ruptura obtida nas diferentes vazões para remoção de cafeína ($Q = 4 \text{ mL min}^{-1}$, $m_{\text{ads}} = 2 \text{ g}$, $h = 5 \text{ cm}$).

Fonte: o autor.

Os dados obtidos pelos ensaios condizem com os dados de Sotelo *et al.* (2013), Ahmad *et al.* (2013) e Álvarez-Torrellas *et al.* (2016), afirmam que a maior concentração estudada apresentara uma porcentagem de remoção superior e um tempo de saturação menor. Isso comprova-se pois para a concentração mais baixa é necessário um tempo de permanência maior do contaminante para saturar uma mesma quantidade de adsorvente na coluna.

C₀ (mg L⁻¹)	T (min)	V_{ef} (L)	q_{total} (mg)	m_{total} (mg)	Y (%)
10	5867	23,47	201,82	250,48	80,57
25	3060	12,24	258,88	301,84	85,77
35	1830	7,32	213,67	269,67	79,23
45	1680	6,72	263,09	313,22	83,99
60	1860	7,4	430,03	440,37	97,65

Tabela 4 - Parâmetros da adsorção da Cafeína na coluna, variando concentração de entrada do contaminante.

Fonte: o autor.

O comportamento de saturação das curvas envolvendo as concentrações de 35 e 60 mg L⁻¹ teve um tempo de saturação similar, entretanto a diferença na porcentagem de adsorção é de aproximadamente 18%. Da mesma forma, quando comparado às concentrações de 45 e de 60 mg L⁻¹, a primeira apresentou um tempo de saturação menor, entretanto a adsorção foi inferior também, resultando em uma diferença de quase 15% entre elas.

Portanto, a melhor opção a ser fixada seria a de maior concentração, pois apresentou a melhor taxa de adsorção e um tempo para saturação não tão distante dos outros.

5.3.2 Variação da vazão

A Figura 15 mostra as curvas de rupturas para os ensaios realizados, variando a vazão volumétrica de entrada na coluna de leito fixo, a fim de avaliar o efeito na remoção da cafeína.

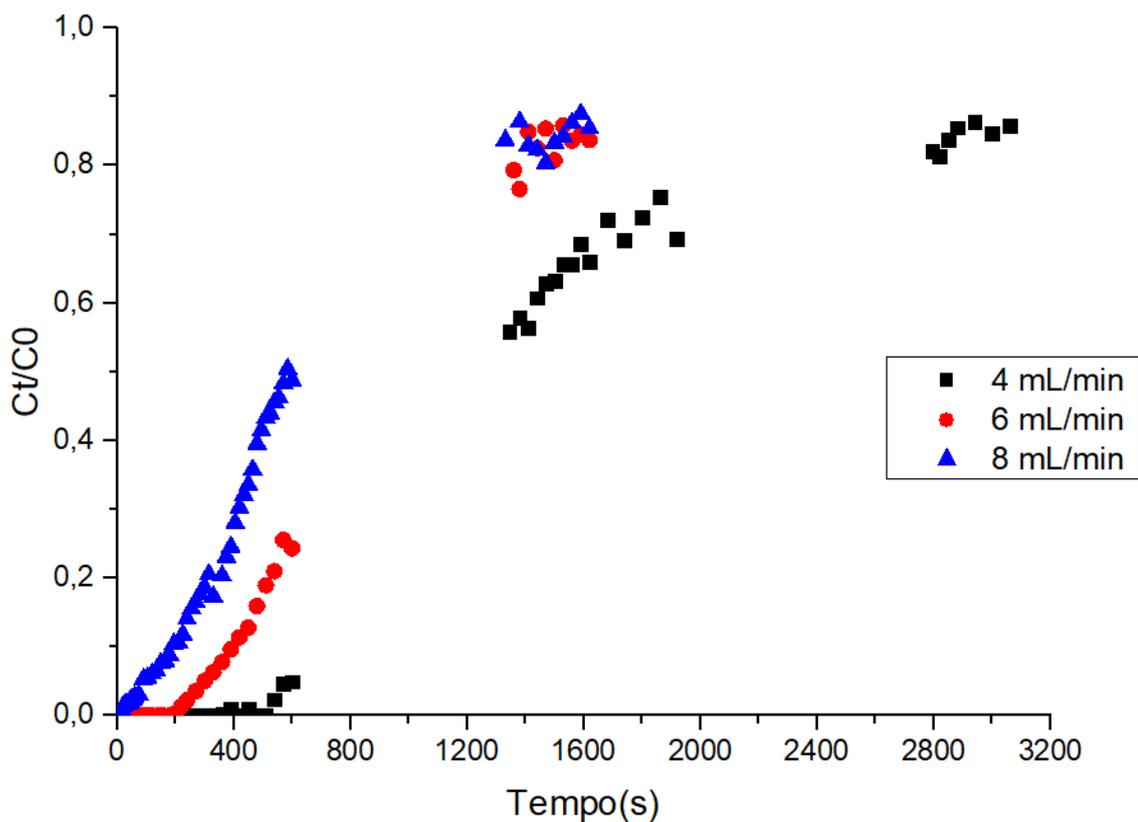


Figura 15 - Curva de ruptura obtida nas diferentes vazões para remoção de cafeína ($C_0 = 60 \text{ mgL}^{-1}$, $m_{\text{ads}} = 2 \text{ g}$, $h = 5 \text{ cm}$)

Fonte: o autor.

Os parâmetros utilizados para os experimentos se encontram na Tabela 5. Reiterando, os experimentos foram realizados em temperatura ambiente (25°C) e trabalhando com o pH natural da cafeína.

Q (mL min⁻¹)	T (min)	V_{ef} (L)	q_{total} (mg)	m_{total} (mg)	Y (%)
4	3060	12,24	258,88	301,84	85,77
6	1620	9,72	195,27	233,28	83,71
8	1620	12,96	284,08	332,68	85,39

Tabela 5 - Parâmetros da adsorção da Cafeína na coluna, variando vazão de entrada do contaminante.

Fonte: o autor.

É possível observar na Figura 15 que, conforme o aumento das vazões, as curvas vão apresentando uma elevação na sua inclinação, por consequência, há uma saturação mais rápida do leito, resultando em um impacto no rendimento da coluna.

Entretanto, observa-se na Tabela 5 que os resultados apresentados na vazão de 8 mL min^{-1} possuem um rendimento maior que a de 6 mL min^{-1} . Isso se dá devido à falta de exatidão ao determinar o seu tempo de ruptura, visto que este deve ter ocorrido entre os valores coletados: 600 e 1330 minutos. Portanto, os dados coletados para o cálculo desta vazão já eram referentes à coluna após o ponto de ruptura e já apresentando um comportamento de saturação.

Como esperado, a menor vazão (4 mL min^{-1}) teve o comportamento mais eficiente, já que aumenta o tempo de residência do adsorvato na coluna e, conseqüentemente, aumenta o tempo de adsorção e de eficiência, de forma similar ao obtido por Álvarez-Torrellas *et al.* (2016) e Oliveira *et al.* (2018). Entretanto a diferença da eficiência encontrada entre os três experimentos não foi significativa ao ponto de gerar um grande impacto. Portanto, mesmo com pouca diferença, foi fixada a vazão de menor valor (4 mL min^{-1}), pois será observado um comportamento melhor ao trabalhar com uma altura menor do tamanho do leito.

5.3.3 Variação no tamanho do leito

Para a variação do tamanho do leito fixo foi possível obter três curvas de rupturas diferentes para avaliação desse parâmetro, utilizando três quantidades distintas de massa do adsorvente – 1, 2 e 3 gramas –, resultando em 3, 5 e 10 cm de altura do leito fixo.

A Figura 16 apresenta as curvas de ruptura para as distintas variações de altura de leito.

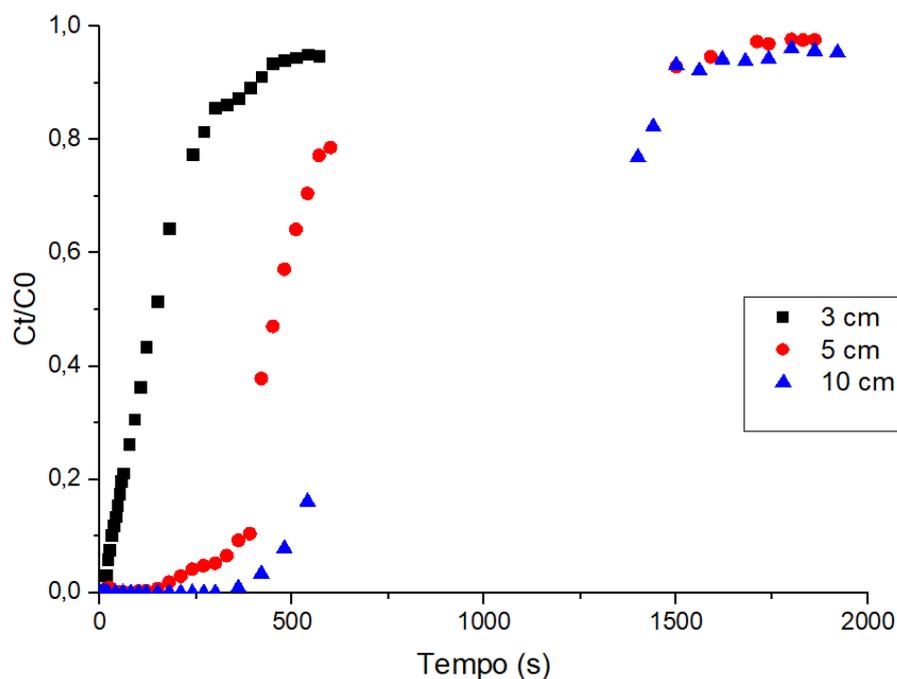


Figura 16 - Curva de ruptura obtida nos diferentes tamanhos de leito para remoção de cafeína ($C_0 = 60 \text{ mgL}^{-1}$, $Q = 4 \text{ mL min}^{-1}$).

Fonte: autor.

Os resultados das análises obtidas pelos ensaios se encontram na Tabela 6.

m_{ads} (g)	T (min)	V_{ef} (L)	q_{total} (mg)	m_{total} (mg)	Y (%)
1	570	2,28	127.63	134,61	94,82
2	1860	7,44	430.03	440,37	97,65
4	1920	7,68	433.15	454,12	95,38

Tabela 6 - Parâmetros da adsorção da Cafeína na coluna, variando tamanho do leito.

Fonte: o autor.

Assim como visto na literatura, era esperado que a coluna de menor tamanho de leito fosse a primeira a saturar e, seguindo o mesmo raciocínio, a coluna possuindo a maior quantidade de adsorvente deveria possuir o maior tempo. Com isso, devido à questão do tempo de saturação, é possível observar

perfeitamente o comportamento da coluna contendo 1 g de adsorvente (3 cm), visto que, diferente das demais, ela saturou em 450 minutos.

Já por outro lado, os outros dois ensaios levaram uma quantidade de tempo superior para atingir a saturação. Contudo, mesmo com a diferença de tempo de saturação entre as colunas, ambas apresentaram um índice de remoção superior a 90% da cafeína.

O aumento da altura da coluna proporcionando resultados mais eficientes para a remoção, o que também foi observado por Rodrigues *et al.* (2019) e Sotelo *et al.* (2012).

6 CONCLUSÕES

Mesmo que em pequenas quantidades, foi possível detectar a presença da cafeína após a passagem pelo adsorvente, fato este observado tanto nas análises de FTIR quanto do MEV. No FTIR foi possível perceber uma oscilação entre o comprimento de onda 1623-1724, atestando uma pequena quantidade de cafeína presente no material.

Já no MEV é possível verificar que a estrutura morfológica do adsorvente não teve alterações, porém pequenas partículas de cafeína estão segregadas ao material.

O comportamento da adsorção da cafeína em coluna de leito fixo apresentou um comportamento conforme o esperado. A eficiência de adsorção aumentou ao ampliar o tamanho do leito, reduzir a vazão de entrada e ao utilizar concentrações maiores.

Observou-se também que a capacidade de adsorção do carvão ativado com óxido de grafeno teve resultados muito satisfatórios em todas as colunas, já que a média de remoção da cafeína, comparando todos os experimentos, foi de, aproximadamente, 88%.

Portanto, os resultados sugerem o carvão ativado com óxido de grafeno como uma alternativa viável para remoção da cafeína em efluentes líquidos, validando os objetivos propostos inicialmente.

Para análises futuras do adsorvente, poder-se-ia considerar a avaliação do comportamento envolvendo a temperatura e o pH ao analisar a solução de cafeína. Além de se trabalhar com outros contaminantes em condições similares, a fim de averiguar se também apresentam resultados satisfatórios.

7 REFERÊNCIAS

ABD-ELHAMID, A. I.; KAMOUN, E. A.; EL-SHANSHORY, A. A.; SOLIMAN, H. M.; ALY, H. F. Evaluation of graphene oxide-activated carbon as effective composite adsorbent toward the removal of cationic dyes: Composite preparation, characterization and adsorption parameters. **Journal of Molecular Liquids**, v. 279, p. 530-539, 2019.

AHMAD, L. O.; LINH, L. H. M.; AKIMOTO, M.; KANEKI, Y.; HONDA, M.; SUDA, M.; KUNIMOTO, K.-K. Persimmon tannin gel: Formation by autoxidation and caffeine adsorption properties. **Food Science and Technology Research**, v. 19, n. 4, p. 697-703, 2013.

ALI, I.; ASIM, M.; KHAN, T. A. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 113, p. 170-183, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.08.028>.

ALMEIDA, A. F. **Síntese do óxido de grafeno e incorporação do óxido de ferro visando suas aplicações em adsorção de corantes**. 66 f. 2020. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2020.

ALTIMARI, L. R.; CYRINO, E. S.; ZUCAS, S. M.; BURINI, R. C. Efeitos ergogênicos da cafeína sobre o desempenho físico. **Revista Paulista de Educação Física**, v. 14, n. 2, p. 141-158, 2000.

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.

ÁLVAREZ-TORRELLAS, S.; SOTELO, J. L.; RODRÍGUEZ, A.; OVEJERO, G.; GARCÍA, J. Influence of the natural organic matter in the removal of caffeine from water by fixed-bed column adsorption. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 14, n. 4, p. 833-840, 2016.

ALVES, A. C. M. **Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado**. 2007. 69 f. Dissertação (Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2007.

ARAKAWA, F. S.; SHIMABUKU-BIADOLA, Q. L.; DE LIMA BAZANA, S.; SILVA, M. F.; DE ABREU FILHO, B. A.; BERGAMASCO, R. Activated carbon impregnation with ag and cu composed nanoparticles for escherichia coli contaminated water treatment. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 97, n. 9, p. 2408-2418, 2019.

BERNEGOSSI, A. C.; OGURA, A. P.; CASTRO, G. B.; FELIPE, M. C.; DE LIMA E SILVA, M. R.; CORBI, J. J. Contaminação emergente de cafeína em

ambientes tropicais: aspectos ecotoxicológicos aplicados à gestão dos recursos hídricos. *In*: CARVALHO, A. C. (Org.). **Gestão ambiental nos trópicos úmidos**: impactos das ações humanas nos recursos naturais das fronteiras amazônicas. Guarujá: Editora Científica, 2021. p. 277-300.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**. Brasília, 2010.

BRASIL. **Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998**. Dispões sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências. Brasília, 1998.

BRASIL. Portaria Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Anexo XX - Do controle e da vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de Potabilidade. **Diário Oficial da União**: Ministério da Saúde. Brasília, 2017.

BRASIL. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário oficial da União**: Ministério da Saúde. Brasília, 2011.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2005.

BRIANDET, R.; KEMSLEY, E. K.; WILSON, R. H. Discrimination of Arabica and Robusta in instant coffee by Fourier transform infrared spectroscopy and chemometrics. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 44, n. 1, p. 170-174, 1996.

BUENO, V. N.; RODRIGUES, D. F.; VITTA, P. B. D.; OSHIRO, M. T.; VICENTE, R.; HIROMOTO, G.; POTIENS JUNIOR, A. J.; SAKATA, S. K. Estudo da remoção de céσιο em soluções aquosas por óxido de grafeno. **International Nuclear Atlantic Conference**, 2013.

CAMARGOS, J. S. F.; SEMMER, A. de O.; DA SILVA, S. N. Características e Aplicações do Grafeno e do Óxido de Grafeno e as Principais Rotas para Síntese. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n. 8, p. 1118-1130, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.18540/jcecvl3iss8pp1118-1130>.

CARNEIRO, E. F. **Modelagem e simulação de coluna de adsorção de leito fixo para dessulfurização do óleo diesel**. 2014. 145 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

CASTRO, B.; JERÔNIMO, G.; GONÇALVES, J.; LUZ, M.; FERREIRA, D. Material biossorvente para remoção de metais potencialmente tóxicos em água de abastecimento. **Ciência e Natura**, v. 42, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.5902/2179460X35057>.

ÇEÇEN, F.; AKTAS, Ö. **Activated carbon for water and wastewater treatment: integration of adsorption and biological treatment**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2011.

CHATURVEDI, S.; DAVE, P. N. Removal of iron for safe drinking water. Desalination. **Desalination** **303**, p. 1-11, 2012. Doi: 10.1016/j.desal.2012.07.003.

CHEN, S.; YUE, Q.; GAO, B.; LI, Q.; XU, X.; FU, K. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: a fixed-bed column study. **Bioresource technology**, v. 113, p. 114-120, 2012.

CHUA, C. K.; PUMERA, M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 1, p. 291-312, 2014.

CHUA, C. K.; SOFER, Z.; PUMERA, M. Graphite oxides: Effects of permanganate and chlorate oxidants on the oxygen composition. **Chemistry - A European Journal**, v. 18, n. 42, p. 13453-13459, 2012.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wstewater Treatment**. Florida: CRC Press, 1999.

CORDEIRO, G. L.; OLIVEIRA, R. R.; FERREIRA, N. A. M.; XAVIER, G. L.; YOSHITO, W. K.; LIMA, N. B.; LAZAR, D. R. R.; USSUI, V. Síntese química e caracterização de grafeno. **59º Congresso Brasileiro de Cerâmica 17 a 20 de maio de 2015**. Aracajú, Barra dos Coqueiros, 2015.

COSTA, A. P. J. da; SILVA, A. L. da; MARTINS, R. dos S. Um estudo sobre estações de tratamento de efluentes industriais e sanitários da empresa Dori Alimentos LTDA. **Revista de Graduação UNIVEM**, Marília, v. 1, ano 2, p. 6-22, 2009.

COUTO JUNIOR, O. M. **Adsorção de cafeína e paracetamol em carvão ativado funcionalizado**. 2014. 281 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014.

CRINI, G.; PEINDY, H. N. Adsorption of C.I. Basic Blue 9 on cyclodextrin-based material containing carboxylic groups. **Dyes and Pigments**, v. 70, p. 204-211, 2006.

DABROWSKI, A. Adsorption – from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135-224, 2001.

DALY, J. W. Caffeine analogs: biomedical impact. **Cellular and Molecular Life Sciences**, v. 64, n. 16, p. 2153-2169, 2007. Doi: 10.1007/s00018-007-7051-9.

DAN, Y.; XU, L.; QIANG, Z.; DONG, H.; SHI, H. Preparation of green biosorbent using rice hull to preconcentrate, remove and recover heavy metal and other metal elements from water, **Chemosphere**, v. 262, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127940>.

EDWARDS, R. S.; COLEMAN, K. S. Graphene synthesis: relationship to applications. **Nanoscale**, v. 5, n. 1, p. 38-51, 2013.

FALZIROLLI, G. P. **Material híbrido de paper clay / óxido de grafeno para adsorção de azul de metileno**. 2018. 77f. Tese (Mestrado em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia) – Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2018.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y.-H.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recente studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 616-645, 2009.

GEADA, O. M. R. N. D. **Remoção de corantes têxteis utilizando resíduos agrícolas da produção de milho**. 2006. 137 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Porto, 2006.

GEANKOPLIS, C. J. **Procesos de transporte y operaciones unitarias**. 3. ed. México: CECSA, 1998.

GUERRA, A. C. S.; ANDRADE, M. B. D.; SANTOS, T. R. T. D.; ARAUJO, L. A.; BERGAMASCO, R. Estudo da capacidade de adsorção de cafeína do meio aquoso por óxido de grafeno. *In*: XI EPCC – Encontro nacional de Produção Científica. **Anais eletrônicos**. Maringá, 2019a.

GUERRA, A. C. S.; ANDRADE, M. B. D.; SANTOS, T. R. T. D.; BERGAMASCO, R. Estudo da adsorção de ibuprofeno em meio aquoso utilizando óxido de grafeno como adsorvente. *In*: XI EPCC – Encontro nacional de Produção Científica. **Anais eletrônicos**. Maringá, 2019b.

GUERRA, R. O; BERNARDO, G. C.; GUTIÉRREZ, C. V. Cafeína e esporte. **Revista Brasileira de Medicina do Esporte**, v. 6, n. 2, p. 60-62, 2000.

GUIMARÃES, R. S. F.; TAVEIRA, C. C. Conceitos básicos em farmacologia. *In*: GUIMARÃES, R. S. F.; TAVEIRA, C. C. **Fundamentos de farmacologia**. Brasília: NT, 2014. p. 9-24.

HIGNITE, C.; AZARNOFF, D. L. Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. **Life Sciences**, v. 20, n. 2, p. 337-341, 1977.

HIGNITE, C.; AZARNOFF, D. L. Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: Chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. **Life Sciences**, v. 20, n. 2, p. 337-341, 1977. Doi: 10.1016/0024-3205(77)90329-0.

HO, Y.-S. Isotherms for the Sorption of Lead onto Peat: Comparison of Linear and Non-Linear Methods. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 15, n. 1, p. 81-86, 2006.

HOSSAIN, M. F.; PARK, J. Y. *Plain to point network reduced graphene oxide - activated carbon composites decorated with platinum nanoparticles for urine glucose detection*. **Nature Publishing Group**, p. 1-10, nov. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/srep21009>.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339-1339, 1958. Doi: 10.1021/ja01539a017.

INCTAA. **Cafeína em águas de abastecimento público no Brasil**. São Carlos: Editora Cubo, 2014.
INSTITUTO NACIONAL DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS ANALÍTICAS AVANÇADAS -

JUNGES, T. A.; JAURIS, I. M.; ROSSATO, J. Adsorção de diazepam com óxido de grafeno: uma abordagem de primeiros princípios. **Disciplinarum Scientia| Naturais e Tecnológicas**, v. 16, n. 2, p. 151-160, 2015.

KACZMARSKI, K.; MAZZOTTI M.; SLORTI, G.; MORBIDELLI, M. Modeling fixed – bed adsorption columns through orthogonal collocations on moving finite elements. **Computers Chem. Eng.**, v. 21, n. 6, p. 641-660, 1997.

KUNDU, S.; KAVALAKATT, S. S.; PAL, A.; GHOSH, S. K.; MANDAL, M.; PAL, T. Removal of arsenic using hardened paste of Portland cement: batch adsorption and column study. **Water research**, v. 38, n. 17, p. 3780-3790, 2004.

LANGMUIR, I. **The adsorption of gases on plane surfacess of glass, mica and platinum**. *Journal of American Chemical Society*, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LAPWORTH, D. J.; BARAN, N.; STUART, M. E.; WARD, R. S. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. **Environmental Pollution**, v. 163, p. 287-303, 2012. Doi: 10.1016/j.envpol.2011.12.034.

LONGHINOTTI, E.; FURLAN, L.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. de; GONÇALVES, N. S. Adsorção de azul de metileno e croconato amarelo de biopolímero quitina. **Química Nova**, v. 19, n. 3, p. 221-224, 1996.

LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D.; HAI, F. I.; ZHANG, J.; LIANG, S.; WANG, X. C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of The Total Environment**, p. 619-641, 2014. Doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.065.

LUZ, A. D. da. **Aplicação de coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de compostos BTX multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos**. 2012. 193 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

MARCONDES, J. G. **Tratamento de efluentes**. 2012. 49 f. Monografia (Graduação em Química) - Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis, Assis, 2012.

MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **Activated Carbon**. Amsterdã: Elsevier Science & Technology books, 2006.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5. ed. Londres: McGraw-Hill Inc., 1993.

McKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. São Paulo: CRC Press, 1996.

MEHL, H.; MEHL, H.; MATOS, C. F.; NEIVA, E. G. C.; DOMINGUES, S. H.; ZARBIN, A. J. G. Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. **Química Nova**, v. 37, p. 1639-1645, 2014.

MELO, D. Q.; NETO, V. O. S.; OLIVEIRA, J. T.; BARROS, A. L.; GOMES, E. C. C.; RAULINO, G. S. C.; LONGUINOTTI, E.; NASCIMENTO, R. F. Adsorption equilibria of Cu^{2+} , Zn^{2+} , and Cd^{2+} on EDTA-Functionalized Silica Spheres. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, p. 798-806, 2013.

MENEGATTI, R.; FRAGA, C. A. M.; BARREIRO, E. J. A importância da síntese de Fármaco. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, n. 3, p. 16-22, 2001.

MEURER, M. C.; SILVA, F. V. Uso de erva-mate como biossorvente de contaminantes no tratamento da água. **Tecnologia e Tendências**, v. 10, n. 1, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.25112/rtt.v10i1.1486>.

MORAIS, L. C. de P. **Tratamento de Efluentes Têxteis Simulados Usando Técnicas de Adsorção**. 1996. 164 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 1996.

- MOREIRA, S. de A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: Estudo de batelada e coluna de leito fixo.** 2008. 151 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.
- NASCIMENTO, R. F. do.; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.
- OESTREICH-JANZEN, S. Caffeine: Characterization and Properties. **Encyclopedia of Food and Health**, p. 556–572. Disponível em: <http://doi:10.1016/b978-0-12-384947-2.00098-2>.
- OLIVEIRA, M. F.; OLIVEIRA, M. F.; SOUZA, V. M. de; SILVA, M. G. C. da; VIEIRA, M. G. A. Fixed-bed adsorption of caffeine onto thermally modified Verde-lodo bentonite. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 51, p. 17480-17487, 2018.
- PARK, S.; RUOFF, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. **Nature nanotechnology**, v. 4, n. 4, p. 217-224, 2009.
- PEELER, K. A. **Caffeine as an anthropogenic source indicator in freshwater and marine systems.** 2004. 198 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Estadual da Florida, Flórida, 2004.
- PERUZZO, L. C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo.** 2003. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
- QUESADA, H. B.; BAPTISTA, A. T. A.; CUSIOLI, L. F.; SEIBERT, D.; BEZERRA, C. O.; BERGAMASCO, R. Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: A review. **Chemosphere**, v. 222, p. 766-780, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.009>.
- RAIMUNDO, C. C. M. **Contaminantes emergentes em água tratada e seus mananciais: sazonalidade, remoção e atividade estrogênica.** 2011. 108 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.
- RAMALHO, R. S. **Introduction to wastewater treatment processes.** 2. ed. Londres: Academic Press, 1977.
- RAMALHO, R. S. **Introduction to Wastewater Treatment Processes.** Cambridge: Academic Press, 1983.
- RANG, H. P.; RITTER, J. M.; FLOWER, R. J.; HENDERSON, G. O que é farmacologia? *In*: RANG, H. P.; RITTER, J. M.; FLOWER, R. J.; HENDERSON, G. **Farmacologia.** 8. ed. São Paulo: Elsevier, 2016. p. 28-36.

RANG, H. P.; RITTER, J. M.; FLOWER, R. J.; HENDERSON, G. O que é farmacologia? *In*: RANG, H. P.; RITTER, J. M.; FLOWER, R. J.; HENDERSON, G. **Farmacologia**. São Paulo: Elsevier, 2015.

RODRIGUES, C. C.; NÓBREGA, S. W. da; SANTOS, W. L. dos; LIMA, E. L. Remoção de cafeína presente em soluções aquosas através da adsorção em coluna de leito fixo. *In*: COTIAN, L. F. P. (Org.). **Engenharias, Ciência e Tecnologia 5**. Ponta Grossa: Atena, 2019. p. 121-132.

SCHIMPL, F. C.; SILVA, J. F.; GONÇALVES, J. F. C.; MAZZAFERA, P. Guarana: Revisiting a highly caffeinated plant from the Amazon. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 150, p. 14-31, 2013.

SHEN, C.; ZHAO, Y.; LI, W.; YANG, Y.; LIU, R.; MORGEN, D. *Global profile of heavy metals and semimetals adsorption using drinking water treatment residual*. **Chemical Engineering Journal**, v. 372, p. 1019-1027, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.219>.

SILVA NETO, H. A.; GARCIA, H. L.; ARAUJO, R. G. O.; GARCIA, C. A. B. Adsorção em coluna de leito fixo aplicada para a pré-concentração de cádmio em amostras de água. **Scientia Plena**, v. 14, n. 6, p. 1-10, 2018.

SOTELO, J. L.; OVEJERO, G.; RODRÍGUEZ, A.; ÁLVAREZ, S.; GARCÍA, J. 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.

SOTELO, J. L.; RODRÍGUEZ, A.; ÁLVAREZ, S.; GARCÍA, J. 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.

VIDAL, C. B.; BARROS, A. L.; MOURA, C. P.; LIMA, A. C. A. de; DIAS, F. S.; VASCONCELLOS, L. C. G.; FECHINE, P. B. A.; NASCIMENTO, R. F. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 357, p. 466-473, 2011.

VITERBO JUNIOR, Ê. **Sistema Integrado de Gestão Ambiental**: Como implementar um Sistema de Gestão que atenda à norma ISO 14001 a partir de um sistema baseado na norma ISO 9000. 2. ed. São Paulo: Aquariana, 1998.

WERNKE, G.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; VIEIRA, M. F.; SUZAKI, P. Y. R.; SOUZA, H. K. S. de; SHIMABUKU, Q. L.; BERGAMASCO, R. Mathematical modelling applied to the rate-limiting mass transfer step determination of a herbicide biosorption onto fixed-bed columns. **Environmental Technology**, p. 638-648, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1508252>

WERNKE, G.; SILVA, M. F.; DA SILVA, E. A.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; SUZAKI, P. Y. R.; TRIQUES, C. C.; BERGAMASCO, R. Ag and CuO nanoparticles decorated on graphene oxide/activated carbon as a novel

adsorbent for the removal of cephalexin from water. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 627, 2021.

YUN, J. H.; CHOI, D. K.; KIM, S. H. Equilibria and dynamics for mixed vapors of BTX in an activated carbon bed. **AIChE Journal**, v. 45, p. 751-760, 1999.

ZHU, Y.; MURALI, S.; CAI, W.; LI, X.; SUK, J. W.; POTTS, J. R.; RUOFF, R. S. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. **Advanced materials**, v. 22, n. 35, p. 3906-3924, 2010.