

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

LUCAS KRÜGER SANTOS

ESTUDO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO
PARA REMOÇÃO DE CAFEÍNA UTILIZANDO
A ARGILA BENTONITA

PONTA GROSSA

NOV/2017

LUCAS KRÜGER SANTOS

**ESTUDO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO
PARA REMOÇÃO DE CAFEÍNA UTILIZANDO
A ARGILA BENTONITA**

Projeto apresentado à Disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Químico.

Orientadora: Prof Dr^a. Giane G. Lenzi

PONTA GROSSA

DEZ/2017



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Ponta Grossa

Nome da Diretoria
Nome da Coordenação
Nome do Curso



TERMO DE APROVAÇÃO

ESTUDO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO PARA REMOÇÃO DECAFEÍNA UTILIZANDO A ARGILA BENTONITA

por

LUCAS KRUGER SANTOS

Este(a) Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado(a) em 06 de novembro de 2017 como requisito parcial para a obtenção do título de preencher se Bacharel em Engenharia Química. O(a) candidato(a) foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Giane Gonçalves Lenzi
Prof.(a) Orientador(a)

Érica Roberta Lovo da Rocha Watanabe
Membro titular

Michel Zampieri Fidelis
Membro titular

- O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Curso -

RESUMO

Este projeto teve como objetivo utilizar o processo de adsorção e otimiza-lo para remoção da cafeína, empregando a argila bentonita como adsorvente. Os experimentos foram realizados em batelada e os testes de pH, equilíbrio e cinético foram empregados. Os efeitos dos seguintes parâmetros foram avaliados no processo de adsorção da cafeína: pH, temperatura de adsorção, tempo de contato, temperatura de calcinação do adsorvente e massa do adsorvente. Os resultados indicaram que a configuração ideal para o processo é o pH 1,75, a massa de adsorvente (bentonita calcinada a 500 °C) é de 0,02 g, a temperatura de adsorção de 30 °C e tempo de contato de 24 horas.

Palavras-chave: Adsorção. Cafeína. Remoção. Absorbância.

ABSTRACT

This project aims to use the adsorption process and optimizes for removal of caffeine using bentonite clay. The experiments were do in batch and the test of pH, balance and kinetic. The parameters analyzed were: pH, shaker temperature, contact time of the components, calcination and absorbent mass. The analysis of the results showed that the ideal configuration for the system is 1,75 of pH, 0,02 g of bentonite mass calcined in 500 °C with 30 °C of temperature and contact time of the components for 24 hours.

Key-words: Adsorption. Caffeine. Removal. Absorbance.

Lista de Figuras

Figura 01- Estrutura Química da Cafeína.....	08
Figura 02- Fluxograma das Vias de Transporte da Cafeína.....	10
Figura 03- Rampas de Aquecimento.....	18
Figura 04- Perfil de ATG/DATG da Argila Bentonita sem Tratamento Térmico.....	22
Figura 05- Bentonita Não Calcinada e Calcinada a 500, 700 e 900 °C.....	23
Figura 06- Bentonita Não Calcinada e Calcinada a 500, 700 e 900 °C aumentada 500 vezes.....	24
Figura 07- Gráfico de Concentração X ABS.....	25
Figura 08- Gráfico Teste Cinético.....	29
Figura 09- Modelo Cinético Pseudo-Primeira Ordem.....	31
Figura 10- Modelo Cinético Pseudo-Segunda Ordem.....	31
Figura 11- Modelo de Equilíbrio de Langmuir.....	33
Figura 12- Modelo de Equilíbrio de Freundlich.....	33

Lista de Tabelas

Tabela 01- Aplicações da Bentonita em Processos de Adsorção.....	12
Tabela 02- Medidas de Absorbância Para Concentrações Conhecidas.....	25
Tabela 03- Teste pH Bentonita Não Calcinada.....	26
Tabela 04- Teste pH Bentonita Não Calcinada.....	27
Tabela 05- Teste pH Bentonita Calcinada à 500 °C.....	27
Tabela 06- Teste pH Bentonita Calcinada à 700 °C.....	28
Tabela 07- Teste pH Bentonita Calcinada à 900 °C.....	28
Tabela 08- Teste de Equilíbrio.....	30
Tabela 09- Dados Modelos Cinéticos.....	32
Tabela 10- Constantes Cinéticas.....	32
Tabela 11- Dados Modelos de Equilíbrio.....	34
Tabela 12- Constantes do Modelo de Langmuir.....	34

Sumário

1	INTRODUÇÃO	8
2	OBJETIVOS	10
2.1	OBJETIVO GERAL	10
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	10
3	REFERENCIAL TEÓRICO	11
3.1	POLUIÇÃO DA ÁGUA E PRESENÇA DA CAFEÍNA	11
3.2	CAFEÍNA	12
3.3	FORMAS DE INGESTÃO DA CAFEÍNA	13
3.4	REMOÇÃO DA CAFEÍNA NOS PROCESSOS DE TRATAMENTO DO ESGOTO	13
3.5	ADSORVENTES	14
3.6	BENTONITA	15
3.7	ADSORÇÃO COMO UM TRATAMENTO ALTERNATIVO	16
3.8	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	16
3.8.1	MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM	17
3.8.2	MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM	17
3.9	MODELOS DE EQUÍLIBRIO	18
3.9.1	ISOTERMA DE LANGMUIR	18
3.9.2	ISOTERMA DE FREUNDLICH	19
4	MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1	MATERIAIS	21
4.2	MÉTODOS	21
4.2.2	Preparo e Caracterização do Adsorvente	21
4.2.2.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	22
4.2.3	Preparação da Solução e Curva de Calibração	22
4.2.3.1	Preparação da solução	22
4.2.3.2	Curva de calibração	23
4.2.4	Testes Preliminares - Influência do pH	23
4.2.5	Testes Cinéticos	23
4.2.6	Testes de Equilíbrio	24
4.2.7	Utilização dos Dados Obtidos	24

5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
5.1	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG)	25
5.2	CALCINAÇÃO	26
5.3	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	26
5.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	26
5.4	CURVA DE CALIBRAÇÃO	27
5.5	OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO	29
5.5.1	Testes Preliminares - Influência do pH	29
5.5.2	Teste Cinético	31
5.5.3	Teste de Equilíbrio	32
5.6	MODELOS CINÉTICOS	33
5.7	MODELOS DE EQUILÍBRIO	35
6-	CONCLUSÃO	38
	REFERÊNCIAS	39

1 INTRODUÇÃO

Cada vez mais se percebe o aumento populacional dos grandes centros urbanos. Em virtude disso, muitos problemas de infraestrutura surgem nessas cidades, tais como: falta de moradia, transporte público, e emprego, saúde precária e em especial uma ineficácia nos processos de tratamento de efluentes, causado pelas grandes quantidades diárias produzidas.

Esses efluentes (sólido, líquido e gasoso) produzidos, muitas vezes não possuem um tratamento adequado. Em particular, o efluente líquido, proveniente tanto de processos indústrias como domiciliares, é enviado para as estações de tratamento de esgoto (ETE's), ou lançado diretamente em águas superficiais. Muitas vezes estes efluentes contêm compostos específicos ou contaminantes, que não são removidos pelo processo convencional.

Antigamente estes contaminantes não eram vistos como um problema, mas atualmente, devido à alta quantidade em que são identificados, são considerados poluentes emergentes ou micro poluentes. Estudos indicam que os micro poluentes afetam o organismo e podem gerar problemas de saúde.

Um poluente que se destaca devido à alta frequência com que é encontrada é a cafeína. Essa molécula quando presente em grandes quantidades no organismo pode causar alguns problemas, tais como: irritação, dependência química, desregulações fisiológicas e em casos mais extremos a morte, também é utilizado como indicativo da presença de substâncias que apresentam maior periculosidade.

Nesse contexto, faz-se extremamente necessária a criação de métodos eficientes para a remoção desses poluentes, pois, todas as estações de tratamento de resíduos despejam seus efluentes nos rios, que servem como fonte de água para o consumo humano. Sendo assim, diversos tratamentos alternativos surgem a cada ano, entretanto, em sua grande maioria, não apresentam viabilidade de implantação, seja ela causada por fatores financeiros ou por efetividade do método proposto.

Um procedimento tem ganho muito destaque no processo de tratamento de resíduos, a adsorção. Esta se sobressai aos demais processos devido à sua simplicidade de aplicação, alta eficácia e baixo custo, sendo esse último aspecto muito dependente do material escolhido como adsorvente.

Em virtude das vantagens desse processo, neste projeto irá se utilizar a bentonita como adsorvente, essa argila já foi empregada para estudos do processo de

adsorção, entretanto o material adsorvido era hormônios e outros compostos sintéticos, nesses trabalhos a argila apresentou altas taxas de retirada do composto presente em solução (em torno de 70%).

Poucos estudos sobre a remoção da cafeína são encontrados na literatura. Neste sentido, o presente trabalho tem como objetivo utilizar o processo de adsorção, sendo a argila bentonita adsorvente, para a remoção da cafeína.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Estudar o processo de adsorção da cafeína utilizando a argila bentonita.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Aplicar o tratamento térmico na argila bentonita, a fim de avaliar sua eficiência no processo;
- Otimizar os parâmetros como pH, temperatura de adsorção, calcinação e massa de adsorvente;
- Obter o estudo cinético em diferentes temperaturas, avaliando o tempo de contato;
- Realizar um estudo de equilíbrio e dos modelos teóricos de Langmuir e Freudlich.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 POLUIÇÃO DA ÁGUA E PRESENÇA DA CAFEÍNA

A água é um elemento essencial a qualquer forma de vida, tendo fundamental importância na existência do homem ou no equilíbrio de qualquer ecossistema. Entretanto, sabe-se que grande parte da água existente no planeta está indisponível para consumo, pois se encontra presente em oceanos e mares. Menos de 1% da água disponível para consumo está presente nos rios, sendo essas as principais fontes de água disponível para consumo humano (FERNANDES et al., 2011).

Entretanto grande parte dessa água passa por grandes centros urbanos, fazendo com que o rio seja um eixo de despejo dos esgotos domésticos e industriais. O despejo do esgoto sanitário em um curso de água é uma das formas mais usuais de poluição, MARTINS et al., 2008 destaca em seu trabalho que os impactos ambientais causados pelo lançamento desses efluentes podem ir desde a contaminação microbiológica do meio, como alteração da biodiversidade local, acréscimo de matéria orgânica e enriquecimento por nutrientes, que causam a deposição de resíduos sólidos.

Esses efeitos são gerados em grande parte devido ao grande volume de resíduos lançados pelos grandes centros urbanos. Além disso, as estações de tratamentos não conseguem remover de forma eficaz alguns resíduos e substâncias químicas, tanto no processo de lançamento do esgoto, como no de tratamento da água enviada para o consumidor. Alguns desses resíduos se presentes na água, mesmo que em pequenas concentrações, podem causar uma série de problemas à população que ingere o produto. Em alguns casos a ingestão de maneira assídua poderá resultar em disfunções futuras ou até mesmo a morte.

Caso esse da cafeína, que se ingerida em concentrações acima de 5 gramas, variando de acordo com o peso da pessoa, pode causar a morte de quem a ingere, ou em menores proporções, causa reações tóxicas no organismo. Sendo assim é necessário um controle e tratamento adequado, (ressaltando que a cafeína também é utilizada em estudos como indicativo da presença de poluentes mais perigosos e com de identificação mais complicados).

Entretanto, estudos recentes demonstram altas concentrações desse poluente em vários locais do mundo. Nos anos de 2011 e 2012 foi realizado um estudo

pela Universidade Estadual de Campinas, onde foram realizadas duas campanhas de coletas durante o período do inverno, em que foram analisadas amostras retiradas em 100 pontos diferentes, e dessas 93 apresentaram a presença da cafeína. Este estudo também demonstrou que durante os dois períodos de coleta de dados, observou-se um aumento de 81% na concentração média das amostras, que variou entre 1,8 e 2769 nano gramas por litro.

3.2 CAFEÍNA

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS) a cafeína é dita como um alcalóide, e é classificada como uma droga do tipo psicotrópica, por alterar o sistema nervoso. Em sua composição molecular encontra-se basicamente oxigênio, hidrogênio, carbono e nitrogênio, conforme figura 1.

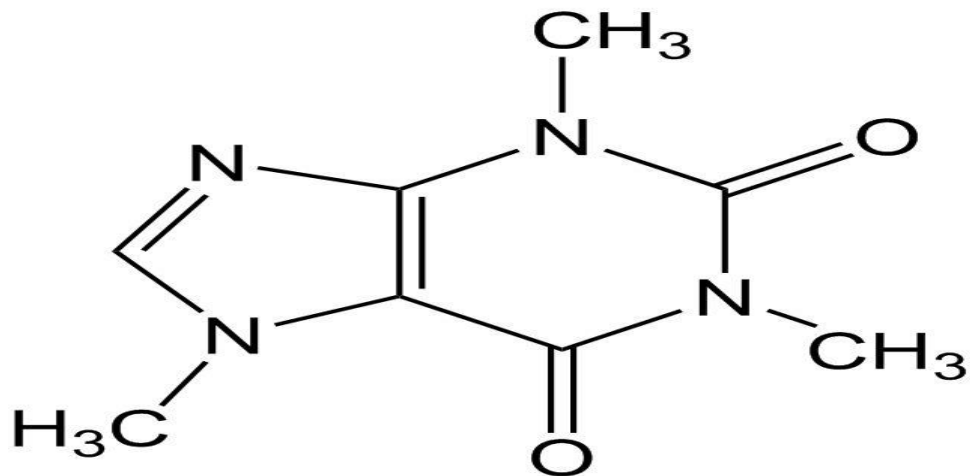


Figura 01- Estrutura Química da Cafeína
Fonte: Química nova (2016).

Devido a sua composição química a molécula da cafeína é solúvel em água e possui fácil absorção pelo organismo (60 minutos). Sua metabolização ocorrerá no fígado, e rapidamente será distribuída por todo o corpo, sendo o excedente excretado pelos rins, leite materno, saliva, bile e sêmen. Uma vez que a substância entra na corrente sanguínea, ela atuará no sistema nervoso intensificando o estado de excitação, proporcionando sensação de alívio da fadiga. Entretanto, efeitos adversos também são notados devido ao seu consumo, como por exemplo, o aumento da secreção gástrica e do refluxo gastresofágico, sensações de ansiedade e alterações no sono.

Muitas pessoas consomem a cafeína em excesso, gerando dependência física e em casos raros intoxicações, se o consumo for alto, acarretará em um aumento do nível do estresse diário (BUTT; SULTAN, 2011), que em situações extremas leva o indivíduo a entrar em coma, arritmia e infartos do miocárdio. Entretanto, ser dependente dessa substância não é necessariamente um mal para a saúde, já que inúmeras pessoas conseguem viver de forma saudável com um consumo diário baixo e mantendo hábitos alimentares saudáveis.

3.3 FORMAS DE INGESTÃO DA CAFEÍNA

A cafeína pode ter sua origem de forma natural ou sintética. Pesquisas recentes apontam que 70% da cafeína é proveniente do café, a segunda bebida mais consumida no mundo (BUTT; SULTAN, 2011), sendo que em média uma xícara do produto apresenta 100 miligramas de cafeína. Entretanto, a cafeína pode ser encontrada em quantidade inferior em chá, energéticos, refrigerantes e chocolates.

Sua forma sintética pode ser encontrada em medicamentos para resfriados, alergias e em analgésicos, com concentrações variando entre 15 a 64 miligramas por unidade, moderadores de apetite apresentam de 50 a 200 miligramas por unidade e estimulantes contêm de 100 a 200 miligramas por unidade (SRISUPHAN; BRACKEN, 1986).

Fora desses meios, a cafeína também pode ser encontrada na sua forma sintética e pura, sendo comercializada em cápsulas ou em pó. Inúmeras pessoas fazem uso desses medicamentos quando desejam estimular o sistema nervoso, fazendo a ingestão de grandes quantidades da droga. Essa é a forma mais comum de overdose e infecções, inclusive com registros de casos de óbitos.

3.4 REMOÇÃO DA CAFEÍNA NOS PROCESSOS DE TRATAMENTO DO ESGOTO

Após ser ingerida a cafeína, leva em torno de 48 horas para ser excretada pelo corpo, sendo em grande parte expelida para urina, fazendo com que altas concentrações do composto sejam encontradas no esgoto sanitário. Juntamente com essa fonte, o descarte de café, chás, refrigerantes e energéticos nas pias, aumentam ainda mais as concentrações do material nos esgotos brutos.

Essa concentração depende de inúmeros aspectos, e varia em função da temperatura, sazonalidade, período do ano, contingente populacional e afins. Entretanto, os tratamentos usuais se demonstram ineficientes no tratamento da cafeína. Não devido à eficácia de remoção do poluente, que em condições normais apresenta eficiência de 70%, mas sim devido ao grande volume de resíduos gerado, impossibilitando assim o tratamento adequado.

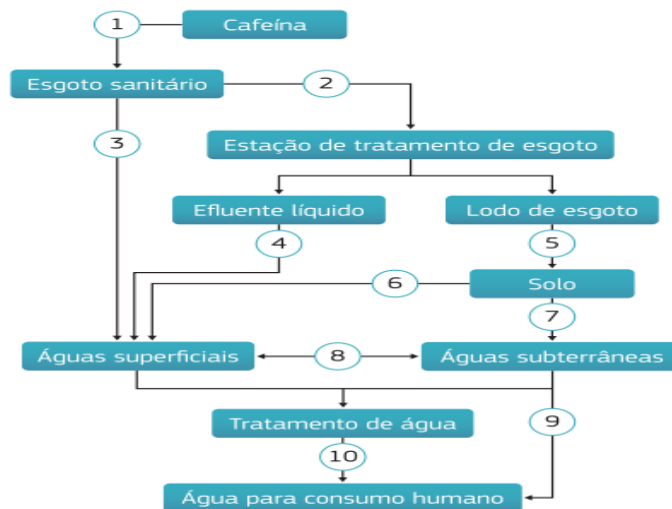


Figura 02- Fluxograma das Vias de Transporte da Cafeína
Fonte: Cafeína em Águas de abastecimento Público no Brasil (2016)

3.5 ADSORVENTES

A material que retirará o adsorvato da solução e o reterá em seu interior é denominado adsorvente. É desejável que os adsorventes apresentem uma alta área superficial, quando comparado com a massa apresentada. Isso proporcionará uma maior eficácia do processo, pois a capacidade de adsorção se relaciona diretamente com a superfície de adsorção e com o volume específico dos poros do sólido.

A superfície deve proporcionar um bom contato entre as fases, favorecendo assim o processo de transferência de massa. Já os poros devem permitir a entrada da solução no adsorvente, pois assim a adsorção será mais rápida, já que o adsorvato não será captado somente pela superfície externa (MEZZARI, 2002).

O adsorvato por sua vez, deve apresentar afinidade química com o adsorvente. Desse modo outros componentes presentes na solução não serão

adsorvidos e continuarão em suspensão, e o elemento de interesse será recolhido pelo sólido.

Ultimamente estudos têm sido feitos com o intuito de relacionar a temperatura de calcinação do adsorvente com a efetividade no processo. Segundo Oliveira et al. (2005) a aplicação de um processo de ativação térmica mostra-se eficiente para a obtenção de bons adsorventes. Sólidos que passaram por um processo de calcinação a altas temperaturas mostram grande capacidade de adsorção podendo ser utilizados como técnicas alternativas empregadas no tratamento de água ou esgoto.

3.6 BENTONITA

É a nomenclatura utilizada para uma mistura de argilas que são geralmente impuras e finas. Sua formação advém geralmente de cinzas vulcânicas e possui em sua formulação muitos compostos alcalinos e ferro. A bentonita possui a característica de quando colocada em água se expandir consideravelmente, aumentando assim seu volume e favorecendo a aplicação em processos de adsorção.

Argilas de bentonita vêm sendo utilizada como materiais adsorventes alternativos, já que possuem uma capacidade de acumulação do adsorvato superior as demais matérias (LEON et al., 2001). Ela apresenta uma relação custo-benefício barata, pois se mostra extremamente eficiente em processos de adsorção e não apresenta custo elevado.

Tabela 01: Aplicações da bentonita em processos de adsorção

Nº	Aplicação
1	Adsorvente de água
2	Adsorvente de óleo
3	Adsorvente de hormônios
4	Adsorvente de cobre
5	Clarificação da cerveja
6	Clarificação de cidras
7	Clarificante de sucos e vinhos
8	Purificação de óleos lubrificantes

Fonte: Argilas bentoníticas

3.7 ADSORÇÃO COMO UM TRATAMENTO ALTERNATIVO

Atualmente, alguns estudos dedicam-se na tentativa de aumentar a taxa de remoção dos poluentes emergentes presentes nos efluentes aquosos. Dentre as alternativas analisadas, destaca-se o processo de adsorção. Esse processo se sobressai, pois possui altas taxas de remoção dos poluentes tanto na fase líquida como na fase sólida, diminuindo assim a quantidade do componente poluente presente nos dejetos (SCHONS, 2013).

O adsorvato, que é o elemento que será retirado da fase líquida, será extraído para uma superfície sólida por meio de processos de transferência de massa. Já o material sólido usado para a adsorção é nomeado adsorvente. Esse tipo de interação, a adesão do adsorvido à superfície do adsorvente se estabelece geralmente por ligações químicas, em geral, covalentes (LÉON, 2002).

Uma vez que há a formação de ligações químicas, trata-se de um processo exotérmico e irreversível. A eficiência desse processo depende de vários fatores, tais como: área superficial, porosidade, temperatura, pH e material adsorvido.

3.8 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Cinética de adsorção se refere a taxa com que adsorvato será removido na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa do componente em solução para o interior da partícula do adsorvente. Todas as informações cinéticas fornecidas permitem avaliar a natureza das etapas determinantes da velocidade. Calcular e entender os parâmetros cinéticos é importante, pois permite calcular a velocidade de adsorção, além de descrever o tempo necessário para remover o contaminante (GLITZ, 2013).

Vários modelos cinéticos lineares são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como reação química, controle da difusão e transferência de massa. Contudo, os modelos empregados com maior frequência são os de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem (ROCHA et al., 2012).

3.8.1 Modelo Cinético de Pseudo-Primeira Ordem

Também chamado de equação de Lagergren, é uma das equações de velocidades mais utilizadas no estudo da adsorção. Uma reação genérica irreversível $A + B$ formando um produto C é dita de pseudo-primeira quando a concentração de um de seus reagentes é muito superior se comparada ao outro, se tornando constante no tempo, sendo assim a ordem global da reação é reduzida a um, considerando coeficientes estequiométricos dos produtos iguais a um.

A equação linearizada que descreve esse modelo cinético é apresentada na equação 1.

$$\log(Q_{eq} - Q_t) = \log(Q_{eq}) - \frac{K \cdot t}{2,303} \quad \text{Equação (1)}$$

Onde:

Q_{eq} = Quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

Q_t = Quantidade de soluto adsorvido no tempo t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

K = Contante de velocidade (min^{-1});

t = Tempo (min).

Para a sua validação é necessário que o gráfico $\log(Q_{eq} - Q_t)$ em função de t , apresente um comportamento linear.

3.8.2 Modelo Cinético de Pseudo-Segunda Ordem

Extremamente semelhante ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem, entretanto para esse tipo de experimento a ordem global da reação é reduzida a 2. Porém diferentemente do modelo anterior, nesse, a lei cinética está relacionada com à quantidade adsorvida na superfície do adsorvente e a quantidade adsorvida no equilíbrio, pela adsorção por 2 sítios ativos (FOGLER, 2009). Esse modelo é descrito pela equação de Ho e é representando pela equação 2.

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot Q_{eq}^2} + \frac{t}{Q_{eq}} \quad \text{Equação (2)}$$

Onde:

Q_t = Quantidade de soluto adsorvido no tempo t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$);

Q_{eq} = Quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$);

K = Constante de velocidade ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$);

t = Tempo (min).

Se a cinética pseudo-segunda ordem for aplicável, o gráfico de $t\cdot Q_t^{-1}$ em função de t apresentará uma relação linear.

3.9 MODELOS DE EQUÍLIBRIO

Existem vários modelos que tentam descrever o procedimento de adsorção, entretanto, alguns se destacam devido a sua precisão ou por possuírem maior aplicabilidade. As isotermas têm sua aplicação quando o equilíbrio do sistema for atingido, conhecendo a concentração final do soluto em solução no equilíbrio é possível determinar a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (TITO, 2001). Os modelos mais utilizados e que possuem uma aplicação prática mais eficiente são os modelos de Langmuir e Freundlich.

3.9.1 Isoterma de Langmuir

Esse modelo foi desenvolvido na tentativa de descrever a adsorção de gases utilizando sólidos como adsorventes. Baseando-se no fato de que haverá a formação de uma monocamada que recobrirá toda a superfície do adsorvente, essa monocamada será construída à medida que as moléculas forem adsorvidas. Devido a esse fato para aplicação do modelo deve-se fazer as seguintes considerações: a adsorção será do tipo monomolecular, a superfície será energeticamente homogênea e não existirá interação entre as partículas adsorvidas.

Sendo assim, a Equação 3 nos fornecerá a concentração da espécie adsorvida em função da sua concentração no equilíbrio encontrada pelos modelos cinético.

$$\frac{C_e}{Q_{eq}} = \frac{C_e}{Q_{max}} + \frac{1}{Kl \cdot Q_{max}} \quad \text{Equação (3)}$$

Onde:

C_e = Concentração no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

K_l = Constante de equilíbrio da adsorção ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$);

Q_{eq} = Quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

Q_{max} = Quantidade máxima de soluto adsorvido ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

A linearidade de um gráfico de $C_e \cdot Q_{eq}^{-1}$ em função de C_e determinará se os dados obedecem à isoterma de Langmuir de um único sítio ativo (FOGLER, 2009).

As características da isoterma de Langmuir podem ser expressas pela determinação de um fator adimensional R_l , definido pela Equação 4:

$$R_l = 1 / (K_l * C_0) \quad \text{Equação (4)}$$

Se o valor de R_l , for maior que 0 e menor que 1 ($0 < R_l < 1$) indica que a adsorção é favorável, caso seja maior que 1 ($R_l > 1$) o processo é desfavorável, igual a 1 ($R_l = 1$), o processo é linear e menor que 0 ($R_l < 0$) processo é irreversível (FONTANA, 2016).

3.9.2 Isoterma de Freundlich

Esse modelo diferentemente do modelo da isoterma de Langmuir admite uma distribuição logarítmica dos sítios ativos, sendo assim o modelo admitirá adsorção em multicamadas. A expressão para representação desse modelo pode ser encontrada a baixo.

$$Q_e = K_f * C_e^{1/N} \quad \text{Equação (5)}$$

Onde:

Q_e = Massa do soluto por unidade de massa do adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

C_e = Concentração no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

K_f = Constante de Freundlich;

N = Parâmetro empírico, onde $N > 1$;

Assim como o modelo de Langmuir, para que seja feita a validação dos dados experimentais é necessária à linearização da equação, que para esse caso é fornecida pela Equação 6:

$$\log Q_e = \log K_f + (1/N) * \log C_e \quad \text{Equação (6)}$$

A linearidade do gráfico de $\log Q_e$ em função de $\log C_e$ dirá se os dados se adequam a isoterma.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentados os materiais e os métodos utilizados no desenvolvimento desse trabalho.

4.1 MATERIAIS

Os seguintes agentes serão utilizados: Cafeína: $C_8H_{10}N_4O_2$, produzida por Química Fina LTDA, lote 970572, com concentração de 50 mgL^{-1} . Bentonita: produzida por Perquim Representação Comercial, importado da China, lote L009.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Análise Termogravimétrica (ATG)

O equipamento empregado para realizar as análises termogravimétricas, foi uma microbalança SHIMADZU modelo TGA 50, e os resultados foram obtidos na forma de um termograma.

Para estudar a temperatura de calcinação dos precursores hidratados, a vazão do gás de tratamento (N_2) foi mantida em $20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. A faixa de temperatura da análise se encontrou entre a temperatura ambiente e 1000°C . Em todos os ensaios tomou-se o cuidado de distribuir uniformemente o catalisador sólido no recipiente porta amostra.

4.2.2 Preparo e Caracterização do Adsorvente

O adsorvente utilizado passou por um tratamento térmico (calcinação), com o intuito de remover resíduos adsorvidos na superfície. O adsorvente foi calcinado nas temperaturas de 500, 700 e 900°C em uma mufla com controle automático de temperatura e taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, fabricada por Indústria Forlabo. As rampas de aquecimentos são indicadas na Figura 3.

Uma vez que o adsorvente foi calcinado se aplicou os 3 testes de caracterização descritos a seguir.

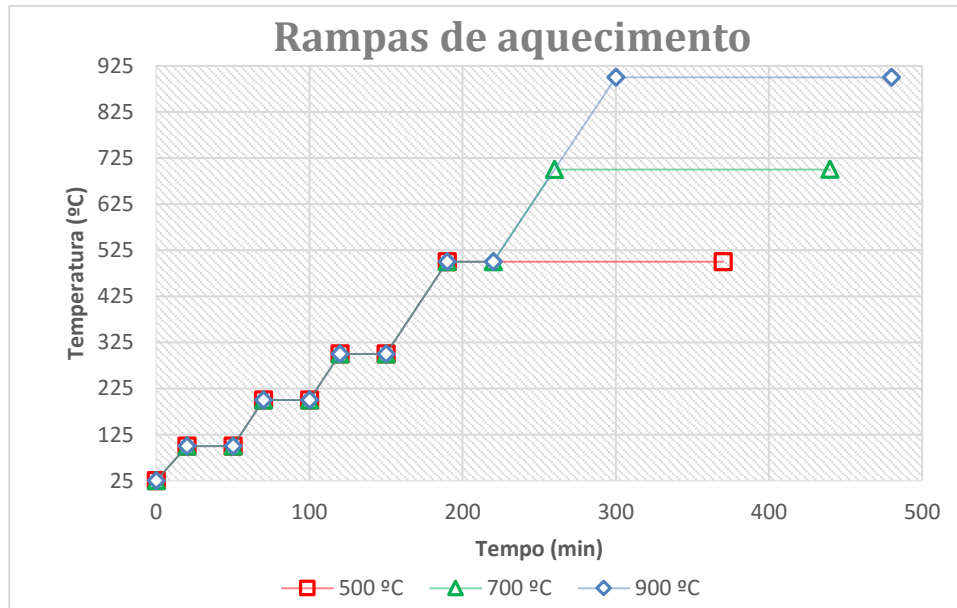


Figura 03- Rampas de aquecimento
Fonte: Autoria própria

4.2.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As informações mais importantes trouxeram dados topográficos da superfície. Essas informações foram obtidas pelo contraste fotográfico causado pelo feixe de elétrons de baixa energia. O equipamento utilizado nesse teste foi o Tescan VEGA 3 do tipo (LNU).

4.2.3 Preparação da Solução e Curva de Calibração

4.2.3.1 Preparação da solução

No preparo da solução foi pesado 40 mg da cafeína e então diluído em um volume de 1 L de água. As soluções foram colocadas em erlenmeyers e se adicionou soluções alcalinas (NaOH) ou ácidas (HCl) a fim de ajustar o pH. Para manter a solução com agitação constante e temperatura controlada utilizou-se uma incubadora refrigerada com agitação (*shaker*) da marca Tecnal modelo TE 424.

4.2.3.2 Curva de calibração

Para a construção da curva de calibração se utilizou soluções de cafeína com concentrações na faixa de 0 a 50 mgL⁻¹ (1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 mgL⁻¹) e fez-se a varredura utilizando um espectrofotômetro do tipo Femto modelo de feixe simples, fabricado pela empresa Femto Instrumentos LTDA. O comprimento de onda variou entre 200 e 1000 nm e inicialmente utilizou-se o modo varredura cinética para identificar o comprimento de onda no qual a cafeína absorve maior quantidade de luz.

Uma vez determinado o comprimento de onda, utilizou-se o modo fotométrico, com o objetivo de fazer a leitura das medidas de adsorção no comprimento de onda onde a cafeína foi mais adsorvida.

4.2.4 Testes Preliminares - Influência do pH

Foi realizado o teste de influência do pH na remoção da cafeína pela argila bentonita. Este teste teve como objetivo fazer uma otimização do pH visando uma melhor adsorção da cafeína. Para isto, em duplicatas, se variou o valor do pH inicial da mistura (2, 4, 6, 8 e 10), mantendo constante a massa do adsorvente em 0,05 g e a concentração da solução. O tempo de contato foi de 24 horas, a temperatura de 30°C e agitação de 110 rpm no *shaker*.

Ao final de cada ensaio, as amostras foram centrifugadas e filtradas, em seguida foram feitas as leituras das concentrações finais das soluções em espectrofotômetro UV-Vis, com comprimento de onda determinado na varredura cinética.

4.2.5 Testes Cinéticos

Para aplicação dos modelos cinéticos e determinação do tempo de equilíbrio, ou seja, o tempo em que o adsorvato já atingiu sua capacidade máxima e não consegue retirar mais adsorvente da solução, seguiu-se o seguinte procedimento, em duplicata, colocou-se em erlenmeyers de 125 mL, 0,03 g do adsorvente em contato com 50 mL da solução de cafeína, com concentração de 40 mgL⁻¹. O valor de pH foi ajustado conforme resultado do teste de influência do pH. A agitação mantida constante na incubadora *shaker* a 110 rpm e temperatura de 30°C. Amostras foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados de 1 a 1440 min.

Feito isso, as amostras foram centrifugadas e analisadas, quanto à concentração final, em espectrofotômetro UV-Vis com comprimento de onda determinada na varredura cinética.

4.2.6 Testes de Equilíbrio

O teste de equilíbrio teve como objetivo otimizar a massa bentonita, e fornecer dados para que sejam aplicado os testes de equilíbrio no processo de remoção da cafeína presente na solução sintética.

Os ensaios foram realizados em duplicata e seguiram o seguinte procedimento: Em erlenmeyers de 125mL foi adicionado 50 mL de solução de cafeína com concentração inicial de 40 mgL^{-1} em contato com diferentes quantidades de adsorventes pré-definidas entre 0,02 a 0,08 mg. O valor de pH foi ajustado conforme resultados do teste de influência do pH. Os frascos foram mantidos sob agitação constante de 110 rpm na incubadora *shaker* a temperatura controlada de 30°C . O tempo de duração dos ensaios de equilíbrio foi de 24 horas.

Posterior a cada ensaio, as amostras foram centrifugadas e se realizou a leitura da concentração final em espectrofotômetro UV-Vis com comprimento de onda determinada na varredura cinético.

4.2.7 Utilização dos Dados Obtidos

Os dados experimentais de concentração obtidos durante os experimentos, foram tratados para aplicação dos modelos de equilíbrio e cinético e validação dos mesmos por meio dos gráficos descritos nos itens: 3.8.1, 3.8.2, 3.9.1 e 3.9.2.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG)

A análise termogravimétrica (ATG) é uma técnica de caracterização na qual a variação da massa de uma determinada amostra é acompanhada em função da temperatura à qual está submetida, em condição de atmosfera controlada. Uma das aplicações desta técnica é determinar, por meio da obtenção dos perfis ATG, as melhores condições do processo de calcinação, que consiste na decomposição térmica dos compostos presentes na argila, acompanhada da retirada de resíduos orgânicos e compostos não redutíveis.

O perfil (ATG/DATG) da perda de massa em função da temperatura obtido por meio da análise termogravimétrica é indicado na Figura 04.

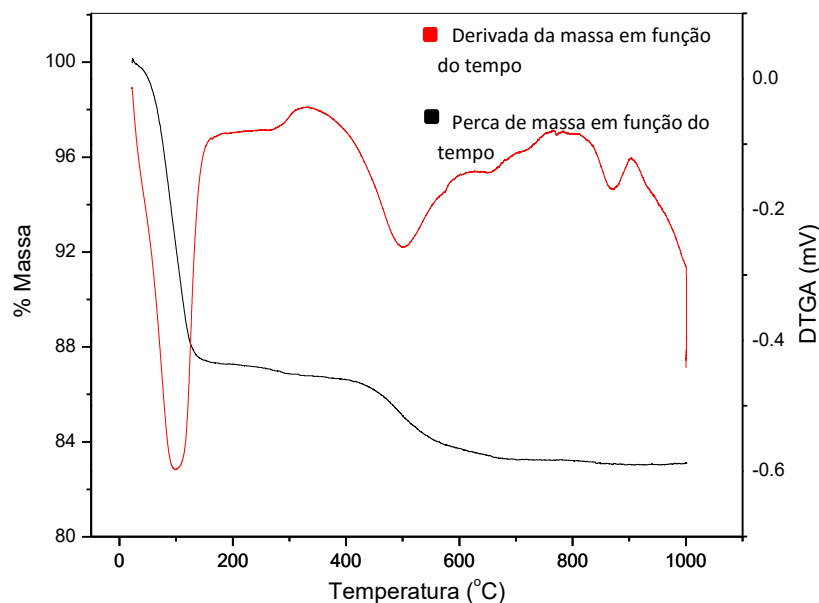


Figura 04- Perfil de ATG/DATG da argila Bentonita sem tratamento térmico.
Fonte: Autoria própria

A argila, sem tratamento térmico prévio, apresentou no seu perfil ATG/DATG basicamente duas regiões de perda de massa. Estas regiões encontram-se nas seguintes faixas de temperaturas: ambiente-143°C e 143-700°C, com máximos de temperaturas em 74°C e 450°C, respectivamente. As perdas de massa observadas na região de baixa temperatura (temperatura ambiente até 143°C) é atribuída à água adsorvida na superfície da argila (GONÇALVES et al., 2006).

5.2 CALCINAÇÃO

A calcinação do adsorvente apresentou resultados visíveis logo após o término. A cor da argila apresentou mudanças a cada temperatura de calcinação diferente, sendo que a argila não calcinada apresentava uma cor marrom. Já para a amostra calcinada à 500 °C, apresentou um tom avermelhado e conforme mais alta a temperatura, mais forte era essa tonalidade.

Na figura 5, é possível comparar a argila não calcinada com as demais.

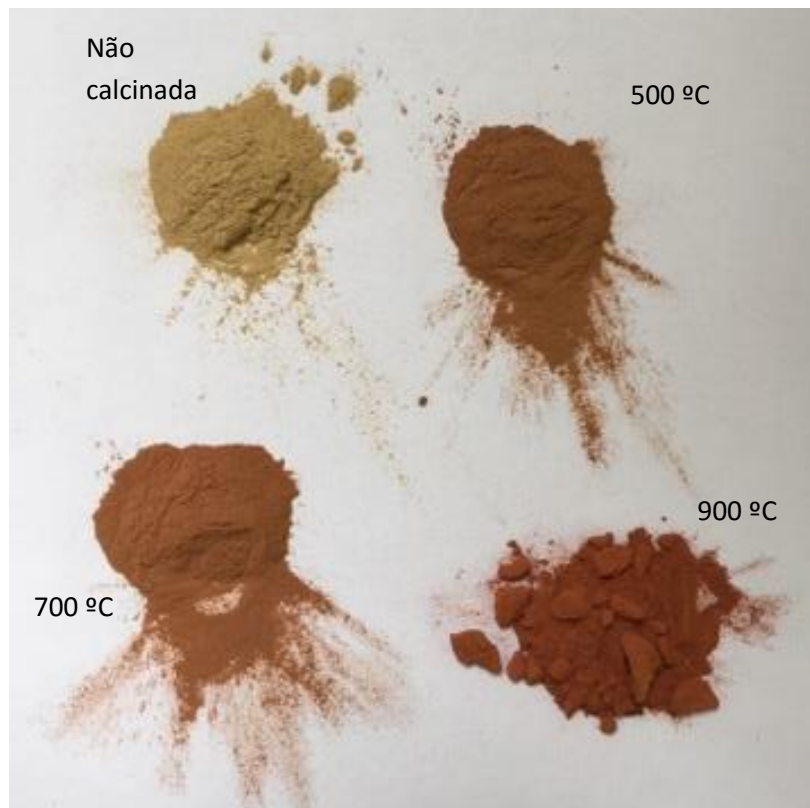


Figura 05- Bentonita não calcinada e calcinada a 500, 700 e 900 °C
Fonte: Autoria própria

5.3 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

5.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Mesmo com o aumento da temperatura de calcinação, percebe-se que a estrutura rugosa do adsorvente se mantém (conforme imagens). A figura 06 mostra todas as estruturas da bentonita, desde a não calcinada, até a calcinada à 900 °C.

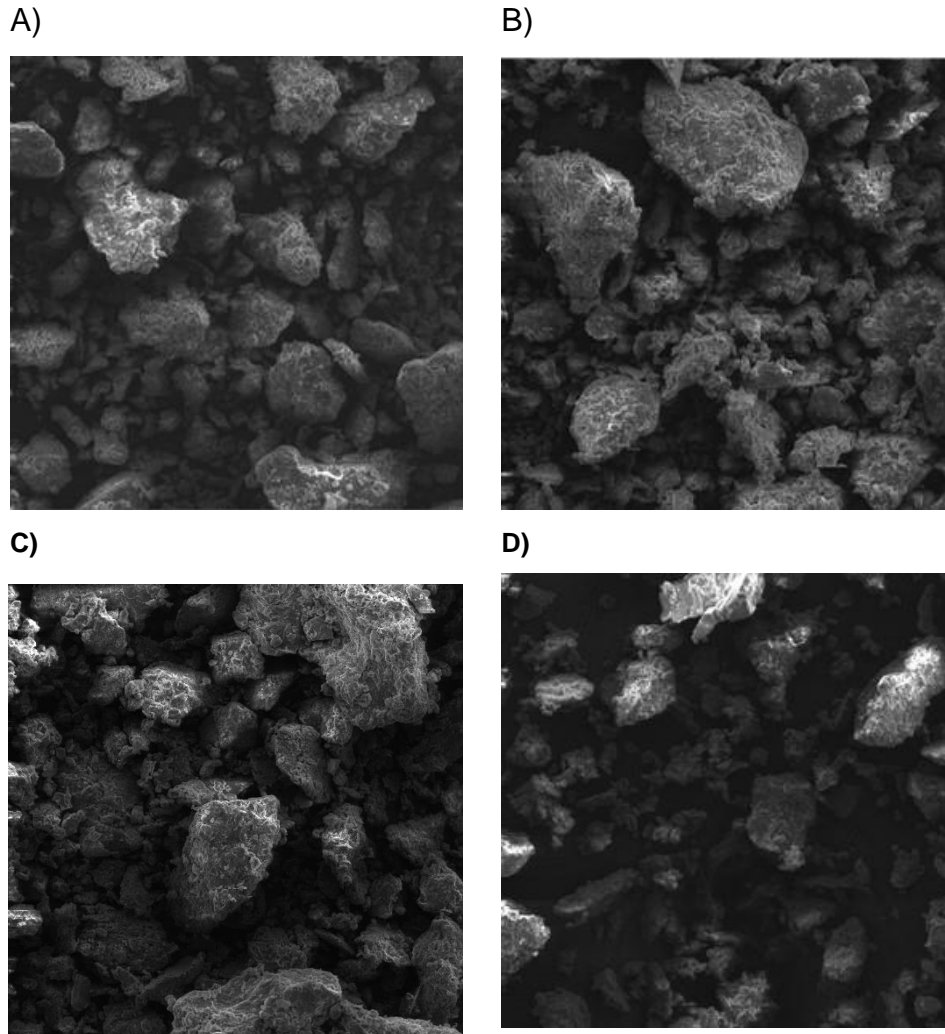


Figura 06- Bentonita A) não calcinada; B) calcinada a 500 °C; C) calcinada a 700 °C; e D) calcinada a 900 °C, aumento de 500 vezes

Fonte: Autorial própria

5.4 CURVA DE CALIBRAÇÃO

A curva de calibração, como descrita anteriormente, teve como função relacionar as medidas de absorvância lidas no espectrofotômetro com concentrações previamente estabelecidas. Sendo assim, no modo fotométrico leu-se a partir de soluções com concentrações conhecidas a absorvância e plotou-se um gráfico. Esse gráfico deveria apresentar uma relação extremamente linear, para validação dos dados.

Para as concentrações apresentadas na tabela 02, os seguintes valores de absorvância foram encontrados:

Tabela 02- Medidas de absorvância para concentrações conhecidas

Concentração (mg*L ⁻¹)	ABS (ua)
50	2,439
40	1,907
30	1,439
20	0,976
10	0,486
5	0,24
1	0,086

Fonte: Aatoria própria

As medidas foram tomadas no comprimento de onda ao qual a cafeína absorveu maior quantidade de luz no modo espectrofotométrico, que para o presente trabalho ocorreu na faixa de 267 nm. Sendo assim o gráfico de concentração X ABS, é apresentado a seguir.

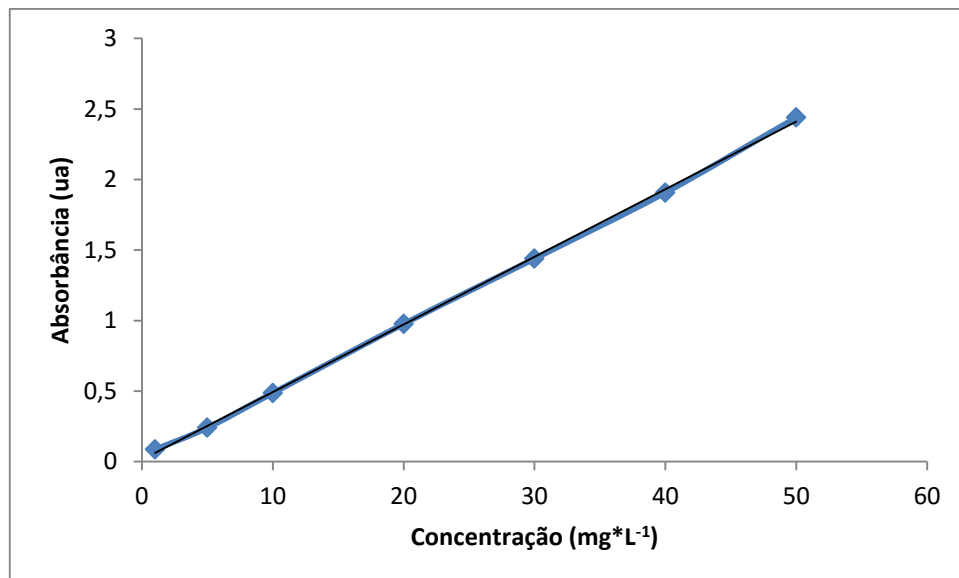


Figura 07- Gráfico de concentração X ABS

Fonte: Aatoria própria

Analisa-se a linearidade do gráfico pela regressão linear (R^2) que no caso foi de 0,999, uma linearidade perfeita é representada pelo numeral 1, sendo assim, o gráfico está linear e pode ser usado nos experimentos. Assim, a equação que descreve a relação concentração (eixo X) versus absorvância (eixo Y) é: $ABS = 0,048 \cdot conc + 0,013$. O último ponto utilizado no gráfico foi com concentração de 50 mg*L⁻¹, embora pontos com concentrações maiores foram lidos, esses não apresentavam dados confiáveis, pois o equipamento utilizado apresenta dados confiáveis de absorvância abaixo de 2,5 ua.

5.5 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO

5.5.1 Testes Preliminares - Influência do pH

Inicialmente os testes verificaram a influência do pH no processo de adsorção, com as condições já descritas anteriormente e utilizando a bentonita não calcinada, realizou-se os experimentos em batelada e após 24 horas realizou-se as medidas de absorbância. Os dados para esse primeiro teste são encontrados na tabela 03.

Tabela 03- Teste pH bentonita não calcinada

Erlenmeyer	Massa de Bentonita (g)	pH	ABS	Concentração (mg*L ⁻¹)	% de remoção
1-erlen 1	0,053	6,640	1,635	33,792	17,177
2- dupli 1	0,053	6,680	1,520	31,396	23,049
3- erlen 2	0,053	2,050	0,509	10,333	74,673
4- dupli 2	0,051	2,030	0,473	9,583	76,511
5- erlen 3	0,053	4,130	1,605	33,167	18,709
6- dupli 3	0,053	4,180	1,617	33,417	18,096
7- erlen 4	0,052	6,080	1,689	34,917	14,420
8- dupli 4	0,052	6,030	1,78	36,813	9,773
9- erlne 5	0,051	8,130	1,619	33,458	17,994
10- dupli 5	0,051	8,350	1,503	31,042	23,917
11- erlen 6	0,053	10,290	1,932	39,979	2,012
12- dupli 6	0,053	9,950	1,936	40,063	1,808

Fonte: Aatoria própria

Já no primeiro teste verificou-se que a faixa de pH à qual a cafeína foi mais adsorvida foi em pH ácidos, especificamente 2, em que a remoção foi de aproximadamente 75%. O percentual de remoção foi muito superior quando comparados aos demais, já que de acordo Martini (2013) em pH ácidos a quebra da molécula da cafeína ocorre mais facilmente, e com fragmentos menores a adsorção se torna mais fácil. Com o intuito de refinar ainda mais essa faixa, realizou-se o experimento novamente com a bentonita não calcinada, porém os pH's utilizados foram de 1,75 e 2,25. Os resultados são apresentados na tabela 04.

Tabela 04- Teste pH bentonita não calcinada

Erlenmeyer	Massa de Bentonita (g)	pH	ABS	Concentração (mg*L ⁻¹)	% de remoção
1-erlen 1	0,050	1,750	0,022	0,177	99,575
2- dupli 1	0,050	1,750	0,022	0,188	99,550
3- erlen 2	0,052	2,250	0,522	10,604	74,570
4- dupli 2	0,051	2,250	0,502	10,188	75,570

Fonte: Aatoria própria

De acordo com a tabela 04, chegou-se à conclusão que o pH ao qual a cafeína era mais adsorvida era de 1,75. Sendo assim, tomou-se esse dado com otimizado e repetiu-se o teste cinético, porém agora com a bentonita calcinada a 500 °C e utilizando os demais pH's (2 e 2,25) a fim de verificar se para os demais adsorventes o mesmo pH apresentaria maior adsorção. A tabela 05 mostra os resultados.

Tabela 05- Teste pH bentonita calcinada à 500 °C

Erlenmeyer	Massa de Bentonita (g)	pH	ABS	Concentração (mg*L ⁻¹)	% de remoção
1- erlen 1	0,053	1,750	0,015	0,042	99,900
2- dupli 1	0,052	1,750	0,018	0,104	99,750
3- erlen 2	0,051	2,000	0,423	8,542	79,516
4- dupli 2	0,053	2,000	0,389	7,833	81,215
5- erlne 3	0,054	2,250	0,455	9,208	77,918
6- dupli 3	0,050	2,250	0,489	9,917	76,219

Fonte: Aatoria própria

De acordo com a tabela 05, percebe-se que para a bentonita calcinada à 500 °C, o pH com maior adsorção também é 1,75. Porém quando se compara o percentual com a bentonita calcinada, nota-se uma adsorção um pouco maior, uma vez que, um tratamento térmico, remove impurezas presentes na superfície do adsorvente, aumentando a área superficial e conseqüentemente a adsorção.

Repetiu-se então o experimento para bentonita calcinada à 700 °C, utilizando a mesma configuração experimental para a calcinada à 500 °C. Os dados para esse experimento são encontrados na tabela 06.

Tabela 06- Teste pH bentonita calcinada à 700 °C

Erlenmeyer	Massa de Bentonita (g)	pH	ABS	Concentração (mg*L ⁻¹)	% de remoção
1-erlen 1	0,050	1,750	0,297	5,917	85,913
2- dupli 1	0,052	1,750	0,296	5,896	85,962
3- erlen 2	0,053	2,000	0,05	0,771	98,165
4- dupli 2	0,053	2,000	0,06	0,979	97,669
5- erlen 3	0,052	2,250	0,06	0,979	97,669
6- dupli 3	0,052	2,250	0,06	0,979	97,669

Fonte: Aatoria própria

De acordo com a tabela 06, nesse teste, diferentemente dos demais, o pH ao qual foi mais adsorvido foi o pH 2. Porém os percentuais são menores se comparados aos dados do calcinado em 500 °C e pH de 1,75, que, apresenta maior percentual de

remoção. Uma justificativa para esse fato, pode estar relacionada ao teste MEV, em que verificou-se que a calcinação de 700 °C alterou a estrutura das moléculas.

Da mesma maneira, o teste com a bentonita calcinada a 900 °C foi realizado, e apresentou resultados análogos a calcinada à 700 °C e encontrados na tabela 07. A justificativa é a mesma.

Tabela 07- Teste pH bentonita calcinada à 900 °C

Erlenmeyer	Massa de Bentonita (g)	pH	ABS	Concentração (mg*L ⁻¹)	% de remoção
1-erlen 1	0,050	1,750	0,06	0,979	97,669
2- dupli 1	0,053	1,750	0,05	0,771	98,165
3- erlen 2	0,050	2,000	0,04	0,563	98,661
4- dupli 2	0,052	2,000	0,05	0,771	98,165
5- erlen 3	0,052	2,250	0,09	1,604	96,181
6- dupli 3	0,052	2,250	0,08	1,396	96,677

Fonte: Aatoria própria

5.5.2 Teste Cinético

O teste cinético foi aplicado com o intuito de identificar o tempo ao qual levava para que a adsorção atingisse o equilíbrio, isso é, que a bentonita não conseguisse mais retirar cafeína da solução. Além disso, nesse teste verificou-se a temperatura ao qual a adsorção do processo é favorecida, pois variou-se a temperatura de adsorção. Os dados encontrados nesse teste, serviram para aplicação dos testes cinéticos que serão apresentados futuramente.

A quantidade de dados obtidos nesse teste é muito longa, pois, vários intervalos de tempo foram utilizados e pontos foram retirados durante o período de 24 horas. Optou-se por fazer a apresentação dos dados de maneira gráfica, até mesmo para facilitar a comparação das variáveis estudadas no processo.

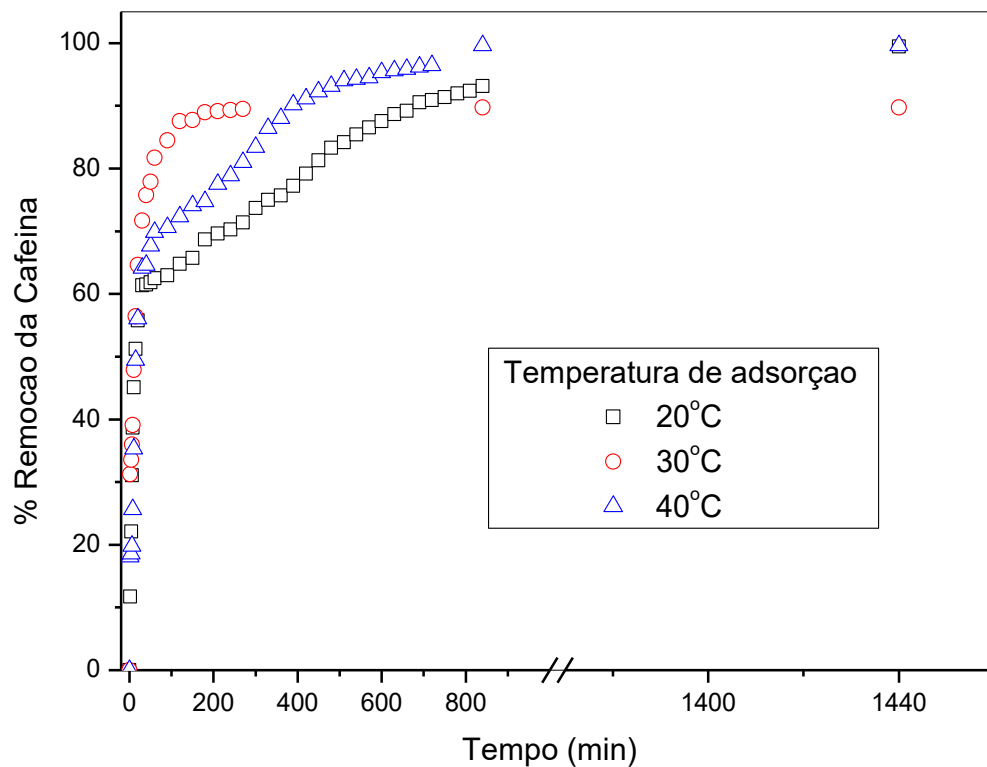


Figura 08- Gráfico teste cinético
Fonte: Aatoria própria

De acordo com a Figura 08, os dados apontaram um processo otimizado para a temperatura de 30 °C, mesmo que o percentual de adsorção seja menor, se comparado as demais, o tempo de equilíbrio ocorreu em aproximadamente 300 minutos, enquanto que os demais (20 e 40 °C) levaram aproximadamente 1 dia.

Sendo assim, mesmo apresentando percentuais de remoção menores, considerou-se a temperatura de 30 °C como sendo a otimizada, esse fato é justificado devido aos objetivos do presente que trabalho, que são: otimizar e verificar a viabilidade do processo. Uma adsorção, mesmo apresentado taxas de remoção um pouco inferior quando comparada com as demais, porém com o tempo de equilíbrio extremamente inferior, se torna mais viável, uma vez que dificilmente em processos à nível industrial terá um tempo de contato tão grande entre as partes envolvidas.

5.5.3 Teste de Equilíbrio

O teste de equilíbrio foi utilizado para obter dados para aplicação dos modelos de equilíbrio, bem como para otimização da massa de adsorvente utilizada no processo, já que massa em excesso é sinônimo de desperdício. Massa em excesso

não conseguirá remover mais adsorvato, pois o sistema já atingiu o equilíbrio. Os dados do teste de equilíbrio são apresentados na tabela 08.

Tabela 08- Teste de equilíbrio

Erlenmeyer	Massa de Bentonita (g)	pH	ABS	Concentração (mg*L⁻¹)	% de remoção
1-erlen 1	0,021	1,750	0,020	0,146	99,651
2- dupli 1	0,020	1,750	0,030	0,354	99,153
3- erlen 2	0,029	1,750	0,040	0,563	98,655
4- dupli 2	0,029	1,750	0,040	0,563	98,655
5- erlen 3	0,040	1,750	0,040	0,563	98,655
6- dupli 3	0,039	1,750	0,050	0,771	98,157
7- erlen 4	0,060	1,750	0,046	0,563	98,655
8- dupli 4	0,063	1,750	0,046	0,563	98,655
9- erlne 5	0,073	1,750	0,047	0,563	98,655
10- dupli 5	0,070	1,750	0,047	0,563	98,655
11- erlen 6	0,082	1,750	0,049	0,563	98,655
12- dupli 6	0,080	1,750	0,049	0,563	98,655

Fonte: Aatoria própria

Pode-se perceber na tabela 08 que as massas não interferiram muito no processo, uma vez que todos os dados de percentuais de remoção são muito próximos. Entretanto, nota-se que a menor massa utilizada possui os melhores resultados. Isso quer dizer que as demais massas estão em excesso no sistema e não interferem na adsorção, uma vez que o sistema se tornou otimizado com 0,02 g.

5.6 MODELOS CINÉTICOS

Utilizando os dados da Figura 08, cinética de 30 °C, aplicou-se os modelos cinéticos descritos no referencial, pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, que como relatado anteriormente nos itens 3.8.1 e 3.8.2, descrevem a cinética de adsorção o processo. Para validade dos modelos a linearidade dos gráficos deve ser checada e os mesmos são apresentados nas figuras 09 e 10, para pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem respectivamente.

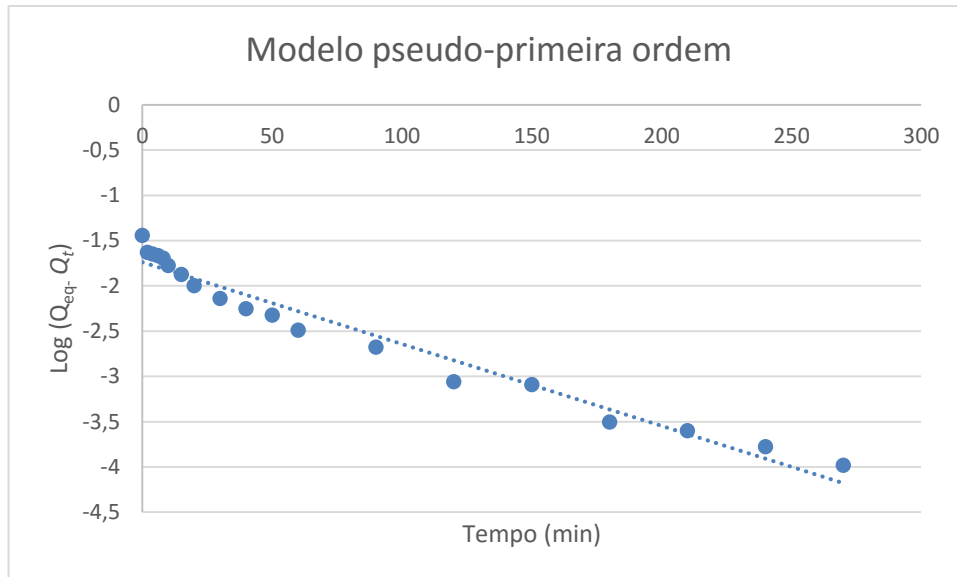


Figura 09- Modelo Cinético pseudo-primeira ordem

Fonte: Autoria própria

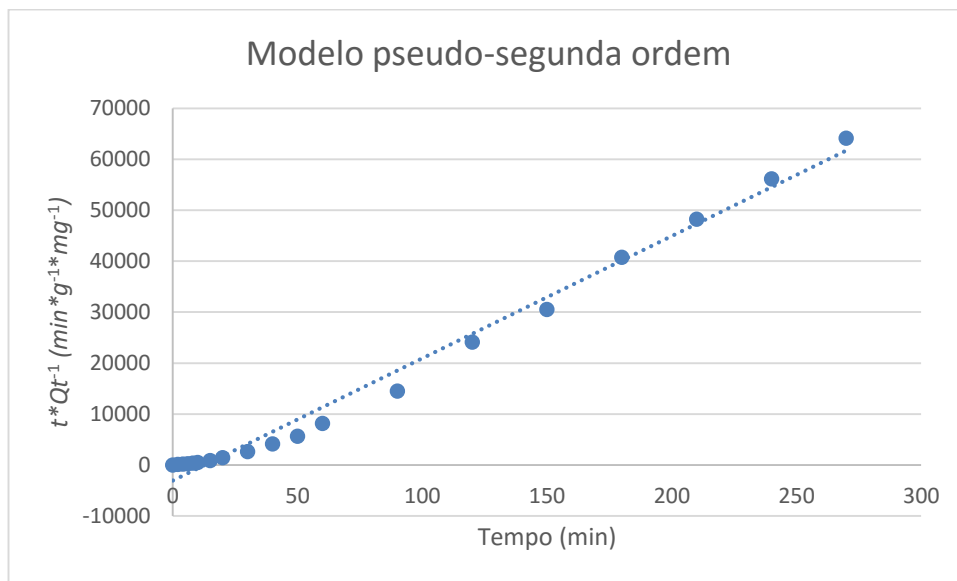


Figura 10- Modelo Cinético pseudo-segunda ordem

Fonte: Autoria própria

A tabela 09 apresenta as equações da reta de ambos os modelos e o coeficiente de regressão linear (R^2), utilizado na determinação de qual modelo o processo melhor se adapta.

Tabela 09- Dados modelos cinéticos

Modelo	Equação da Reta	R^2
Pseudo-primeira ordem	$Y = -0,009X - 1,738$	0,966
Pseudo-segunda ordem	$Y = 240,080X - 3092,100$	0,989

Fonte: Autoria própria

Os estudos cinéticos revelaram que a equação de pseudo-segunda-ordem forneceu os melhores ajustes dos dados experimentais, confirmando que o controle do mecanismo de velocidade é a adsorção química. Segundo Ho e Mackay (2000), este modelo descreve bem os processos de adsorção química, envolvendo a troca ou a doação de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente, como forças covalentes e de troca iônica.

Identificado o modelo que mais se adequa ao processo, utilizou-se a equação da reta para determinar as constantes Q_e e K_2 , apresentados na tabela 10.

Tabela 10- Constantes cinéticas

Constante	Valor	Unidade
Q_{eq}	$4,265 \cdot 10^{-3}$	$mg \cdot g^{-1}$
K_2	-18,641	$g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$

Fonte: A autoria própria

Sendo que Q_{eq} é referente a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio e K_2 é a constante de velocidade da reação química.

5.7 MODELOS DE EQUILÍBRIO

Utilizando os dados da tabela 08, teste de equilíbrio, aplicou-se os modelos de equilíbrio descritos no referencial, Langmuir e Freundlich, que, determinam por meio da sua aplicação a capacidade máxima de adsorção do adsorvente e se o processo é favorável ou não. Assim como nos modelos cinéticos, para verificar a validade dos modelos a linearidade dos gráficos devem ser chegadas e os mesmos são apresentados nas figuras 11 e 12, para os modelos de Langmuir e Freundlich respectivamente.

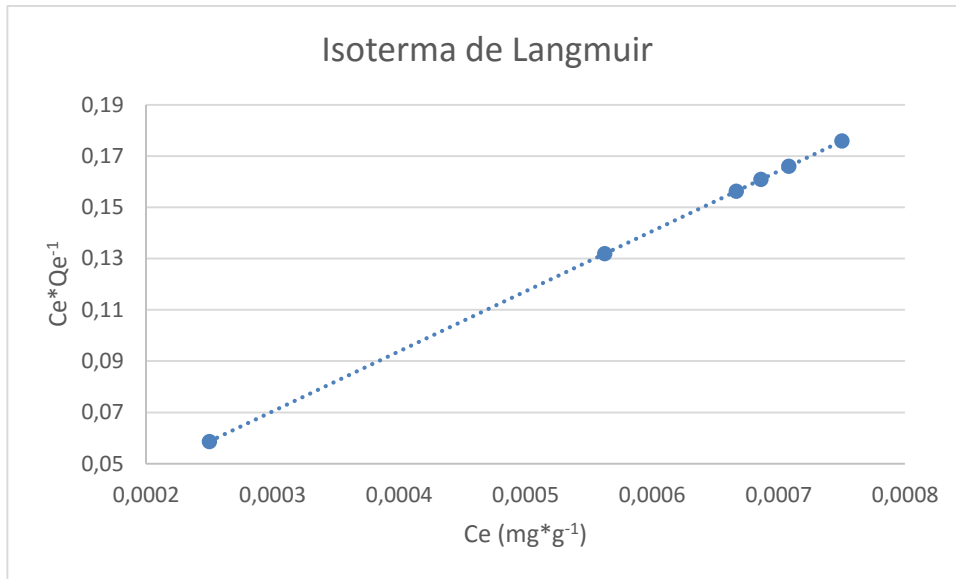


Figura 11- Modelo de equilíbrio de Langmuir
Fonte: Autoria própria

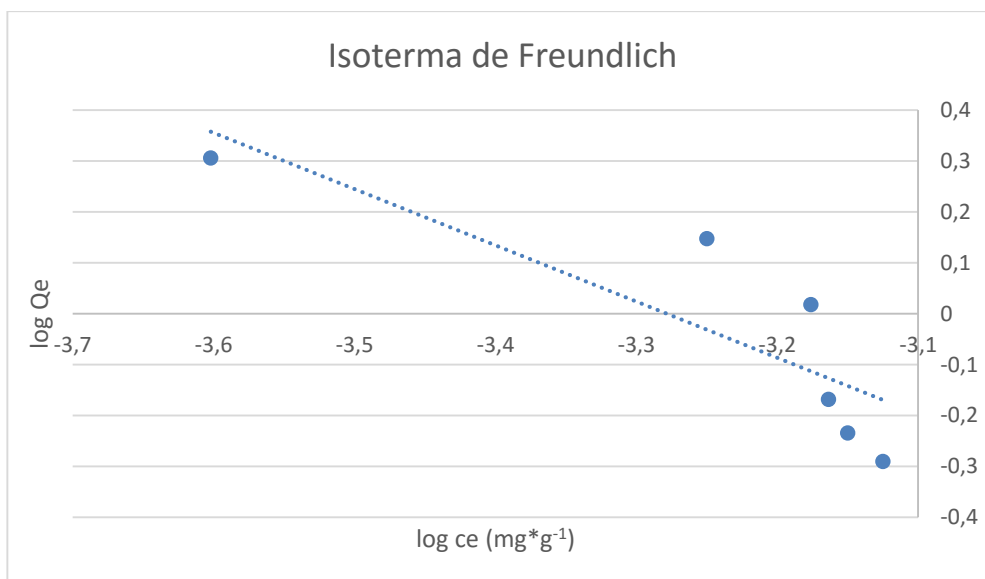


Figura 12- Modelo de equilíbrio de Freundlich
Fonte: Autoria própria

A tabela 11, apresenta as equações da reta de ambos os modelos e o coeficiente de regressão linear (R^2), utilizado na determinação de qual melhor se adequa ao processo.

Tabela 11- Dados modelos de equilíbrio

Modelo	Equação da Reta	R^2
Langmuir	$Y = 234,470X$	1,000
Freundlich	$Y = -1,104X - 3,169$	0,721

Fonte: Autoria própria

Os modelos de equilíbrio revelaram que a equação de Langmuir, foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais, tendo um R^2 igual a 1, isso é, completamente linear, dessa maneira pode se afirmar que houve a formação de uma monocamada que recobriu toda a superfície do adsorvente, a adsorção foi do tipo monomolecular, com superfície energeticamente homogênea e não existiu interação entre as partículas adsorvidas.

Identificado o modelo de equilíbrio que mais se adequa ao processo, utilizou-se a equação da reta para determinar as constantes Q_{max} e K_l . E a partir da determinação desses parâmetros, calculou-se o fator adimensional de separação (R_l), pela equação 04 apresentada no item 3.9.1, para determinar-se se o processo é favorável ou não.

Tabela 12- Constantes do modelo de Langmuir

Constante	Valor	Unidade
Q_{max}	$4,264 \cdot 10^{-3}$	$mg \cdot g^{-1}$
K_l	0	$L \cdot mg^{-1}$
R_l	$2,291 \cdot 10^{-3}$	Adimensional

Fonte: Autoria própria

Sendo que Q_{max} é referente a quantidade máxima de soluto adsorvido e K_l é a constante de Langmuir. Como $0 < R_l < 1$, o processo é favorável a adsorção (FONTANA, 2016).

6- CONCLUSÃO

No presente trabalho, estudou-se o processo de adsorção da cafeína utilizando como adsorvente a argila bentonita. Pode-se concluir que, a argila bentonita é eficiente na remoção da cafeína. O tratamento térmico aplicado na argila bentonita resultou em um aumento nos índices de remoção, porém à altas temperaturas (700 e 900 °C) o tratamento não demonstrou uma maior eficiência, sendo os melhores resultados apresentados na calcinação em 500 °C.

A otimização dos parâmetros indicou que as melhores condições estudadas para o processo são as seguintes: pH de 1,75, massa de adsorvente de 0,02 g e calcinado a 500 °C, tempo de contato entre os componentes de 24 h e com temperatura do de 30 °C, removendo em média 99% da cafeína presente em solução.

Dados relacionados ao tempo de contato e melhor temperatura foram obtidos pelos testes cinéticos, que teve como modelo o pseudo-segunda ordem, apresentando um coeficiente de regressão linear bastante alto, 0,989, isso indica que o processo de adsorção é do tipo químico.

A aplicação dos modelos de equilíbrio trouxe as informações referentes a massa de adsorvente e a quantidade máxima adsorvida pelo mesmo no equilíbrio, o modelo que melhor se adequou ao processo foi o de Langmuir, com um coeficiente linear igual a 1, com RI entre 0 e 1, indicando que o processo é favorável a adsorção.

REFERÊNCIAS

BUTT, M. S.; SULTAN, M. T. Coffee and its Consumption: Benefits and Risks. **Critical Review Food Science**, Publicação Online, v. 51, n.4, p. 363-373, 2011. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com>> Acesso em 13 set. 2017.

CANELA, M. C. et al. **Cafeína em águas de abastecimento público no Brasil**. São Carlos: Editora Cubo, 2014. 95 p. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=62433&opt=1>>. Acesso em: 10 set. 2017.

FERNANDES, A. N. et al. Removal of the hormones 17β -estradiol and 17α -ethinylestradiol from aqueous solutions employing a decomposed peat as adsorbent material. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 9, p. 1526-1533, set. 2011. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422011000900009&lng=pt&nrm=iso>. Acesso em: 16 set. 2017.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: Ltc- Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 2009.

FONTANA, K. B. et al. Biossorção de pb(ii) por casca de urucum (bixa orellana) em soluções aquosas: estudo cinético, equilíbrio e termodinâmico. **Quim. Nova**, São Paulo, Vol. XY, n. 00, p. 1-7, jun. 2016.

GLITZ, J. et al. Cinética e Equilíbrio da Sorção de Corante Direto Preto Krom KJR em Carvão Ativado de Ossos. In: ENCONTRO PARANAENSE DE ENGENHARIA E CIÊNCIA, 3., 2013, Toledo. **Anais...** Toledo: III EPEC, 2013. p. 39 - 44. Disponível em: <<http://www.unioeste.br/eq/iiiiepec/artigos/Trab07-Glitz Jr et al.pdf>>. Acesso em: 10 set. 2017.

GONÇALVES, G. L. et al. **Preparation and characterization of nickel based catalysts on silica, alumina and titania obtained by sol-gel method**, Journal of Non-Crystalline Solids 352 (2006) 3697–3704.

LEÓN, A. B. T. de. **Modificação estrutural de Bentonitas Nacionais: Caracterização e estudos de adsorção**. 2002. 129 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Minas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/3002/000330277.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 11 set. 2017.

LEON, A.T.; NUNES, D.G.; RUBIO, J.R. Remoção de íons de metais pesados com bentonitas modificadas. In: SOUTHERN HEMISPHERE MEETING ON MINERAL TECHNOLOGY, 4., ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 2001, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro, VI SHMMT / XVIII ENTMME, 2001. p. 464-470. Disponível em: <http://searchentmme.yang.art.br/download/2001/tratamento_de_efluentes_l%C3%ADquidos/1179%20%20Alexis%20Tejedor%20De%20Leon_Denise%20Goulart%20Nunes_Jorge%20Rubio%20%20REMO%C3%87%C3%83O%20DE%20%20C3%8DONS%20DE%20METAIS%20PESADOS%20COM%20BENTONITAS%20MODIFICADAS.pdf>. Acesso em: 10 set. 2017.

MARTINI, E. et al. REVISAO DE LITERATURA SOBRE A PRESENÇA DE ETINILESTRADIOL E CAFEÍNA NA ÁGUA POTÁVEL E SEUS EFEITOS SOBRE O ORGANISMO HUMANO. **Novos Saberes**, Jaraguá do Sul, v. 2, n. 1, p.58-69, out. 2015. Disponível em: <<http://app.catolicasc.org.br/ojs/index.php/NovosSaberes/article/view/22/26>>. Acesso em: 10 set. 2017.

MARTINS, C. de C. et al. Marcadores orgânicos de contaminação por esgotos sanitários em sedimentos superficiais da baía de Santos, São Paulo. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 31, n. 5, p. 1008-1014, 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422008000500012&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 16 set. 2017.

MEZZARI, I. A. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. 2002. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/xmlui/bitstream/handle/123456789/83191/184683.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 12 set. 2017.

MOREIRA, D. M. **Cafeína**. Disponível em: <<http://www.infoescola.com/drogas/cafeina/>>. Acesso em: 10 set. 2017.

OLIVEIRA, L. B. et al. **Avaliação da adsorção do íon as(v) em solução sobre alumina ativada, rejeitos de caulim e seus produtos alumina ativada, rejeitos de caulim e seus produtos de transforma de transformação**, 2005. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/media/Painel05.pdf>>. Acesso em: 11 set. 2017.

ROCHA, O. R. S. et al. **Avaliação do processo adsorativo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R**. Química Nova, São Paulo, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v35n7/v35n7a16.pdf>>. Acesso em: 2 set. 2017.

SCHONS, E. **Fenômenos Interfaciais: Adsorção, isoterma e filmes monomoleculares**. Disponível em: <https://cetm_engminas.catalao.ufg.br/up/596/o/fen_int_5.pdf>. Acesso em: 12 set. 2017.

SILVA A. R. V.; FERREIRA H. C. **Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais**. Disponível em: <<http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/viewFile/77/91>>. Acesso em: 01 out. 2017.

SRISUPHAN W.; BRACKEN M. B. Caffeine consumption during pregnancy and association with late spontaneous abortion. **American Journal Obstetrics and Gynecology**, Publicação Online, v.154, n.1 p. 14-20, 1986. Disponível em: <<http://www.ajog.org>> Acesso em 14 set. 2016.

TITO, G. A. et al. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE COBRE POR BENTONITA. **Caatinga**, Mossoró, v. 21, n. 3, p.16-31, set. 2001. Disponível em: <<http://200.137.6.4/revistas/index.php/sistema/article/viewFile/508/393>>. Acesso em: 10 set. 2017.